



Thème de recherche n°7 : Efficacité des filières de traitement
des eaux urbaines

Action 7.4 : Efficacité épuratoire des stations de dépollution des eaux
pluviales

**ELIMINATION DES ALKYLPHENOLS ET DU BISPHENOL A
VEHICULES PAR LES EAUX PLUVIALES
PAR FILTRE PLANTE DE ROSEAUX**

AVANT PROPOS

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet OPUR, notamment dans le cadre de l'action 7.4 dédiée à l'efficacité épuratoire des stations de dépollution des eaux pluviales. Elle s'intéresse au filtre planté de roseaux à écoulement vertical (FPRv) du Syndicat mixte de la vallée de l'Orge Aval (SIVOA), localisé sur les communes de Leuville-sur-Orge et Saint Germain les Arpajon, dans l'Essonne (91).

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Centre d'études et d'expertises sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement (CEREMA) et le SIVOA. Ce filtre a fait l'objet du projet de recherche ADEPTE (Aide au dimensionnement pour la gestion des eaux pluviales par traitement extensif) retenu dans le cadre de l'appel à projet de la Stratégie Nationale pour la Biodiversité « projets innovants dans le domaine de l'ingénierie écologique ».

Dans le cadre de cette étude, il s'agissait plus particulièrement d'étudier l'élimination du bisphénol A et des alkylphénols pour un nombre restreint d'évènements pluvieux.

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS.....	2
TABLE DES MATIERES.....	3
LISTE DES FIGURES.....	4
LISTE DES TABLEAUX.....	4
LISTE DES ANNEXES	4
LISTE DES ABREVIATIONS	5
INTRODUCTION.....	6
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
GENERALITES SUR LES AP ET LE BPA.....	7
GENERALITES SUR LES FILTRES PLANTES DE ROSEAUX	8
MATERIELS ET METHODES	16
SITE D'ETUDE ET PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE.....	16
ANALYSE ALKYL PHENOLS ET BPA.....	19
RESULTATS ET DISCUSSIONS	22
CONCENTRATIONS EN AP ET BPA DES EAUX PLUVIALES ENTRANT DANS LE FPR.....	22
ABATTEMENTS DES AP ET BPA PAR FPR.....	23
CONTAMINATION DES BOUES DU DECANTEUR ET DU MASSIF FILTRANT DU FPR.....	23
CONCLUSIONS.....	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26
ANNEXES.....	28

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structures des alkylphénols (4-NP, 4-t-OP) et du BPA (<i>Cladière, 2012</i>).....	7
Figure 2 : Répartition des utilisations des polycarbonates en 2010 (http://www.bisphenol-a-europe.org)...7	7
Figure 3 : Filtre planté de roseaux à écoulement vertical (<i>SATESE 56, 2008</i>).....	9
Figure 4 : Filtre planté de roseaux à écoulement horizontal (<i>SATESE 56, 2008</i>).....	9
Figure 5 : Mécanismes d'élimination de la pollution carbonée (<i>Agence de l'Eau Sein Normandie, 2008</i>)..	11
Figure 6 : Processus de transformation de l'azote (<i>Agence de l'Eau Sein Normandie, 2008</i>).....	12
Figure 7 : Différentes voies d'élimination du phosphore (<i>Agence de l'Eau Sein Normandie, 2008</i>).....	12
Figure 8 : Ensemble des ouvrages du site d'étude (<i>SIVOA</i>).....	16
Figure 9 : Filtre planté de roseaux sur le site d'étude (<i>Leuville et St Germain les Arpajon</i>).....	16
Figure 10 : Prélèveur ISCO 3700 et débitmètre hauteur vitesse ISCO 4250	17
Figure 11 : Hydrogramme de l'évènement pluvieux du 20 juillet 2014 (<i>SIVOA</i>).....	18
Figure 12 : Teneurs (ng.g^{-1}) des boues ($n = 3$) et de massifs filtrants ($n = 3$) du FPR et teneurs moyennes obtenues sur 30 sols franciliens – BPA en haut, NP en bas	24

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comparaison entre filtre à écoulement vertical et filtre à écoulement horizontal (<i>CEMAGREF, 2007</i>).....	9
Tableau 2 : Performances épuratoires de FPRv et FPRh pour eaux usées	14
Tableau 3 : Performances épuratoires des polluants des RUTP par FPR	14
Tableau 4 : Performances du FPR pour traitement des eaux pluviales (<i>Eaux de ruissellement du filtre de Neydens, 74</i>)	15
Tableau 5 : Echantillonnage des évènements pluvieux sur FPR	18
Tableau 6 : Concentrations totales (ng/l) en AP et BPA des eaux pluviales entrant dans le FPR.....	22
Tableau 7 : Répartition dissous-particulaires des AP et BPA dans les eaux pluviales entrant dans le FPR – Pourcentage dissous indiqué.....	22
Tableau 8 : Elimination des AP et BPA des eaux pluviales par FPR – fraction totale.....	23
Tableau 9 : Elimination des AP et BPA des eaux pluviales par FPR – fraction dissoute	23

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Paramètres d'analyse des alkylphénols et du BPA.....	28
Annexe 2 : Etalons internes d'injection et les composés correspondants	29
Annexe 3 : LQ instrumentales et LQ méthode pour les fractions dissoutes et particulaires	30
Annexe 4 : Domaine de capacité de différentes filières de traitements.....	31

LISTE DES ABREVIATIONS

- 4-NP** : Para-nonylphénol ramifié
- 4-NP1EC** : Para-acide nonylphénoxy acétique
- 4-NP1EO** : Para-nonylphénol monoéthoxylé
- 4-t-OP** : Para-tertiaire-octylphénol
- ADEPTE** : Aide au dimensionnement pour la gestion des eaux pluviales par traitement extensive
- AP** : Alkylphénols
- BPA** : Bisphénol A
- CEREMA** : Centre d'études et d'expertises sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement
- DBO₅** : Demande biologique en oxygène sur 5 jours
- DCM** : Dichlorométhane
- DCO** : Demande chimique en oxygène
- ESI** : Electronébulisation (Electrospray ionisation)
- FPR** : Filtre planté de roseaux
- FPRh** : Filtre planté de roseaux à écoulement horizontal
- FPRv** : Filtre planté de roseaux à écoulement vertical
- LEESU** : Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains
- LQ** : Limite de quantification
- MeOH** : Méthanol
- MES** : Matières en suspension
- MRM** : Multiple reaction monitoring
- MS-MS** : Spectromètre de masse en tandem
- NH₄⁺** : Ion ammonium
- NH₄OH** : Hydroxyde d'ammonium
- nNP2EC** : Acide nonylphénoxy éthoxy acétique linéaire
- NP1EC** : Acide nonylphénoxy acétique
- NP1EO** : Nonylphénol monoéthoxylé
- NP2EO** : Nonylphénol diéthoxylé
- OP1EO** : Octylphénol monoéthoxylé
- OP2EO** : Octylphénol dinoéthoxylé
- SEGTEUP** : Systèmes Extensifs pour la Gestion et le Traitement des Eaux Urbaines de temps de Pluie
- SIAAP** : Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération Parisienne
- SIVOA** : Syndicat mixte de la vallée de l'Orge Aval
- SPE** : Extraction sur phase solide (solide phase extraction)
- STEP** : Station d'épuration des eaux usées
- UPLC-MS-MS** : Chromatographie liquide ultra performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem

INTRODUCTION

La nouvelle Directive Cadre Européenne sur l'eau (Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000) vise pour 2015 au « bon état biologique et chimique » des eaux souterraines et superficielles en Europe, et exige la réduction ou la suppression, d'ici 2020, des rejets de 33 substances classées comme dangereuses ou dangereuses prioritaires. Pour les microorganismes, d'autres textes (Directives concernant la gestion de la qualité des eaux de baignade, des eaux destinées à la consommation humaine et la réutilisation des eaux usées pour l'irrigation) impliquent une bonne gestion en amont des effluents produits et introduits dans le milieu récepteur. Ces objectifs sous-entendent que les efficacités épuratoires des différentes filières de traitement des eaux usées et des eaux pluviales soient parfaitement connues, quels que soient les contaminants considérés.

L'amélioration progressive des filières de traitement des eaux usées et des eaux pluviales au cours des dernières décennies a permis de diminuer l'impact des sources ponctuelles et diffuses de pollution sur les milieux récepteurs. Bien que certaines études aient été menées sur l'élimination de certaines substances prioritaires, émergentes et/ou des microorganismes, les données restent limitées à quelques filières type et se limitent essentiellement aux traitements primaires et secondaires. L'efficacité des traitements tertiaires vis-à-vis des polluants organiques et des pathogènes est encore peu connue, malgré l'intérêt croissant de la réutiliser les eaux résiduaires traitées pour l'irrigation, l'arrosage et certaines applications industrielles. Un constat similaire est observé dans le cas des stations de dépollution des eaux pluviales (SDEP) pour lesquelles les efficacités d'abattement ne sont pas connues.

Pour répondre à ces problématiques, le LEESU en partenariat avec ses différents partenaires opérationnels et académique s'intéresse aux différentes filières de traitements. En collaboration avec le Centre d'études et d'expertises sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement (CEREMA) et le Syndicat mixte de la vallée de l'Orge Aval (SIVOA), une étude a été initiée sur le filtre planté de roseaux à écoulement vertical (FPR_v) du SIVAO. Ce filtre fait actuellement l'objet du projet de recherche ADEPTE (Aide au dimensionnement pour la gestion des eaux pluviales par traitement extensif) retenu dans le cadre de l'appel à projet de la Stratégie Nationale pour la Biodiversité « projets innovants dans le domaine de l'ingénierie écologique ». Dans le cadre de cette étude, il s'agissait plus particulièrement d'étudier l'élimination du bisphénol A (BPA) et des alkylphénols (AP) pour un nombre restreint d'évènements pluvieux.

Cette étude a tenté de répondre aux interrogations suivantes :

- (1) Quelle efficacité d'élimination du filtre planté vis-à-vis des alkylphénols et du bisphénol A ?
- (2) Quels sont les processus en jeu ?

Pour répondre à ces questions, quatre évènements pluvieux ont été échantillonnés en amont et en aval du FPR, entre le 29 juin et le 20 juillet 2014. En plus de quatre évènements pluvieux, les différents échantillons de boues au niveau du décanteur, et de massifs filtrants du FPR ont été aussi prélevés, afin de caractériser l'influence de ces derniers sur l'abattement des alkylphénols et du BPA par FPR.

Ce présent rapport se structure autour de trois parties. Après une synthèse bibliographique sur les AP et le BPA et un état de l'art sur les FPR, le site d'étude et la méthodologie mise en place sont décrits. Les résultats sont présentés dans une troisième partie.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Généralités sur les AP et le BPA

Les alkylphénols tels que le para-nonylphénol (NP) et le para-tert-octylphénol (OP), sont des composés xénobiotiques synthétisés par réaction d'alkylation entre un alcane et un phénol. Ces alkylphénols sont ensuite majoritairement utilisés pour la fabrication d'alkylphénols polyéthoxylés (APnEO) par réaction d'éthoxylation avec un ou plusieurs oxydes d'éthylène qui vont former la chaîne éthoxylée. La longueur de cette chaîne (n), peut atteindre 50 unités éthoxylées.

Le 4,4'-dihydroxi-2,2'-diphénylpropane, plus communément connu sous le nom de bisphénol A (BPA), est issu de la synthèse entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone. C'est au début des années 1960 que les industriels ont commencé à utiliser largement le BPA dans la confection de plastiques et de résines en raison de ses propriétés d'antioxydant ou de durcissant.

Bien qu'il existe de nombreux alkylphénols (propylphénol, méthylphénol, éthylphénol, nonylphénol et octylphénol), seules deux familles, les plus utilisées industriellement, seront étudiées : d'une part les dérivés du para-nonylphénol (4-NP) et les nonylphénols éthoxylates (par exemple comme NP1EO, NP2EO, NP1EC) et d'autre part les dérivés du para-tert-octylphénol (4-t-OP) par exemple comme OP1EO et OP2EO. Contrairement au 4-NP, le 4-t-OP et le BPA ne font référence qu'à un unique composé.

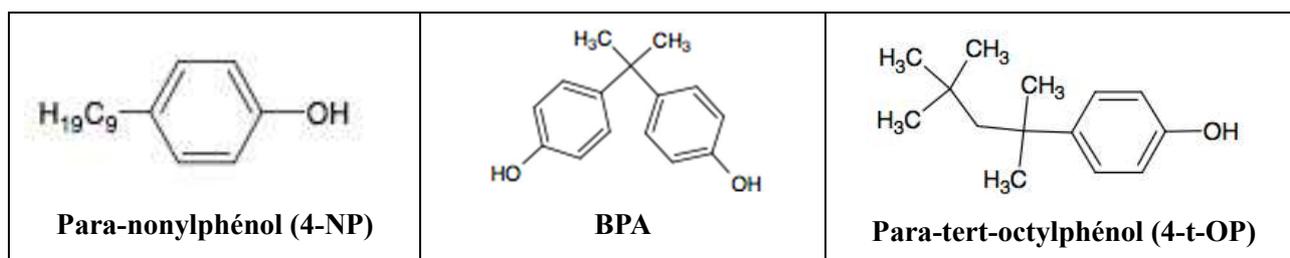


Figure 1 : Structures des alkylphénols (4-NP, 4-t-OP) et du BPA (Cladière, 2012)

Les alkylphénols et le BPA sont des molécules utilisées industriellement dans diverses applications. On retrouve les alkylphénols dans les détergents, l'industrie textile ou encore les ciments, alors que le BPA est utilisé dans la fabrication de plastiques polycarbonates ou de résines époxydes, tous deux utilisés dans plus d'une centaine d'applications urbaines.

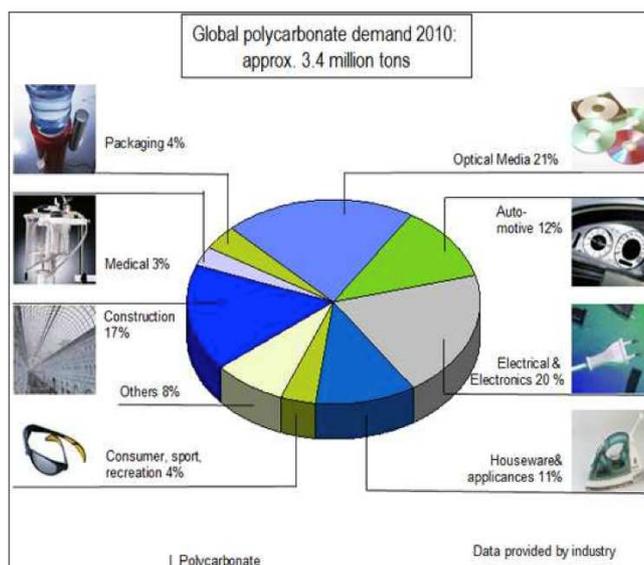


Figure 2 : Répartition des utilisations des polycarbonates en 2010 (<http://www.bisphenol-a-europe.org>)

Ces composés ont un impact fort sur les organismes aquatiques en raison de leur toxicité ou de leur potentiel œstrogénique. En effet, dans la liste de polluants prioritaires toxiques présentés dans l'eau, fixée par la première réglementation européenne (Journal officiel des communautés européennes n° 331, décision n° 2455/2001/CE de 2001a), le 4-NP et le 4-t-OP ont été classés comme substances prioritaires dangereuses,

dont la présence dans l'environnement aquatique est à «réduire au minimum ». Une interdiction d'emploi et de mise sur le marché à plus de 0,1% en masse de produits finis a été nommée par la (Journal officiel de l'Union européenne n° 178, directive 2003/53/CE de 2003a). Pour BPA, la majeure partie des réglementations européennes et françaises, visant à ce composé, ont été promulguées dans le domaine de la santé publique. En 2006, l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a édicté, suite à des études indépendantes sur la toxicité du BPA, une dose journalière admissible (DJA) de 0,05 mg.kg⁻¹ de poids corporel. Toutefois, leur forte biodégradabilité en milieu aérobie les rend peu persistants dans l'environnement (de l'ordre de la semaine). Seuls les sédiments anoxiques permettent un stockage à long terme des alkylphénols et du BPA.

Généralités sur les filtres plantés de roseaux

I.1.1 Définition

Le filtre planté de roseaux se classe parmi les filières de traitement biologique à cultures fixées sur supports fins (gravier, sable), rapportés et alimentés à l'air libre. Il correspond à un traitement extensif d'épuration récente basée sur l'optimisation de processus naturels (phyto-épuration) qui permet d'éliminer des Matières en Suspensions (MES) par une filtration mécanique, et des polluants organiques par une dégradation aérobie biologique via des bactéries fixées sur les matériaux granulaires. Ce procédé est particulièrement intéressant pour les petites unités de traitement, de capacité comprise entre 50 et 1000 équivalent habitant (EH) (Annexe 4), voire 2000 EH (SATESE 56, 2008). Par contre, au-delà de 2000 EH, l'installation de FPR n'est plus vraiment rentable car trop complexe du fait du volume important à traiter. On distingue deux types de filtres plantés de roseaux : filtres à écoulement horizontal et filtres à écoulement vertical.

- **Filtres à écoulement vertical (FPRv)**

Les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical (FPRv) permettent d'infiltrer des **eaux brutes** dans un milieu granulaire insaturé sur lequel est fixée la biomasse épuratrice. Ils sont étanches, constitués souvent de deux étages en série, eux-mêmes comportés de trois lits en parallèle au 1^{er} étage et deux au 2^{ème} étage, fonctionnant en alternance. L'objectif de cette alternance est d'éviter au maximum de colmater le filtre par une minéralisation de la matière organique accumulée, pendant la phase de repos. Le temps de repos nécessaire sur le 1^{er} étage est environ deux fois le temps de fonctionnement (donc 3 lits en parallèle), et pour le 2^{ème} étage ils sont quasiment égaux (donc 2 lits suffisent). La rotation s'effectue le plus souvent tous les 3-4 jours (Groupe Macrophytes et Traitement des Eaux, 2005). La constitution du 1^{er} étage filtrant est faite de différents types de graviers, légèrement plus aérés que du sable. Le second étage quant à lui est constitué de sable essentiellement pour une filtration plus fine. Les roseaux du même type sont plantés à la surface de chaque étage filtrant avec une densité de 4 plantes.m⁻² (Agence de l'eau Loire-Bretagne, 2008). Le temps de séjour hydraulique dans ces dispositifs est de l'ordre de quelques heures.

Les principaux mécanismes d'épuration s'appuient sur la combinaison de plusieurs processus en bonne condition aérobie qui se déroulent successivement sur les deux étages de traitement en série. Ces conditions aérobies sont obtenues par un système bâché, créant un phénomène de convection lors des déplacements de l'eau dans le massif filtrant, par diffusion gazeuse, depuis l'atmosphère lors des épisodes où le filtre est dénoyé, ainsi que les prises d'air réalisées grâce aux drains en fond de filtre. Au niveau du 1^{er} étage, les microorganismes assurent la dégradation de la pollution carbonée, et également un début de la nitrification. Ensuite, le 2^{ème} étage vient affiner alors la dégradation de la fraction carbonée de la matière organique dissoute, ainsi que termine la nitrification.

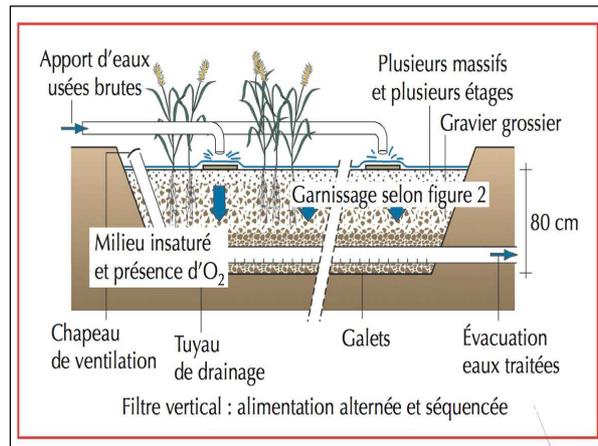


Figure 3 : Filtre planté de roseaux à écoulement vertical (SATESE 56, 2008)

Ils sont mis en œuvre dans le traitement des eaux usées domestiques ou fortement chargées en MES, certains effluents industriels et agricoles, ou pour la déshydratation des boues résiduaire.

- **Filtres à écoulement horizontal (FPRh)**

Les filtres horizontaux (Figure 4) permettent d’infiltrer des **eaux usées prétraitées** dans un milieu granulaire insaturé sur lequel est fixée la biomasse épuratoire. Ils comprennent plusieurs bassins remplis de manière homogène de sable, de gravier ou de sol, et dans lesquels ont été plantés des roseaux.

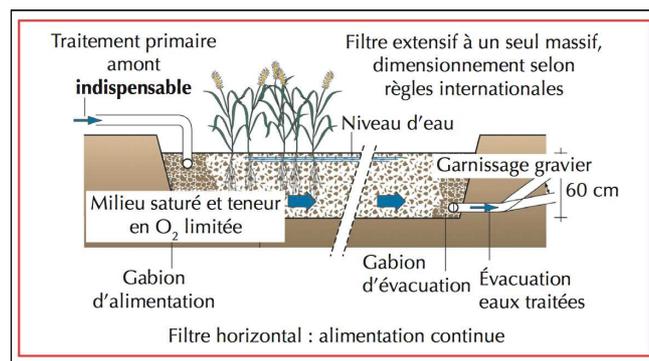


Figure 4 : Filtre planté de roseaux à écoulement horizontal (SATESE 56, 2008)

Grâce à un siphon réglable en sortie permettant de régler la hauteur d’eau dans le bassin, le massif filtrant peut être plus ou moins saturé. Des gabions de répartition en entrée et sortie de filtre permettent une distribution, ainsi qu’une récupération, à peu près homogène des eaux (Groupe Macrophytes et Traitement des Eaux, 2005).

Plus sensibles au colmatage que les FPRv, les filtres horizontaux sont nécessairement alimentés par des eaux préalablement débarrassées de leurs MES. Cela peut se faire soit par l’intermédiaire d’un décanteur-digesteur ou d’une fosse toutes eaux, soit par un premier étage de FPRv, placé en amont.

Tableau 1 : Comparaison entre filtre à écoulement vertical et filtre à écoulement horizontal (CEMAGREF, 2007)

	Eaux usées	Condition	Dégradation	Alternance	Alimentation	Dimensionnement	Hauteur	Dénivelé
FPRv	Brutes	Aérobie	Carbone + nitrification complète	Indispensable	Bâchées	2-2,5 m ² .hab ⁻¹		Utile
FPRh	Issues d'un FPRv	Anoxique	Carbone + nitrification partielle, dénitrification complète	Non	En continue	(1 ^{er} étage FPRv) + 2 m ² .hab ⁻¹ de FPRh	60 cm	Inutile

L’aération résulte uniquement des apports provenant des racines des plantes et la diffusion gazeuse dans la partie non saturée superficielle. Cet apport est donc plus faible que pour des filtres à écoulement vertical, et l’action des bactéries aérobies est ici réduite, contrairement à des bactéries anaérobies qui sont très

actives. Ces conditions sont favorables à la dénitrification, à condition qu'il y ait eu une première étape de nitrification. C'est pourquoi ces filtres sont souvent utilisés en aval des filtres à écoulement vertical, pour compléter cette étape de dénitrification, afin d'obtenir une bonne qualité épuratoire.

En plus, ces FPRh sont également plus sensibles aux températures froides et leur temps de rétention est normalement plus long que celui à vertical. Ils sont utilisés en traitement secondaire pour traiter des eaux peu concentrées de petites collectivités ayant obligatoirement subi une décantation préalable, en traitement tertiaire après un traitement biologique classique ou après des FPRv, et enfin, pour le traitement des eaux pluviales. Une synthèse comparant FPRv et FPRh est représentée Tableau 1.

1.1.2 Fonctionnement hydraulique

- **Filtres à écoulement vertical (FPRv)**

Les FPRv sont alimentés en surface des deux étages par un système bâché (alimentation non-continue). Ceci assure une infiltration homogène des eaux usées au travers des massifs filtrants. La décantation préalable n'est pas nécessaire. Cependant, avant traitement sur les filtres, les eaux usées brutes doivent subir une étape de dégrillage retenant les éléments grossiers supérieurs à 2 cm.

- *1^{er} étage*

Tout d'abord, l'effluent s'accumule dans un réservoir en amont, puis un dispositif automatique d'alimentation permet de déverser un important volume d'eaux usées brutes de façon séquentielle sur le filtre. Un système de distribution (drains) répartit uniformément l'effluent sur toute la surface du lit. Ce type d'alimentation permet une utilisation optimale du volume du filtre. La phase d'alimentation de cet étage dure de 3-4 jours.

La percolation des eaux usées brutes ayant subies un dégrillage grossier (prétraitement), se fait verticalement vers le bas à travers le massif filtrant de graviers fins. Cette première filtration permet une rétention physique des MES à la surface des filtres, d'où une accumulation de boues d'environ 15 mm.an⁻¹ (SATESE 56, 2008).

Les eaux usées ayant subies la filtration au 1^{er} étage, sont soumises ensuite à une phase de repos, deux fois plus longue que la phase d'alimentation. Après stockage, un ouvrage d'alimentation par bâchée permet de distribuer les eaux usées prétraitées sur le 1^{er} étage, sur toute la surface du 2^{ème} étage.

- *2^{ème} étage*

Disposés en série, les bassins qui constituent le 2^{ème} étage, accueillent des eaux usées ayant subies une première filtration dans le 1^{er} étage (moins chargées en MES). Les règles de conception, en termes d'alimentation, sont globalement semblables au 1^{er} étage. Ici, la durée de la phase d'alimentation et de la phase de repos est presque équivalente. Cependant, la faible concentration en MES dans les eaux usées et l'utilisation de sable permettent une vitesse d'infiltration plus importante.

- *Evacuation de l'eau*

La collecte des eaux traitées en fond de filtre est obtenue grâce à des drains (d = 100 mm minimum). Ces derniers sont raccordés à un drain principal à l'extrémité du filtre lequel collecte la totalité des eaux traitées. Il assure l'évacuation des effluents vers le regard d'alimentation des filtres du second étage ou le regard de sortie. Chaque drain est relié à une cheminée d'aération.

- *Evacuation des boues*

L'évacuation des boues du 1^{er} étage des filtres verticaux se fait à une périodicité d'environ une fois tous les 10-15 ans. Ces boues sont fortement minéralisées et ne sont donc pas fermentescibles comme celles d'autres procédés.

- **Filtre à écoulement horizontal (FPRh)**

- *Alimentation*

L'alimentation, en eau prétraitée se fait en continu et la circulation de l'eau est horizontale sous la surface du substrat. Un système de siphon en sortie permet de régler la hauteur d'eau dans le filtre. Des gabions de

répartition en entrée et en sortie assurent une distribution ainsi qu'une récupération des eaux assez homogènes.

○ *Evacuation des eaux*

On utilise le même type des drains que celui des FPRv, afin de collecter l'effluent traité dans le gabion d'évacuation, ou bien une tranchée drainante remplie des granulats grossiers sur toute la largeur du filtre.

I.1.3 Végétaux utilisés

Plusieurs espèces des plantes peuvent être utilisées mais les roseaux de type *Phragmites Australis* (roseaux communs, famille des macrophytes), par leur résistance aux conditions rencontrées (longues périodes submergées du filtre puis périodes sèches, fort taux de matière organique) et la rapide croissance du chevelu des racines et rhizomes, sont les plus souvent utilisés dans les climats tempérés. Ces roseaux présentent un système racinaire très développé et participent à l'épuration des eaux via les processus mécaniques (filtration) et biologiques (biodégradation). La plantation s'effectue à raison de 4 à 6 plants.m⁻² entre mai et août.

I.1.4 Processus impliqués

Trois processus fondamentaux du FPR permettent d'abattre les MES, ainsi que les polluants organiques :

- Filtration (processus physique)
- Biodégradation (processus biologique)
- Adsorption-Complexation (processus chimique)
- **Filtration superficielle**

Lorsque la répartition des eaux brutes est installée, les MES et une partie de la pollution organique (DCO particulaire) sont retenues en surface du filtre. L'accumulation de boues primaires est également constatée à ce niveau, ensuite elles sont minéralisées.

- **Biodégradation**

En traversant le massif filtrant qui est colonisé par des bactéries hétérotrophes et autotrophes une élimination des pollutions carbonées, azotées et phosphorées est observée. Au niveau du métabolisme, la respiration est le principal processus par lequel les microorganismes minéralisent la pollution organique.

○ *Carbone*

En présence d'oxygène, la minéralisation du carbone organique accumulé, est assurée par les bactéries hétérotrophes qui vont transformer ces polluants carbonés en CO₂ ; H₂O et biomasses (Figure 5) pour leur croissance. Cette élimination est complète et assez efficace pour les deux types du filtre planté de roseaux, quel que soit vertical ou horizontal en condition aérobie.

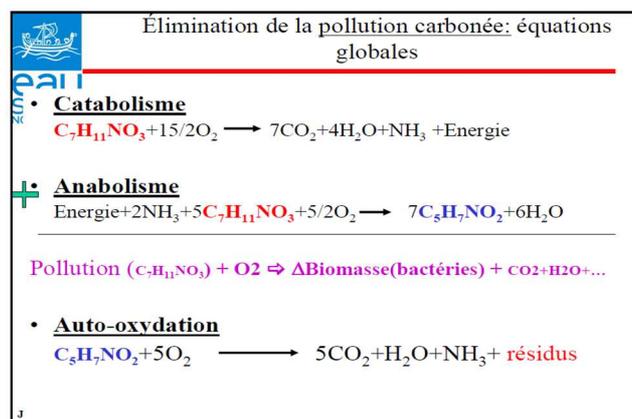


Figure 5 : Mécanismes d'élimination de la pollution carbonée (Agence de l'Eau Sein Normandie, 2008)

○ *Azote*

Ammonification

La première étape du traitement de l'azote est l'ammonification qui peut se produire en absence ou en présence d'oxygène. Dans cette étape, qui se fait en entrée de station, l'azote organique se minéralise sous forme d'ammoniaque (NH_4^+).

Nitrification

C'est l'étape ensuite de l'ammonification. Elle correspond à l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-).

Cette réaction n'est possible qu'en milieu aérobie et est effectuée par des bactéries nitrifiantes (bactéries autotrophes) se développant de façon naturelle dans les bassins. Grâce à un bon apport en oxygène, une bonne nitrification est effectuée dans le cas du filtre à écoulement vertical. Au contraire, le filtre à écoulement horizontal ne permet qu'une nitrification partielle.

Dénitrification

Pour compléter le traitement de l'azote, il faut ensuite réduire les nitrates en composés gazeux (NO , NO_2 , N_2) en milieu anaérobie grâce aux bactéries dé-nitrifiantes ne se développant qu'en absence d'oxygène.

Le filtre vertical n'est pas adapté pour la dénitrification du fait de leur aération importante. Pour que la dénitrification puisse se faire, il faut donc envoyer les eaux vers le filtre horizontal présentant les conditions requises (zone d'anoxie, présence de nitrates issus de la nitrification dans un étage à filtration vertical antérieur).

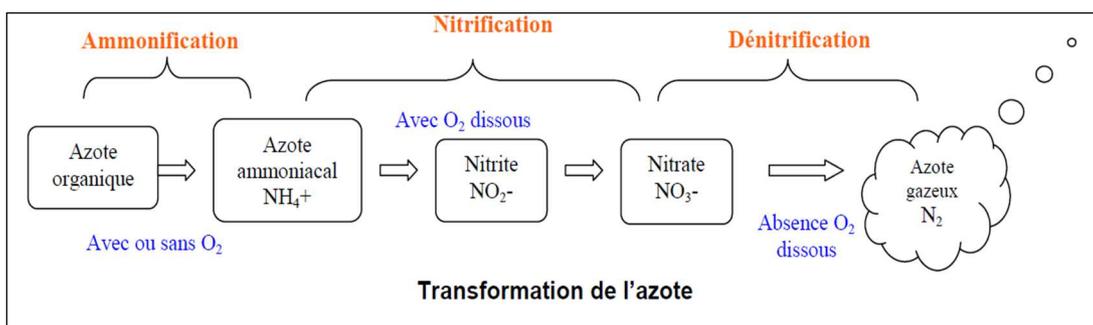


Figure 6 : Processus de transformation de l'azote (Agence de l'Eau Sein Normandie, 2008)

Assimilation

En plus, une partie de l'ammoniaque (NH_4^+) et du nitrate (NO_3^-) pourrait être absorbée par les racines des roseaux pour leurs besoins métaboliques via le processus de l'assimilation intervenant les bactéries hétérotrophes.

○ Phosphore

Dans les eaux usées, le phosphore est présent sous forme de polyphosphates, de phosphore organique et orthophosphates. Les deux premiers sont hydrolysés, par l'action des microorganismes présents dans le milieu en orthophosphates. Ensuite plusieurs voies peuvent être explorées pour traiter ce type de polluant (Figure 7).

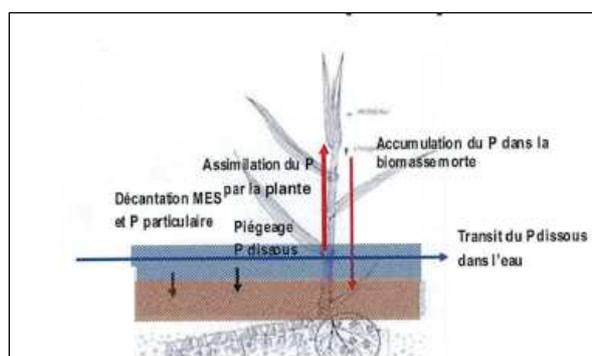


Figure 7 : Différentes voies d'élimination du phosphore (Agence de l'Eau Sein Normandie, 2008)

Assimilation par les plantes

Comme l'azote, le phosphore est assimilé par les roseaux pour leur croissance et leur reproduction. Il est prélevé par les racines et provient soit de la solution du sol soit de la phase solide du sol. Ce nutriment est stocké dans les différentes parties de la plante (rhizomes, tiges, feuilles, etc.) dont seule la partie aérienne peut être faucardée et, par conséquent, est importante pour l'exportation du phosphore. Cependant, cette voie d'élimination du phosphore est limitée puisque le phosphore retenu dans la partie souterraine sera remis en solution lors de la décomposition des rhizomes. De plus, la quantité de phosphore dans la partie aérienne varie au cours de la saison.

Suraccumulation sur la biomasse bactérienne

Ce processus nécessite une alternance de conditions anaérobies et aérobies. De même, l'exportation du phosphore par la biomasse bactérienne est très limitée étant donné qu'une part importante des apports en phosphore est éliminée lors de la décantation des boues dans le décanteur.

- **Adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface où les ions et molécules sont liés au solide sans devenir une partie intégrante de la structure. Deux types d'adsorption sont possibles : l'adsorption spécifique (liaison de type ionique ou covalente) et l'adsorption non spécifique (liaison de type électrostatique). La rétention est plus importante dans le cas de l'adsorption spécifique. En fait, une partie des polluants (phosphore et azote) sont « accrochés » sur la surface granulaire du massif filtrant et la surface des plantes qui ont une grande capacité de retenir ces polluants. Ensuite soit ils vont être servis pour les besoins des plantes, soient enlevés par un système du décanteur. Ce processus est rapide mais limité dans le temps. En plus il est limité lorsque les sites d'adsorption du support minéral sont saturés, et la désorption peut alors survenir.

- *Azote (adsorption spécifique)*

L'ammoniaque en solution peut être adsorbée lors d'un échange de cation avec la matière accumulée en surface des filtres. L'ammoniaque adsorbée est attachée sur des sites du substrat et peut dans le cas de période d'alimentation par bâchée (cas du FPRv), être oxydée en nitrate en présence d'oxygène.

- *Phosphore (adsorption spécifique)*

En fait, les orthophosphates vont être adsorbés aux oxydes de fer, d'aluminium et autres métaux, ainsi qu'à la calcite à la surface des graviers, pour former un complexe phosphato-métallique, par des actions d'échange de ligand. Ils sont stockés autour des graviers et mis à la disposition des plantes.

- **Évapotranspiration**

L'évapotranspiration (évaporation et consommation d'eau des plantes) entraîne des pertes d'eau dans les filtres réactifs. Un taux d'évapotranspiration moyen de l'eau annuel de $\approx 13\%$ de la charge hydraulique entrante, et de $\approx 31\%$ en période estivale, a été observé pour un filtre planté de roseaux végétalisé avec des *Phragmites australis* (Prigent et al, 2012). (Prigent et al, 2012) montrent que l'évapotranspiration générée par les végétaux est un phénomène bénéfique pour le traitement des polluants, et que le flux d'azote total rejeté dans le milieu naturel est considérablement réduit au printemps et en été (jusqu'à 39% de la charge hydraulique entrante), période où le risque d'eutrophisation des cours d'eau est le plus sensible.

Performances sur la matière organique (MO), les nutriments et les micropolluants

I.1.5 Eaux usées

- **Performances sur MO et nutriments**

Le Tableau 2 donne quelques performances épuratoires et les concentrations en sortie de FPR (des FPRh et FPRv pour quelques paramètres globaux (DBO₅ ; DCO ; MES) et les nutriments.

Pour les MES, DCO et DBO₅, les trois études disponibles dans la littérature pour les FPRv semblent relativement cohérentes et soulignent que les abattements fluctuent entre 90 et 98% pour les MES et entre 85 et 95% pour la DCO.

En terme des performances, les FPRh atteignent un bon niveau de dégradation pour les paramètres comme

DBO₅ et MES. Ces performances sont bonnes également avec les FPRv, mais des divergences nettes apparaissent pour l'azote. En fait, les FPRv assurent une faisable nitrification (45%) (Agence de l'Eau Rhin - Meuse, 2007), tandis que les FPRh permettent difficilement les 50% de nitrification (37%) (Molle et al., 2001) à cause d'un manque d'oxygène disponible.

Tableau 2 : Performances épuratoires de FPRv et FPRh pour eaux usées

Paramètres	FPRv				FPRh			
	Performances (Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 2007)		Performances (Bois et al., 2007)		Performances (Molle et al., 2001)		Performances (Molle et al., 2001)	
	Concentration (mg.L ⁻¹)	Rendement (%)	Concentration (mg.L ⁻¹)	Rendement (%)	Concentration (mg.L ⁻¹)	Rendement (%)	Concentration (mg.L ⁻¹)	Rendement (%)
DBO ₅	10	90	/	/	≤ 25	> 98	75-90	86
DCO	40	85	< 80	> 88	≤ 90	95	/	/
MES	10	90	< 20	> 93	≤ 30	> 98	80	86
NK (N organique + NH ₄ ⁺)	5	85	< 18	> 80	10 mg/l en général avec des pointes ne dépassant pas 20 (mg.L ⁻¹)		35	/
NGL	30	45	/	/	/	/	/	37
Pt	4	40	/	/	Abattement normalement faible (dépend de la capacité d'adsorption du substrat et de l'âge de l'installation)		30	27
Germes pathogènes (E. coli)	1 à 3 unités log		/	/	Elimination limitée : abattement de 1 à 2 log		/	/

• **Performances sur les alkylphénols et le BPA**

A ce jour et à notre connaissance, seule une étude est disponible sur l'élimination des alkylphénols par les FPR. Pour une application en traitement des eaux usées, un rendement > 70% a été observé pour les nonylphénols (NP, NP1EO, NP2EO) et les octylphénols (OP ; OP1EO) pour un FPR dans le cadre du programme AMPERES (Ruel et al., 2009). Le NP1EC apparait moins bien abattu et son rendement est inférieur de 30%. Aucune étude n'a été trouvée pour le BPA.

I.1.6 Rejets urbains de temps de pluie (RUTP)

Si les FPR ont été initialement mis en œuvre dans le but de traiter des eaux usées, il a été imaginé que les FPR puissent traiter les RUTP. Ces rejets sont constitués d'un mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales.

Les résultats de l'étude du projet Systèmes extensifs pour la gestion et le traitement des eaux urbaines de temps de pluie (SEGTEUP, 2013), présentés dans le Tableau 3 Erreur ! Source du renvoi introuvable., a montré qu'au niveau des performances sur RUTP, les MES, la matière organique (DCO) ou NH₄⁺ sont bien éliminés entre 60 et 95% via FPR. Pour les micropolluants, une bonne rétention des métaux et des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), a été observée. Les alkylphénols et le BPA n'ont pas été étudiés.

Tableau 3 : Performances épuratoires des polluants des RUTP par FPR

Paramètres	Référence	
	Concentration (mg.L ⁻¹)	Rendement (%)
MES	< 35	> 95
DCO	< 125	80
NH ₄ ⁺	/	40 – 60 ¹
Micropolluants	Bonne rétention des métaux, HAP.	

¹ Rendement obtenu en utilisant les sables gros et fins comme des matériaux filtrants (SEGTEUP, 2013)

I.1.7 Eaux pluviales

Une étude de l'efficacité des FPR pour le traitement des eaux pluviales (eaux de ruissellement) a été effectuée sur le filtre de Neydens (74), situé près de la frontière franco-suisse (Giroud et al, 2007). Cette étude souligne des bonnes performances de ces systèmes pour des eaux pluviales (Tableau 4) pour les MES, la DCO et certains métaux ou les hydrocarbures totaux. Aucune donnée n'a été trouvée pour les AP et le BPA.

Tableau 4 : Performances du FPR pour le traitement des eaux pluviales (filtre de Neydens, 74)

Paramètres	Rendement (%)
MES	95
DCO	69
Zinc	78
Plomb	81
Cadmium	21
Hydrocarbures totaux	82

MATERIELS ET METHODES

Site d'étude et procédure d'échantillonnage

I.1.1 Site d'étude

Le FPRv étudié est dédié à la dépollution des eaux pluviales d'un réseau séparatif. Le bassin versant d'alimentation est un bassin versant périurbain, de surface active de 24 ha. Ce FPRv est également équipé d'un bassin de rétention, d'un répartiteur des eaux, etc. (Figure 8). D'une surface de 2500 m², le filtre permet une filtration fine des effluents avec un temps de rétention de 4 à 5 heures, à travers un lit de sable d'une épaisseur de 80 cm. Ce filtre est planté de 10 000 plants de roseaux du type commun (4 roseaux.m⁻²). La Figure 8 permet de visualiser une synthèse de la fonction hydraulique et des matériaux sur l'ensemble des ouvrages.

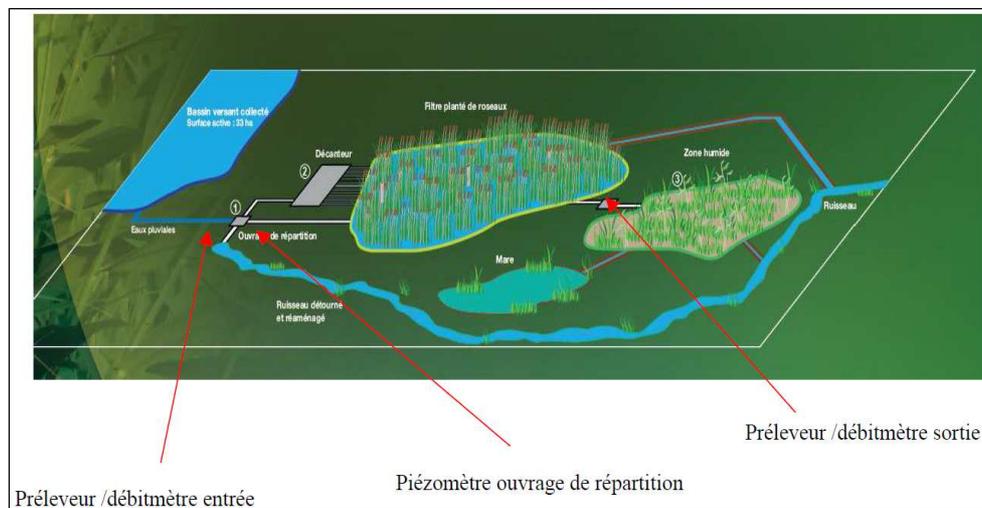


Figure 8 : Ensemble des ouvrages du site d'étude (SIVOA)



Figure 9 : Filtre planté de roseaux sur le site d'étude (Leuville et St Germain les Arpajon)

En effet, un collecteur d'alimentation de diamètre 1000 mm, récolte les eaux pluviales. Ensuite, un ouvrage de répartition permet grâce à un vortex (régulateur de débit) de dévier les eaux vers le décanteur (1^{er} déversoir de l'ouvrage de répartition) tout en maintenant un débit de fuite vers un ruisseau de temps sec. Ce dernier connecté à la boëlle de Leuville permet un rejet des effluents de temps sec (nappe phréatique) sans passer par FPR. Dans le cas des pluies très fortes, cet ouvrage de répartition permet de déverser une partie des effluents directement vers le filtre planté (2^{ème} déversoir de l'ouvrage de répartition). Après la décantation, le filtre planté est alimenté via un système de canalisation en surface assurant une distribution des effluents sur la surface du FPR. Après filtration, via un système de collecteur qui s'est constitué par les trois petits collecteurs de différentes profondeurs (40, 60 et 80 m) et un collecteur central permet de ramener une partie des eaux traitées vers la sortie principale du filtre planté, afin de la prélever pour servir des

analyser. Les eaux traitées par FPR sont rejetées dans une zone humide, puis restituées au ru Gaillot, et la Boëlle de Leuville. En cas de fortes pluies, un by-pass des eaux en surface du filtre est possible.

I.1.2 Instrumentation du site

- **Mesure de débit amont et aval**

Un capteur hauteur-vitesse type Doppler a été installé dans la canalisation ($d = 1000$ m) et relié à un débitmètre ISCO 4250 (Figure 10). Une sonde piézométrique a également été installée au niveau de l'ouvrage de répartition, cette sonde permet par une mesure de niveau et une règle de calcul de débits pour les déversoirs, d'évaluer la différence de volume transitant entre le collecteur d'alimentation et l'ouvrage de répartition. Cette différence correspond au volume envoyé directement dans le ruisseau de temps sec sans traitement.

Un capteur hauteur-vitesse type Doppler a été installé dans la canalisation ($d = 300$ m) à l'exutoire du bassin et relié à un débitmètre ISCO 4250. Cette instrumentation a été adoptée du fait de la mise en charge de la canalisation lors de la vidange du bassin.

- **Préleveur et programmation**

Un préleveur automatique réfrigéré, alimenté sur batteries ISCO 3700 (24 flacons en verre d'un litre), a été positionné et relié à la centrale d'acquisition solophème du premier déversoir. Les prélèvements sont asservis au débit avec une fréquence de prélèvement fixée à 40 m^3 . Ce préleveur a été programmé pour assurer 100 prélèvements, soit un évènement pluvieux représentant 4000 m^3 .

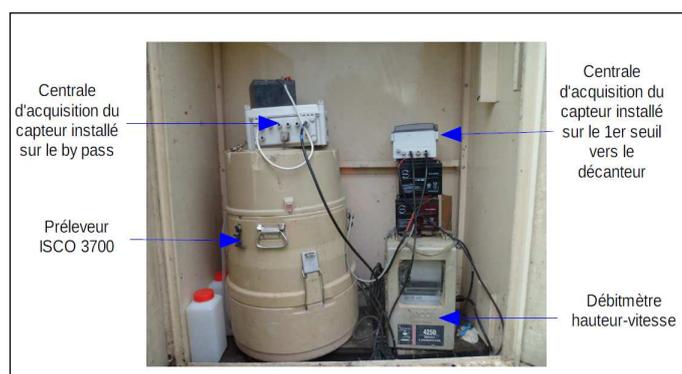


Figure 10 : Préleveur ISCO 3700 et débitmètre hauteur vitesse ISCO 4250

Comme au point amont, un préleveur ISCO 3700 (24 flacons en verre d'un litre) a été positionné et relié au débitmètre ISCO 4250. La base de programmation est identique.

Les préleveurs sont asservis à des débitmètres de hauteur vitesse ISCO 4250, afin de reconstituer des échantillons moyens représentatifs sur la base des débits écoulés au cours d'un évènement pluvieux. Un volume d'environ 10 L a été prélevé tous les 40 m^3 , et une aliquote de ce volume collecté d'environ 500 mL était disponible pour l'analyse des alkylphénols et du BPA.

En outre, deux pluviomètres à augets 2/10 mm ont été positionnés à environ 500 m du bassin étudié et sont reliés à des centrales d'acquisition de données. Ils nous permettent de savoir l'intensité des évènements pluvieux étudiés, afin de donner une idée globale sur le temps de vidange du bassin, soit :

- Pluviométrie $< 10 \text{ mm} \Rightarrow 7$ heures de vidange
- Pluviométrie de $20 \text{ mm} \Rightarrow 24$ heures de vidange
- Pluviométrie $> 20 \text{ mm} \Rightarrow 28$ heures de vidange (SIVOA, 2013)

I.1.3 Evènements pluvieux étudiés et autres échantillonnages

Quatre évènements pluvieux ont été échantillonnés entre le 29 juin et le 20 juillet 2014. Pour l'évènement du 29/06, et suite à la forte hauteur de précipitation, deux séries de prélèvements ont été effectués (29/06a et 29/b). Ces évènements correspondent plutôt à des fortes pluies (5-13 mm) avec des intensités modérées à fortes ($5-15,4 \text{ mm.h}^{-1}$). Les caractéristiques (base de débits (m^3), intensité de pluie (mm), volume total

d'entrée et de sortie du FPR, volume prélevé, etc.) de chaque évènement pluvieux échantillonnés sont récapitulés Tableau 5.

Tableau 5 : Echantillonnage des évènements pluvieux sur FPR

Date	Niveau prélevé	Base de débits (m ³)	Intensité de pluies (mm)	Volume total (m ³)
29/06/2014	Amont	30	13,0	1700
	Aval	20		1500
06/07/2014	Amont	40	5,0	510
	Aval			220
09/07/2014	Amont	40	15,4	2000
	Aval			2700
20/07/2014	Amont	40	11,6	1900
	Aval			1400

Les débits observés lors de l'évènement pluvieux du 20 juillet 2014 sont illustrés en exemple Figure 11. Cet évènement est caractérisé par le volume d'entrée de 1900 m³, et de sortie de 1400 m³, avec une pluie de 11,6 mm. La différence de volume est liée au volume d'eau stocké dans le FPR, avec une lame d'eau qui est d'environ 30 cm.

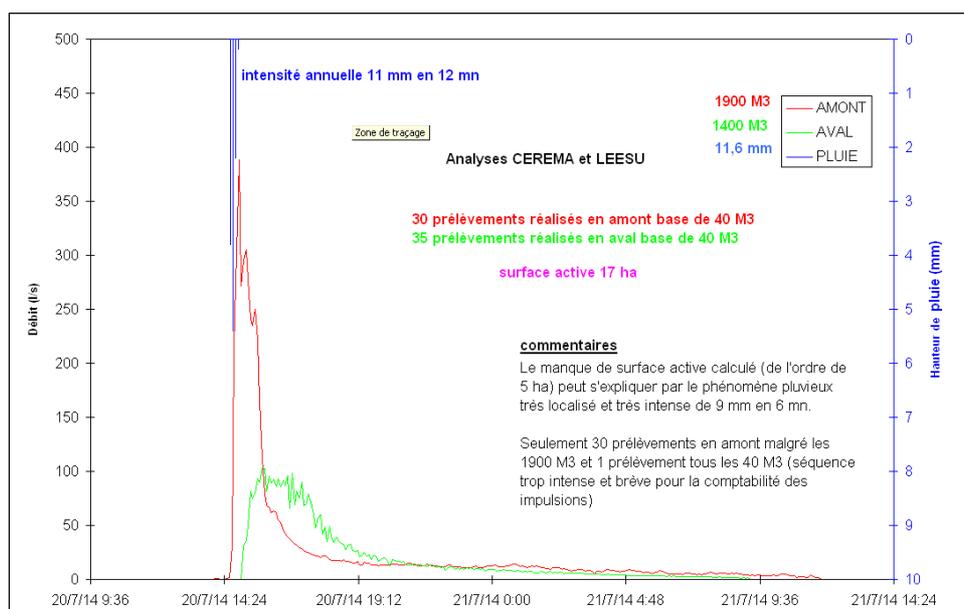


Figure 11 : Hydrogrammes de l'évènement pluvieux du 20 juillet 2014

En plus de quatre évènements pluvieux, les différents points de boues du décanteur, et de massifs filtrants du FPR ont été aussi prélevés afin de caractériser l'influence de ces derniers sur l'abattement des alkyphénols et du BPA par FPR. Les massifs filtrants ont été prélevés sur l'horizon superficiel (0-5 cm).

Analyse Alkyl phénols et BPA

Le protocole analytique utilisé au cours de ce travail et décrit dans ce manuscrit se base sur les développements déjà effectués au cours de la thèse de Cladière (2012). Il a déjà été développé et validé.

II.2.1 Traitements des échantillons

- **Prétraitement**

Avant leur extraction respective, les échantillons liquides (eaux usées, eaux pluviales et retombées atmosphériques totales) et solides (boues, massifs filtrants) ont été prétraités au laboratoire.

Les alkylphénols et le bisphénol A sont présents dans l'environnement à l'état des traces (quelque ng.L^{-1}), ainsi leur analyse nécessite des précautions. Avant d'être utilisée en laboratoire, la verrerie est lavée au TFD-4 (détergent sans alkylphénols) durant une nuit, puis rincée à l'eau du robinet et à l'eau osmosée (Milli-RO, Millipore). Enfin la verrerie est grillée au four à 500°C durant 2 heures (Thermicon P, Heraeus Instrument) pour éliminer d'éventuels résidus organiques.

Les échantillons liquides (500 mL) ont été filtrés par passages successifs à travers des filtres en microfibre de verre (GF/F, Whatman®) préalablement grillés de porosité $0,7 \mu\text{m}$, afin de séparer les phases dissoutes et particulaires.

Pour la phase dissoute, une aliquote de 500 mL a été sous-échantillonnée pour extraction. Cette aliquote a été dopée avec $50 \mu\text{L}$ d'une solution d'étalons d'extraction deutérés (BPA-d6, NP1EO-d2 et 4-t-OP-d17). Après dopage, l'aliquote est stockée une nuit en chambre froide (4°C).

Les filtres sont congelés puis lyophilisés durant 48 heures. Après lyophilisation, les filtres ont été stockés en dessiccateur à l'abri de la lumière jusqu'à leur extraction.

Les échantillons solides (boues, massifs filtrants) ont été homogénéisés au laboratoire avant leur congélation et leur lyophilisation. Les échantillons ont également été conservés au sec et à l'abri de la lumière avant leur extraction.

- **Extraction de la phase dissoute**

Les aliquotes des échantillons liquides ont été extraites par Solid Phase Extraction (SPE) sur des cartouches OASIS HLB® (Waters) de 200 mg et 6 mL, à l'aide d'un appareil automatique Autotrace SPE (Caliper Life Science).

Dans un premier temps, les cartouches OASIS HLB® (200 mg/ 6 mL) sont conditionnées avec 10 mL de méthanol (MeOH) et 10 mL d'eau ultrapure (Elga). Après conditionnement, les aliquotes de 500 mL sont passées à travers la cartouche à une vitesse de 5 mL.min^{-1} . Les alkylphénols et le BPA sont retenus sur la phase solide des cartouches OASIS HLB® (mélange de copolymères) par interaction hydrophobe. Les cartouches sont ensuite rincées avec 2 mL d'eau ultrapure puis séchées sous flux d'azote durant 30 minutes. Une fois sèches, les cartouches sont éluées avec 12 mL d'un mélange de méthanol (MeOH)/ dichlorométhane (DCM)/ acétate d'éthyle (Etace) (40/ 40/ 20 ; v/ v/ v).

- **Extraction de la phase particulaire par micro-onde**

Après lyophilisation, la totalité des filtres d'un échantillon liquide ou 400 mg de massif filtrant ou 250 mg de boue sont introduits dans des bombes en Téflon-PFA avec 20 mL d'un mélange de solvants MeOH/ DCM 60/ 40 (v/ v) et $50 \mu\text{L}$ de solution d'étalons d'extraction deutérés (BPA-d6, NP1EO-d2, 4-t-OP-d17). Les échantillons sont extraits par micro-onde Multiwave 3000 (Anton Paar) à 100°C et 7 bars de pression, au cours d'un cycle de 30 minutes (15 minutes à 100°C et 15 minutes de refroidissement). Les extraits sont, ensuite, filtrés et les bombes sont rincées plusieurs fois avec le DCM, rassemblés avec l'extrait. Enfin, les échantillons sont évaporés jusqu'à quelques mL à l'aide d'un évaporateur rotatif couplé à une pompe à membrane (système Buchi) en vue de leur purification.

- **Purification**

Après extraction, les extraits sont évaporés à sec sous flux d'azote puis repris dans $500 \mu\text{L}$ de mélange MeOH/ H_2O 50/ 50 (v/ v) pour purification. La purification est effectuée sur les cartouches SPE OASIS®

HLB (200 mg/ 6 mL, Waters). Dans un premier temps, les cartouches sont conditionnées avec 3 mL de MeOH et 3 mL de mélange MeOH/ H₂O 20/ 80 (v/ v) avant dépôt de l'échantillon sur le haut des cartouches. Les cartouches sont, ensuite, rincées avec 3 mL d'eau ultrapure puis séchées durant 30 minutes. Enfin, ces dernières sont éluées avec 9 mL d'un mélange de solvants MeOH/ DCM/ EtAce 40/ 40/ 20 (v/ v/ v).

Comme pour la phase dissoute, la solution d'étalons d'extraction deutérés permet de tracer le bon déroulement de l'extraction et de la purification des échantillons particuliers.

II.2.2 Analyse des alkylphénols et du BPA

L'analyse des BPA, 4-NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC, 4-t-OP, OP1EO et OP2EO a été réalisée par Chromatographie Liquide Ultra Performance (ACQUITY UPLC, Waters) couplée à un spectromètre de masse en tandem (MS-MS) (ACQUITY TQD, Waters).

- **Paramètres chromatographiques pour l'analyse des alkylphénols et du BPA**

L'UPLC est équipée d'une colonne ACQUITY UPLC/ BEH C18 (100 mm × 2,7 mm, 1,7 μm) chauffée à 40°C. La phase mobile utilisée se compose d'eau Ultrapure (Elga) contenant 4,5 mmol.L⁻¹ de NH₄OH (A) et de MeOH (qualité LC-MS) contenant également 4,5 mmol.L⁻¹ de NH₄OH (B). Avant injection de l'échantillon, l'équilibre de la chaîne chromatographique s'effectue à un débit de 0,4 mL.min⁻¹ avec 50% de A et 50% de B et une pression en tête de colonne de l'ordre de 11 000 psi (≈ 758 bars). Les temps de rétention des composés étudiés sont indiqués dans l'Annexe 1.

- **Paramètres spectrométriques d'analyse des alkylphénols et du BPA**

Les échantillons sont analysés par un spectromètre de masse (ACQUITY TQD, Water) qui se compose d'une interface d'ionisation, d'un triple quadripôle et d'un détecteur. En sortie de colonne, les composés sont ionisés par électro-ébulisaison (ElectroSpray Ionization : ESI). Après ionisation par ESI, la détection des ions formés peut se faire soit en mode positif (ESI+) comme pour les composés éthoxylés (NP1EO, NP2EO, OP1EO et OP2EO) qui forment, dans la source, des adduits [M+NH₄]⁺, soit en mode négatif (ESI-) pour les autres composés qui perdent un atome d'hydrogène [M-H]⁻ lors de l'ionisation. Les modes d'ionisation sont indiqués dans l'Annexe 1.

Dans le triple quadripôle, l'analyse est réalisée en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) qui permet de suivre les transitions entre un ion parent et un ion fils pour plusieurs composés en simultané. L'ion parent est sélectionné par le premier quadripôle à la sortie de l'ESI, afin d'avoir le signal optimal, il est nécessaire d'optimiser la tension de cône. Ensuite, il est fractionné dans la chambre de collision sous flux d'argon afin de produire des ions fils. L'intensité du signal de l'ion fils est optimisée par l'énergie de collision. Les ions fils sont ensuite triés par le dernier quadripôle. Pour l'ensemble des composés étudiés dans ce travail, deux transitions ont été considérées. La transition donnant le signal le plus important est choisie comme transition de quantification tandis qu'une transition mineure sert à confirmer l'identification du composé en question (Annexe 1). L'Annexe 1 récapitule toutes les transitions des composés d'intérêt ainsi trouvées. Ce travail a permis d'optimiser les paramètres énergie et tension de cône pour 15 composés (BPA, 4-NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC, 4-t-OP, OP1EO, OP2EO, BPA-d₆, NP1EO-d₂, 4-t-OP-d₁₇, BPA-d₁₆, 4-nNP, nNP1EO, nNP2EO).

Enfin, les paramètres spectrométriques suivants sont identiques pour tous les composés : la tension du capillaire 2,8 kV, la tension de l'extracteur 3 V, et celle de la lentille de 0,1 V, la température de la source est de 150°C et le débit d'azote du cône de 10 L.h⁻¹. Pour l'électro-ébuliseur, le débit d'azote de désolvatation est de 800 L.h⁻¹ tandis que sa température est de 380°C.

- **Analyse par UPLC-MS-MS**

- *Etalon internes d'injection*

La complexité de l'analyse des micropolluants dans l'environnement vient en partie de la présence d'effets de matrice qui viennent perturber la quantification des composés dans des matrices complexes. Afin de pallier les problèmes posés par les effets de matrice, les échantillons sont dopés avec une solution d'étalons internes d'injection avant l'analyse par UPLC-MS-MS. Ainsi, les extraits des phases dissoutes et particulières sont dopés avec une solution d'étalons internes d'injection (BPA-d₁₆, 4-nNP, nNP1EO et

nNP2EC) puis évaporés à sec et repris dans 1 mL de phase mobile avant analyse par UPLC-MS-MS. Ces étalons internes d'injection ont pour objectif de compenser les réductions ou amplifications de signal provoquées par les effets de matrice lors de l'analyse et en particulier lors de l'étape d'ionisation. Finalement, les composés sont quantifiés à partir du rapport d'aire entre le composé étudié et son étalon interne d'injection. Les étalons internes d'injection utilisés dans cette étude sont récapitulés en annexe ainsi que les composés qu'ils corrigent.

- ***Gamme d'étalonnage***

Pour quantifier les alkylphénols et le BPA par UPLC-MS-MS une solution contenant tous les composés ciblés est utilisée pour préparer la gamme d'étalonnage. Pour chaque composé, la gamme d'étalonnage, comprenant douze niveaux de concentration, est généralement scindée en deux sous-parties appelées gamme basse et gamme haute. Chaque gamme est optimisée pour que le coefficient de détermination (R^2) soit supérieur à 0,98.

En plus du contrôle des coefficients de détermination des gammes, pour tous les composés, la déviation de chaque point des gammes basse et haute par rapport à la droite de régression linéaire est déterminée. Si la déviation d'un point est supérieure à 20% alors ce dernier est retiré de l'étalonnage et si possible réparé.

- ***Contrôle analytique***

Durant la séquence analytique, toutes les dix injections d'échantillons, deux contrôles sont analysés (un situé dans la gamme basse et un dans la gamme haute). Ces deux contrôles ont pour objectif de déterminer si au cours d'une séquence (pouvant représenter une centaine d'injections) la quantification des alkylphénols et du BPA n'a pas dévié. Pour cela, ces deux contrôles sont comparés aux points de gamme auxquels ils se rapportent. Une déviation de l'aire inférieure à 20% permet de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Concentrations en AP et BPA des eaux pluviales entrant dans le FPR

Les concentrations totales en AP et BPA des eaux pluviales, pour les 4 évènements pluvieux étudiés sont données dans le Tableau 6. Pour l'évènement du 09/07/2017, les concentrations données correspondent uniquement aux concentrations dissoutes suite à la perte des échantillons de la fraction particulaire. Les concentrations en matières en suspension sont également précisées dans ce tableau.

Les concentrations en MES varient fortement d'un évènement pluvieux à un autre et varient entre 27 mg/l pour l'évènement du 06/07 et 345 mg.l⁻¹ pour celui du 29/06.

Les concentrations en BPA et AP varient également mais dans une moindre mesure comparativement aux concentrations en MES. Les concentrations totales en BPA fluctuent entre 51 et 278 ng.l⁻¹. Ce composé est majoritairement sous forme dissoute (Tableau 7).

Pour les alkylphénols, le nonylphénol (NP) est prédominant et montre des concentrations entre 163 et 1107 ng.l⁻¹. Ces concentrations sont assez proches de ce qui a été observé dans les eaux pluviales du bassin de Sucy en Brie. Les concentrations des autres composés tels que les nonylphénols mono- et di-éthoxylés sont moindres et ne dépassent que très rarement les 150 ng.l⁻¹. De manière assez surprenante, l'octylphénol est détecté à des niveaux de concentrations relativement élevés dans les eaux pluviales (16-645 ng.l⁻¹).

Tableau 6 : Concentrations totales (ng.l⁻¹) en AP et BPA des eaux pluviales entrant dans le FPR

Conc tot.	29/06/2014 (a)		29/06/2014 (b)		06/07/2014		09/07/2014		20/07/2014	
	Am	Av	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval
MES (mg.l ⁻¹)	345.0	5.6	296.0	3.0	27.0	5.3	32.0	2.0	267.0	3.0
BPA	51	14	222	5	278	13	177	24	266	33
NP1EC	12	0	199	1	232	1	121	42	99	1
OP	645	195	220	91	45	45	16	3	97	9
OP1EO	6	1	23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	9	0
OP2EO	14	3	12	0	4	1	1	< LQ	3	1
4-NP	748	206	264	63	1107	89	163	25	488	68
NP2EO	124	21	103	2	59	11	2	< LQ	53	6
NP1EO	530	119	322	9	243	12	1	< LQ	170	46

Tableau 7 : Répartition dissous-particulaire des AP et BPA dans les eaux pluviales entrant dans le FPR – Pourcentage dissous indiqué

% dissous.	29/06/2014 (a)		29/06/2014 (b)		06/07/2014		09/07/2014		20/07/2014	
	Am	Av	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval	Amont	Aval
BPA	21	25	91	67	97	48	NC	NC	96	11
NP1EC	0	50	99	67	99	48	NC	NC	100	44
OP	24	21	9	32	59	48	NC	NC	32	100
OP1EO	NC	NC	34	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
OP2EO	11	41	32	NC	60	48	NC	NC	18	63
4-NP	21	24	19	67	79	48	NC	NC	41	58
NP2EO	10	44	11	67	69	48	NC	NC	1	60
NP1EO	15	32	11	67	30	48	NC	NC	2	82

NC = non calculable

Abattements des AP et BPA par FPR

Les taux d'élimination des AP et BPA, évalués sur la fraction totale, sont donnés dans le Tableau 8. Quel que soit l'évènement pluvieux, une élimination importante du BPA est observée (entre 73 et 98%). Une tendance similaire est également observée pour le NP (entre 72 et 92%).

Il est intéressant d'observer que l'ensemble des composés étudiés pour la famille des alkylphénols ont des abattements relativement élevés et analogues au NP.

Tableau 8 : Elimination des AP et BPA des eaux pluviales par FPR – fraction totale

% Abbat	29/06/2014 (a)	29/06/2014 (b)	06/07/2014	09/07/2014	20/07/2014
MES	98	99	80	94	99
BPA	73	98	95	86	88
NP1EC	96	99	100	65	99
OP	70	59	0	83	90
OP1EO	NC	NC	NC	NC	NC
OP2EO	82	99	65	NC	80
4-NP	72	76	92	84	86
NP2EO	83	98	82	NC	NC
NP1EO	77	97	95	NC	NC

NC = non calculable

La bonne rétention des MES par le FPR conduit à une bonne élimination de la fraction polluante particulaire, mais n'est responsable que d'une partie de l'élimination des composés considérés. En effet, dans la mesure où les composés considérés sont majoritairement sous forme dissoute, une élimination de la fraction dissoute est observée (Tableau 9). Cette dernière peut être liée soit à l'adsorption de ces molécules au sein du massif filtrant ou sur le système racinaire des roseaux et/ou à la dégradation de ces composés.

Tableau 9 : Elimination des AP et BPA des eaux pluviales par FPR – fraction dissoute

% Abbat	29/06/2014 (a)	29/06/2014 (b)	06/07/2014	09/07/2014	20/07/2014
BPA	67	98	98	86	99
NP1EC	76	100	100	65	100
OP	73	-37	19	83	70
OP1EO	NC	NC	NC	NC	NC
OP2EO	29	NC	72	NC	29
4-NP	68	17	95	84	80
NP2EO	21	88	87	NC	NC
NP1EO	54	83	92	NC	NC

NC = non calculable

Contamination des boues du décanteur et du massif filtrant du FPR

Les teneurs en AP et BPA (ng.g^{-1}) des boues prélevées au niveau du décanteur et des échantillons de massifs filtrants sur le FPR sont illustrés Figure 12.

Pour les boues, les concentrations totales en AP varient entre 156,3 et 389,7 ng.g^{-1} . Le NP est prédominant et les teneurs varient entre 160,9 et 230,5 ng.g^{-1} . Pour le BPA, ces teneurs sont de l'ordre de 35,9 ng.g^{-1} en moyenne pour les 3 différentes boues.

Pour les massifs filtrants, les concentrations totales en AP varient entre 101,4 et 205,8 ng.g^{-1} et le NP est de même que pour les boues, le composé majoritaire (30,7 - 59,0 ng.g^{-1}). Ce composé contribue à hauteur de 32% en moyenne, des AP totaux. Il est intéressant de noter que les niveaux rencontrés dans les sols sont globalement comparables aux valeurs moyennes retrouvées pour 30 sols franciliens (Gasperi et al., 2014).

Les concentrations observées dans les boues sont supérieures à celles des sols pour le BPA et le NP. Pour

les autres composés, les niveaux sont relativement proches.

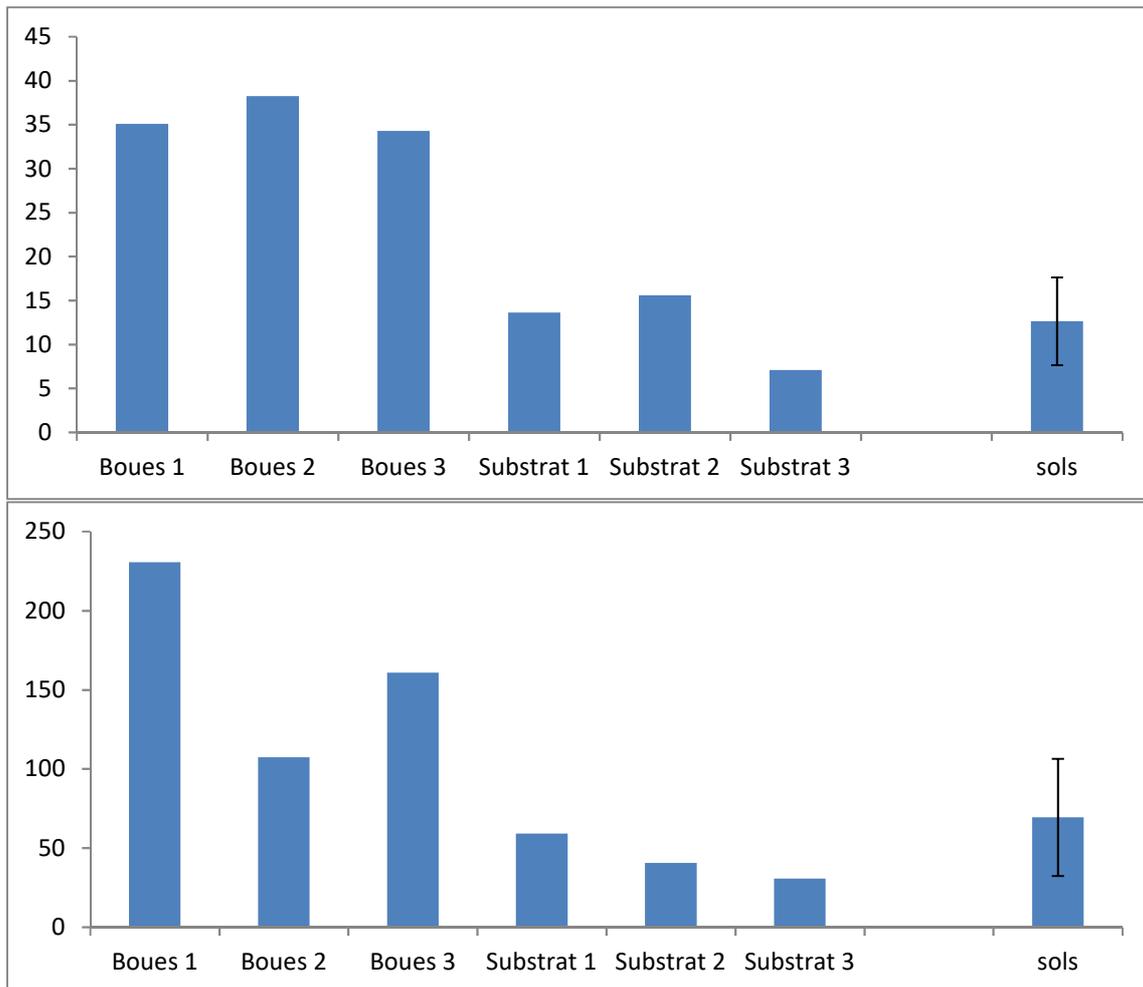


Figure 12 : Teneurs (ng.g⁻¹) des boues (n = 3) et des massifs filtrants (n = 3) du FPR et teneurs moyennes obtenues sur 30 sols franciliens – BPA en haut, NP en bas

CONCLUSIONS

Cette étude s'est intéressée à l'élimination du BPA et des AP véhiculés par les eaux pluviales par filtre planté de roseaux.

Ce travail a confirmé dans un premier temps les niveaux de contamination rencontrés dans les eaux pluviales pour ces deux familles de molécules. Alors que les niveaux de concentrations pour le BPA sont compris entre 51 et 278 ng/l, les niveaux en NP varient entre 163 et 1107 ng/l. Ces composés sont entre 60 et 90% sous forme dissoute en entrée du filtre planté de roseaux.

Quel que soit l'évènement pluvieux observé, et sur la base des quatre événements pluvieux étudiés, une élimination du BPA et des AP supérieure à 70% a été observée. La rétention des MES ne suffit pas à elle seule à expliquer ces taux d'élimination. Une élimination de la fraction dissoute est également observée. Cette dernière peut être liée soit à l'adsorption de ces molécules au sein du massif filtrant ou sur le système racinaire des roseaux et/ou à la dégradation de ces composés.

L'analyse de boues piégées dans le décanteur montre qu'une partie de la pollution est piégée au niveau du décanteur. Il est intéressant de noter que les niveaux de contaminations des massifs filtrants sont comparables voire inférieures au niveau rencontrés dans un sol. Cette observation laisse à penser, malgré l'apport continu d'une charge polluante, qu'il n'y a pas d'accumulation de ces composés au sein de la tranche du massif filtrant étudiée (0- 5 cm).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agence de l'eau Loire-Bretagne. (2008) "*Bilan de fonctionnement des procédés de traitement des eaux usées pour les stations d'épuration de petite capacité du bassin Loire-Bretagne*". **Synthèse bibliographique complète**.
- Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse. (1999) "*Epuration des eaux usées par des filtres planté de macrophytes*". **Une étude bibliographique**, 7-22pp.
- Agence de l'Eau Rhin-Meuse. (2007) "*FPRv-Filtre planté de roseaux à écoulement vertical*", 1-12pp.
- Bhattacharya, H. et al., (2008) "*Toxicity studies of nonylphenol on rosy barb (Puntius conchonious): A biochemical and histopathological evaluation*". **Tissue and Cell**, n° 40 (4), 243-249 pp.
- Bois, J.S. et al., (2007) "*Cadre guide pour un cahier des clauses techniques particulières CCTP - Filtres planté de roseaux*", p.15.
- Boehler, M. et al., (2012) "*Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder activated carbon*". **International Water Association**, London, Royaume-Uni.
- Bureau d'études Alp'Epur. (n.d.) "*Assainissement individuel par roselière à flux horizontal*", 5-20pp.
- CEMAGREF. (2007) "*Les filtres plantés de roseaux, le lagunage naturel et leur association : comment? pourquoi?*". **Sinfotech**, 1-6pp.
- Cladière, M. (2012) "*Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine - Cas de Île-de-France*" Thèse doctorat, **Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**, **Science et Techniques de l'Environnement**.
- Cooper, P.F. et al., (1996) "*Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment*".
- Ferguson, P.L. et al., (2003) "*Biogeochemistry of nonylphenol ethoxylates in urban estuarine sediments*". **Environmental Science & Technology**, n° 37 (16), 3499-3506 pp.
- Giger, W. et al., (2009) "*Environmental fate of phenolic endocrine disruptors: field and laboratory studies*". **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, n° 367 (1904), 3941-3963 pp.
- Giroud, V. et al., (2007) "*Les filtres plantés de roseaux pour le traitement des eaux pluviales : Notion d'efficacité*". **Novatech**, 869-875pp.
- Groupe Macrophytes et Traitement des Eaux. (2005) "*Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantés de macrophytes-Recommandations techniques pour la conception et la réalisation*". **Document collectif**, 17-39pp.
- John, D. M. et White, G. F. (1998) "*Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol polyethoxylates to xenoestrogens in Pseudomonas putida*". **Journal of Bacteriology**, n° 180 (17), 4332-4338 pp.
- Mailler, R. et al., (2013) "*Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal?*". **Environmental Science and Pollution Research**, 1-12pp.
- Mailler, R. et al., (2014) "*Full-scale efficacy of powdered activated carbon to remove a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents*". **Environmental Science and Pollution Research**, 1-4pp.
- Margot, J. et al., (2011) "*Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?*". **Sciences of the Total Environment**, 461-462 ; 480-498pp.

- Molle, P. et al., (2001) "*Guide procédés extensifs d'épuration des eaux usées adaptés aux petites et moyennes collectivités*", 1-44pp.
- Molle, P. (2003) "*Filtres plantés de roseaux : limites hydrauliques et rétention du phosphore*", Thèse doctorat, **Université de Montpellier-Cemagref, Génie des procédés** p.267.
- Molle, P. et al., (2004) "*Traitement des eaux usées domestiques par marais artificiels : état de l'art et performance des filtres plantés de roseaux en France*", pp. 23-32pp.
- Prigent, S. (2012) "*Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapté aux filtres plantés de roseaux*" Thèse doctorat, **Ecole doctorale SPIGA, Génie des Processus de l'Environnement**, 86-154pp.
- Ruel, S.M. et al., (2009) "*Efficacité d'élimination des procédés de traitement pour les substances prioritaires et émergentes*". **Projet AMPERES**, 18-20pp.
- Ruel, S.M. et al., (2011) "*On-site evaluation of the removal of 100 micro-polluants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications*". **Water Sciences and Technology**, 2487-2495pp.
- SATESE 56. (2008) "*Filtres plantés de roseaux-Réalisation et fonctionnement dans le Morbihan 2008*". **Conseil Général Morbihan**, 4-27pp.
- SEGTEUP. (2013) "*Systèmes extensifs pour la gestion et le traitement des eaux urbaines de temps de pluie*". **Programme ARN, Guide technique**, 6-15pp.
- SIVOA. (2013) "*Etude hydraulique et physico-chimique des effluents en entrée et sortie du bassin de filtres planté à LINAS (91)*", 1-17pp.
- Typhaine, P. (2011) "*État de l'art sur la technique «filtres plantés de roseaux» pour l'épuration domestique en Adour-Garonne : Focus sur les filtres plantés de roseaux en zone de montagne*". **Rapport stage, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques**, 5-14pp.
- Wetherill, Y. B. et al., (2002) "*The xenoestrogen bisphenol A induces inappropriate androgen receptor activation and mitogenesis in prostatic adenocarcinoma cells*". **Molecular Cancer Therapeutics**, n° 1 (7), 515-524 pp.
- Ying, G. et al., (2002) "*Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates*". **The Alkylphenols and Alkylphenol ethoxylates review**, 215-226pp.
- Zhang, L. et al., (2003) "*The effects of 4-nonylphenol and ethanol on acute toxicity, embryo development, and reproduction in Daphnia magna*". **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n° 55 (3), 330-337 pp.
- Journal officiel des communautés européennes n° 331 (2001a) "*Décision No 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE*", 1-5 pp.
- Journal officiel de l'Union européenne n° 178 (2003a) "*Directive 2003/53/CE du parlement européen et du conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment)*", 24-27 pp.

ANNEXES

Annexe 1 : Paramètres d'analyse des alkylphénols et du BPA

Types	Composé	Tensions du cône (eV)	Modes ESI	Temps de rétention (min)	Quantification		Qualification	
					Transitions ion parent => ion fils (m/ z)	Energie de Collision (eV)	Transitions ion parent => ion fils (m/ z)	Energie de Collision (eV)
Composés d'intérêt	BPA	48	ESI-	1,82	227,0 -> 133,0	22	226,9 -> 212,2	25
	4-NP	42	ESI-	3,51	219,0 -> 147,1	28	219,0 -> 133,0	32
	NP1EO	20	ESI+	3,58	282,1 -> 127,1	10	282,1 -> 71,0	16
	NP2EO	28	ESI+	3,61	326,2 -> 183,1	10	326,2 -> 71,1	20
	NP1EC	35	ESI-	2,10	277,2 -> 219,2	18	277,2 -> 133,0	38
	4-t-OP	45	ESI-	3,26	205,2 -> 133,2	30	205,0 -> 133,9	18
	OP1EO	20	ESI+	3,34	268,2 -> 139,2	12	268,2 -> 113,4	10
	OP2EO	20	ESI+	3,38	312,3 -> 183,3	10	312,3 -> 121,2	18
Etalons internes d'extraction	BPA-d6	48	ESI-	1,85	233,2 -> 215,2	18	233,2 -> 138,2	30
	NP1EO-d2	22	ESI+	3,56	284,3 -> 127,2	8	284,3 -> 71,1	15
	4-t-OP-d17	48	ESI-	3,55	222,3 -> 122,2	36	222,3 -> 108,1	23
Etalons internes d'injection	BPA-d16	48	ESI-	1,79	241,3 -> 223,2	22	241,3 -> 142,0	25
	4-nNP	45	ESI-	3,76	219,2 -> 106,2	24	-	-
	nNP1EO	20	ESI+	3,81	282,4 -> 265,3	7	-	-
	nNP2EC	28	ESI-	2,57	321,3 -> 219,3	18	321,3 -> 106,1	38

Annexe 2 : Etalons internes d'injection et les composés correspondants

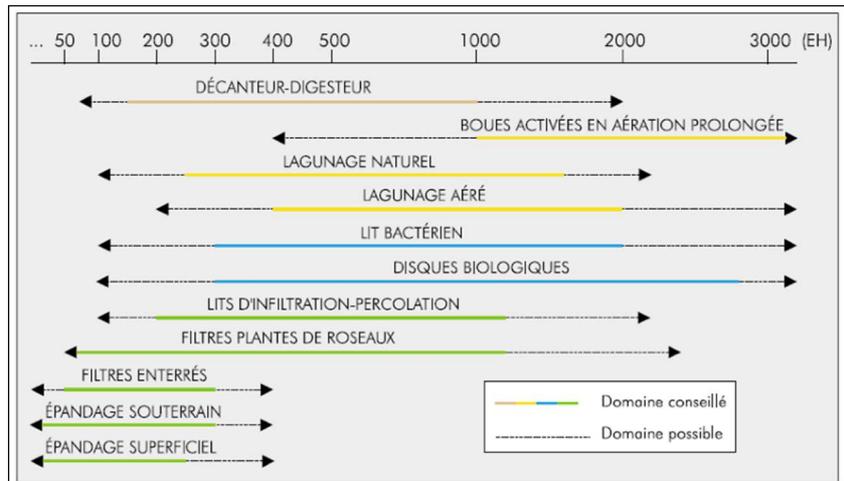
Etalons internes d'injection	Composés
BPA-d16	BPA
4-nNP	4-NP, 4-t-OP
nNP1EO	NP1EO, NP2EO, OP1EO, OP2EO
nNP2EC	NP1EC

Annexe 3 : LQ instrumentales et LQ méthode pour les fractions dissoutes et particulaires

Composés	LQ instrumentales (q injectée (ng)) ²	LQ dissous 500 mL (ng.L ⁻¹)	LQ particulaire 250 mg (ng.g ⁻¹)	LQ particulaire 400 mg (ng.g ⁻¹)
BPA	0,014	2,8	5,6	3,5
4-t-OP	0,022	4,4	8,8	5,5
OP1EO	0,010	2,0	4,0	2,5
OP2EO	0,008	1,6	3,2	2,0
4-NP	0,015	3,0	6,0	3,7
NP1EC	0,007	1,4	2,8	1,7
NP1EO	0,023	4,6	9,2	5,7
NP2EO	0,006	1,2	2,4	1,5

² q injectée = quantité (ng) présente dans les 10 µL injectés en UPLC-MS-MS

Annexe 4 : Domaine de capacité de différentes filières de traitements³



³Source : Document technique FNDAE n° 22 présentant les filières de traitement des eaux usées aux petites collectivités.