

# Traitement des pesticides dans les zones humides artificielles : de l'atténuation naturelle à la gestion par bioremédiation et phytoremédiation

Thierry Lebeau

**M**algré une meilleure maîtrise des traitements phytosanitaires en agriculture (substances actives moins nocives pour l'environnement, utilisation de la juste dose, etc.), il est illusoire d'espérer la suppression totale des traitements, en raison notamment de la nécessité de sécuriser les productions agricoles (rendements minimum annuels). Tel est le cas en viticulture, avec 50 % des produits phytosanitaires commercialisés pour 3,2 % de la SAU<sup>1</sup>. Ainsi la pression environnementale de ces agrosystèmes est élevée. L'inventaire 2003 de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur (APRONA<sup>2</sup>, 2005) a détecté des substances actives ou leurs produits de dégradation dans 96 % des 734 points du réseau et un dépassement du seuil de potabilité dans près de 20 % des cas. Les bordures de la nappe sont particulièrement exposées en raison de leur faible profondeur et de surcroît, côté alsacien, de l'ex-

ploitation viticole des collines sous-vosgiennes. Ainsi, force est de constater qu'à l'échelle des agrosystèmes<sup>3</sup>, des fuites non souhaitées ni maîtrisées de pesticides apparaissent, qui engendrent la contamination d'autres compartiments de l'environnement. La volatilisation, l'accumulation dans les productions agricoles ou encore l'évacuation de pesticides via l'exutoire des agrosystèmes à la suite d'événements pluvieux induisant des ruissellements, représentent une partie des sorties dont la part absolue et relative varie en fonction des caractéristiques des molécules, des conditions d'application, de la topographie, de la couverture végétale, de la gestion de l'agrosystème, etc.

## Objectifs

Ainsi, dans la perspective d'une agriculture raisonnée<sup>4</sup>, voire durable<sup>5</sup>, il est essentiel de maîtriser le devenir des produits phytosanitaires.

1. Surface agricole utile.
2. Association pour la protection de la nappe phréatique de la plaine d'Alsace.
3. Production agricole au sein d'un territoire donné (différentes échelles possibles), à la différence d'un écosystème dont les limites sont indépendantes de celles du territoire. Ce territoire est intégré dans un contexte socio-économique identifié et dans un environnement. Les agrosystèmes remplacent les écosystèmes naturels par de nouveaux systèmes constitués d'équilibres secondaires plus instables. Ce sont en fait des écosystèmes simplifiés ou tronqués, pilotés, dans un espace, en vue de la production agricole.
4. « L'agriculture raisonnée, qui se développe depuis le milieu des années 90, ne s'interdit aucun produit parmi les substances autorisées, mais s'oblige à les utiliser rationnellement, en enregistrant et en justifiant toutes les opérations effectuées sur l'exploitation » (CCRF [Concurrence, consommation, répression des fraudes], extrait d'*Actualités*, n° 168, octobre 2003).
5. « Agriculture qui doit fournir à la fois une alimentation abondante et de qualité, assurer une stabilité économique en milieu rural, préserver l'environnement et entretenir le patrimoine culturel des campagnes » (CIDD [Comité interministériel pour le développement durable], extrait de *Stratégie nationale du développement durable*, juin 2003).

## Les contacts

Équipe Dépollution  
biologique des sols  
(EDBS), université de  
Haute-Alsace,  
29 rue de Herrlisheim,  
BP 50568,  
68008 Colmar Cedex

6. Arrêté interministériel du 12 septembre 2006 relatif à la mise sur le marché et à l'utilisation des produits visés à l'article L. 253-1 du code rural, publié au Journal officiel de la République française du 21 septembre 2006.

7. Institut français de l'environnement.

8. Biodégradation qui se produit naturellement en présence de populations microbiennes et/ou de végétaux.

res susceptibles de sortir des agrosystèmes, en adoptant une gestion globale à l'échelle de ces écosystèmes fortement marqués par l'activité humaine. Au côté des mesures de prévention (réduction des doses et des fréquences d'apport, évolution des pratiques culturales, aménagements adaptés telles que les zones tampons, les bonnes pratiques avec le stockage approprié des produits phytosanitaires), des mesures curatives doivent dans certains cas être mises en œuvre. La gestion des produits phytosanitaires non utilisés (fonds de cuves des pulvérisateurs) et/ou ayant contaminé les équipements fait depuis peu l'objet de mesures encadrées par la réglementation<sup>6</sup>. Elles se traduisent par la mise aux normes des lieux de stockage et par le développement de procédés de traitement. Parmi ceux-ci, des systèmes appelés « biobed », où les pesticides sont collectés et dégradés biologiquement, ont été développés en Suède en 1993, puis diffusés en Europe.

Alors qu'il paraît impossible de traiter les eaux contaminées par des pesticides infiltrés dans les sols agricoles, une fois ceux-ci hors de portée de la zone biologiquement active des sols, le traitement des eaux de ruissellement collectées à l'exutoire des agrosystèmes est en revanche possible et nécessaire dans certains cas. En effet, alors que la quantité de pesticides à l'exutoire des bassins versants viticoles est généralement inférieure à 1 % (Leconte, 1999 ; Ng *et al.*, 1995 ; Louchart *et al.*, 2001, Domange, 2005) de la quantité épandue, en moyenne, elle peut atteindre des pourcentages plus élevés lors d'épisodes particulièrement défavorables – traitement suivi d'un orage violent – à l'exutoire de parcelles. L'IFEN<sup>7</sup> (2006) a montré pour le diuron que les eaux de surface étaient globalement plus contaminées que les eaux souterraines, avec respectivement une fréquence de détection de 34 % et 3,4 % pour des teneurs maximale de 20,4 µg/L et 3 µg/L. Ces constats justifient ainsi que des procédés de traitement, notamment biologiques, soient développés et installés à ces endroits stratégiques.

Les zones humides artificielles ou artificialisées (ZHA), dont les surfaces varient – de quelques dizaines à plusieurs milliers de m<sup>2</sup> – en fonction de celles des bassins versants auxquels elles sont connectées, ont pour vocation première de réguler des flux d'eau – elles sont alors qualifiées d'ouvrage compensateur – afin d'éviter tout risque d'inondation en aval. C'est aussi par ces ZHA que les pesticides dissous dans les eaux de ruissellement et/ou associés aux particules arrachées au

sol, transitent et/ou y sont peu à peu stockés dans ce qui n'est plus du sol mais du sédiment.

Entre deux curages, des écosystèmes complexes se développent et interviennent dans des phénomènes de bio-atténuation<sup>8</sup> dont la résultante est un abattement plus ou moins marqué de la charge polluante entre l'entrée et la sortie de ces ZHA. Alors que le développement des biobeds s'inscrit clairement dans une démarche d'ingénierie des procédés appliquée au traitement des produits phytosanitaires, le fonctionnement des ZHA est loin d'être optimisé pour ce type d'application. De même, le choix des paramètres d'évaluation de l'efficacité biologique des ZHA pour le traitement des pesticides doit être précisé. Ils se limitent le plus souvent à estimer l'abattement de la (des) contamination(s) entre l'entrée et la sortie des ZHA, considérées comme des boîtes noires, sans que l'on puisse précisément faire la part entre les phénomènes d'adsorption abiotiques, et ceux d'origine biotique liés aux micro-organismes et aux végétaux naturellement présents.

L'article vise, d'une part, à faire une synthèse du rôle des écosystèmes installés naturellement ou artificiellement dans les ZHA, dans les processus de bio-atténuation des pesticides ; d'autre part, de proposer des pistes pour optimiser et fiabiliser les traitements dans l'optique d'aboutir à un « zéro » rejet en sortie de ZHA.

## Caractéristiques, mise en œuvre des ZHA et pesticides étudiés

### Caractéristiques et mise en œuvre des ZHA

Les caractéristiques principales des ZHA étudiées pour leur capacité à traiter des pesticides sont rassemblées dans le tableau 1 : surface des ZHA, surface des bassins versants (BV) qui y sont connectés, ZHA/BV, débit entrant, temps de séjour. On remarquera que peu d'expériences sont réalisées *in situ* dans des conditions réelles (Schulz et Peall, 2001 ; Braskerud et Haarstad, 2003 ; Rose *et al.*, 2006) alors que les autres simulent toutes, à différentes échelles (de l'Erlenmeyer à la lagune !) et conditions (contrôlées en laboratoire ou serres *vs.* non contrôlées en extérieur) des événements ruisselants. Alors que les quelques expériences en conditions réelles ont pour objectif d'évaluer l'atténuation naturelle de systèmes existants, la plupart des expériences citées visent à optimiser des systèmes existants ou à en tester de nouveaux dans des conditions variées (surface des ZHA,

▼ Tableau 1 – Caractéristiques principales des ZHA étudiées pour le traitement de pesticides.

	Surface ZHA (m <sup>2</sup> )	Surface BV	ZHA/BV*		Débit entrant Temps de séjour	Références
<b>Conditions ± contrôlées (laboratoire/serre)</b>						
Erlenmeyer (0,5 L)	-	-	-	B		Bankston <i>et al.</i> , 2002
Bacs plastiques (42 L)	0,2	-	-	B		Bouldin <i>et al.</i> , 2005 Bouldin <i>et al.</i> , 2006
Chambres à flux vertical ou horizontal (volume ?)	1	-	-	FV	240 L/j (40 L apportés en 10 min tous les 4 h)	Cheng <i>et al.</i> , 2002
Pots (20 cm de diamètre, 4 kg de sol)	0,3	-	-	B		Cull <i>et al.</i> , 2000
2 baignoires en série (1,7 m × 0,7 m × 0,37 m : 440 L)	2,4	-	-	FV FSS	8 640 L/j (16 h/j ; 155 cycles/j)	McKinlay et Kasperek, 1999
Bacs (120 L)		-	-	B		Runes <i>et al.</i> , 2001
<b>Extérieur/In situ</b>						
Pots (10 cm de diamètre × 83 cm : 0,0065 m <sup>3</sup> )	0,08	-	-	FV	1-2,4 L/j	Lee et Scholz, 2007
Bacs (1,85 m × 0,63 m × 0,63 m : 0,73 m <sup>3</sup> )	1,2	-	-	SC	144 m <sup>3</sup> /j 3 j	Sherrard <i>et al.</i> , 2004
Bassins (59-73 m × 14 m × ? : ? m <sup>3</sup> )	826-1 022	4,40 ou 400 ha (simulation)	0,02-2,6 % (simulation)	?	544 m <sup>3</sup> /j (apport de 3 fois le volume de la ZHA)	Moore <i>et al.</i> , 2001
Bassins (50 m × 10 m × 0,2 m : 100 m <sup>3</sup> )	500	-	-	?	384 m <sup>3</sup> /j (durée de la pluie : 30 min)	Moore <i>et al.</i> , 2006
Bacs (4,9 m × 1,2-2,4 m × 0,3-0,45 m : 1,76-5,3 m <sup>3</sup> )	5,9-11,8	-	-	FSS	0,36, 0,72 et 1,44 m <sup>3</sup> /j (2 h/j) 2,1 à 20,7 j	Stearman <i>et al.</i> , 2003
Bassins (134 m × 36 m × 0,3-1 m : 1447-4824 m <sup>3</sup> )	4 824	43 ha	1,12 %	FS	1 296-13 824 m <sup>3</sup> /j	Schulz et Peall, 2001
Zone humide connectée au lagon de Venise (232 000 m <sup>3</sup> , 2/3 couverts d'eau)	290 000	?	?	?	1 493 000 m <sup>3</sup> /j	Bragato <i>et al.</i> , 2006
Bassin non planté (100 m <sup>2</sup> × 1 m : 100 m <sup>3</sup> ) en série avec bassin planté (200 m <sup>2</sup> × 0,5 m : 100 m <sup>3</sup> )	300	30 ha	0,1 %	B	Remplissage de la ZHA. Incubation pendant 2 mois	Rose <i>et al.</i> , 2006
Bassin (100 m × 8,4 m × 0,5 m : 420 m <sup>3</sup> )	840	22 ha	0,38 %	?	Quantité variable de pesticides entrant dans la ZHA 7-10 j	Braskerud et Haarsstad, 2003

\* ZHA connectées à un BV.

B : batch ; BV : bassin versant ; FS : flux de surface ; FSS : flux de sub-surface ; FV : flux vertical ; SC : semi-continu ; ZHA : zone humide artificielle.

macrophytes, nature des pesticides, concentration, débit, etc.). La surface des ZHA varie de moins de 1 m<sup>2</sup> (expériences en laboratoire) à 290 000 m<sup>2</sup> dans le cas d'une ZHA connectée à l'un des lagons de Venise (Bragato *et al.*, 2006). Les rapports des surfaces entre les ZHA et les BV varient également beaucoup, de 0,02 à 2,6 %, de même que les temps de séjour. Dans certaines expériences, l'effluent à traiter est recyclé plusieurs fois (McKinlay et Kasperek, 1999) afin d'améliorer l'efficacité du traitement. D'autres expériences sont menées en batch, ce qui n'a de sens que si les ZHA peuvent stocker la totalité de l'événement pluvieux. Dans le cas contraire, le temps de séjour des pesticides étudiés est un paramètre essentiel à comparer à la vitesse de traitement de l'écosystème en place. Enfin, on notera la mise en œuvre de trois types de circulation de l'eau au sein des ZHA – flux verticaux, de sub-surface et de surface – dont les effets sur les processus biologiques sont déterminants (Stottmeister *et al.*, 2003).

### Pesticides étudiés

Les principales classes de pesticides sont représentées (herbicides, fongicides, insecticides), mais les conditions expérimentales sont le plus souvent éloignées de la réalité (tableau 2). Hormis deux expérimentations en conditions réelles impliquant plusieurs pesticides provenant du BV connecté à la ZHA étudiée (Braskerud et Haarstad, 2003, 2005), les autres n'emploient qu'un ou deux pesticides alors que des interactions multiples existent entre molécules qui sont amenées à modifier leur adsorption respective sur les matériaux (revêtement des ZHA, particules minérales et organiques des sédiments accumulés dans les ZHA) et l'absorption et/ou la dégradation par les organismes vivants (microflore, végétaux). Pour une même molécule, il est également délicat de comparer les cinétiques de disparition en raison de conditions expérimentales très différentes, basées sur des situations particulières, et de données ne permettant pas toujours une évaluation sur les mêmes bases des performances des traitements.

### Rôle des macrophytes et de la microflore dans le traitement des pesticides

#### Les macrophytes

Les macrophytes peuvent survivre dans des conditions extrêmes (milieux très réduits – < 200 mV en présence de H<sub>2</sub>S<sup>9</sup> et CH<sub>4</sub><sup>10</sup> – pH<sup>11</sup> acide ou

alcalin, présence de contaminants variés, forte salinité), ce qui leur confère un intérêt particulier en phytoremédiation en raison de leur adaptabilité à différents milieux et conditions. La présence d'un aérenchyme (jusqu'à 60 % du volume total des tissus) explique qu'ils puissent coloniser les zones humides anoxiques grâce au transport de l'oxygène atmosphérique vers les racines (Stottmeister *et al.*, 2003). L'oxygène est en effet véhiculé à raison de 100 à 200 μmol O<sub>2</sub>/h/g de racines sèches selon le pH, le potentiel redox (Eh), la température et le végétal (biomasse, stade végétatif, espèce), créant ainsi un micro-environnement particulier de 1-4 mm d'épaisseur autour des racines avec un Eh variant de – 250 mV à + 500 mV. On observe par conséquent un volume aéré important en raison de la colonisation racinaire dense des macrophytes jusqu'à un mètre de profondeur. La présence de zones aérobies dans des milieux réputés pour leur anaérobiose permet l'établissement d'une microflore aérobie, ce qui représente un atout en bioremédiation, les vitesses de croissance et de dégradation des molécules organiques étant alors plus élevées.

### Rôle des macrophytes en dépollution

Les macrophytes exercent un rôle direct et indirect sur les polluants, qu'ils soient organiques ou minéraux. Le tableau 3 rassemble les espèces de macrophytes étudiées dont certaines colonisent naturellement les ZHA, les autres ayant été plantées. Le rôle direct des macrophytes, comme certains végétaux terrestres, se traduit par leur capacité à prélever les métaux en solution dans l'eau ou après extraction lorsqu'ils sont associés aux sédiments. Cette extraction (par solubilisation, complexation, etc.) peut être assurée par les macrophytes eux-mêmes, grâce aux acides organiques des exsudats racinaires et/ou aux phytosidérophores. Elle est surtout « assistée » par les micro-organismes de la rhizosphère grâce à des métabolites excrétés tels que les sidérophores (Kurtz *et al.*, 2003) qui agissent sur la complexation des métaux. Les macrophytes peuvent par exemple être utilisés pour le traitement du cuivre à l'aval des agrosystèmes viticoles. Comme chez la plupart des plantes, les faibles valeurs de translocation (FT<sup>12</sup>) vers les parties aériennes indiquent que le cuivre s'accumule surtout – 3 à 50 fois plus – dans les racines (tableau 4). Pour autant, les concentrations extraites par la biomasse aérienne ne sont pas négligeables. La variabilité des valeurs de bioconcentration (FBC<sup>13</sup>) pour une espèce donnée (Ex. : *Phragmites australis*)

9. Sulfure d'hydrogène.

10. Méthane.

11. Potentiel hydrogène.

12. Concentration en métaux dans les parties aériennes de la plante rapportée à celle mesurée dans les racines.

13. Concentration en métaux dans les parties aériennes de la plante rapportée à celle mesurée dans l'eau, les sédiments ou le sol.

▼ Tableau 2 – Liste des pesticides étudiés. Les pesticides sont issus soit des bassins versants en amont des ZHA lors d'épisodes ruisselants (apports « naturels »), soit apportés « artificiellement ».

Pesticide	Classe	Concentration (entrée ZHA)	Références
Atrazine	Herbicide (ionique – basique)	Calculée sur la base de 2,23 kg a.i./ha, précipitations simulées de 6,4 mm, 5 % de ruissellement, zone contributive de 2,03 ha  6-7 ppm (teneur circulante) 3,2 mg/L, 1 mg/kg de sédiment 73-147 µg/L	Bouldin <i>et al.</i> , 2005 ; Bouldin <i>et al.</i> , 2006 ;  McKinlay et Kasperek, 1999 ; Runes <i>et al.</i> , 2001 ; Moore <i>et al.</i> , 2000
Métolachlore	Herbicide (non ionique – anilide)	73-733 µg/L, calculées sur la base de précipitations simulées (25,4 mm), zone contributive de 4,40 ou 400 ha	Moore <i>et al.</i> , 2001
Atrazine <sup>1</sup>	Ionique – basique	20, 200, 2 000 µg/L	Cull <i>et al.</i> , 2000
Diuron <sup>1</sup>	Non ionique – urée <sup>1</sup> herbicide	20, 200, 2 000 µg/L	
Méthyl-Parathion	Insecticide (non ionique – organo-phosphoré)	73-147 µg/L, calculées sur la base de 0,42 kg a.i./ha, précipitations simulées de 6,4 mm, 1 % de ruissellement, zone contributive de 20 ha. Idem avec zone contributive de 50 ha	Moore <i>et al.</i> , 2006 ; Schulz <i>et al.</i> , 2003a
Lambda-cyhalothrine	Insecticide (pyréthri-noïde)	Calculée sur la base de 0,028 kg a.i./ha	Bouldin <i>et al.</i> , 2005 ; Bouldin <i>et al.</i> , 2006
Chlorpyrifos	Insecticide (organo-phosphoré)	73-147 µg/L, calculées sur la base de précipitations simulées (25,4 mm), 0,1, 0,5 ou 5 % de ruissellement, zone contributive de 4, 40 ou 400 ha	Moore <i>et al.</i> , 2002
Linuron <sup>1</sup> + Métamitron <sup>1</sup> + Propachlore <sup>1</sup> + Mecoprop <sup>1</sup> + Dicamba <sup>1</sup> + MCPA <sup>1</sup> + Dichlorprop <sup>1</sup> + Bentazone <sup>1</sup> + Flu-roxypyr <sup>1</sup> + Fenpropimorph <sup>2</sup> + Métalaxyl <sup>2</sup> + Metribuzine <sup>2</sup> + Propiconazole <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Herbicide <sup>2</sup> Fongicide	Pesticides épandus sur le BV	Braskerud et Haarstad, 2003
Linuron <sup>1</sup> + Métamitron <sup>1</sup> + Propachlore <sup>1</sup> + Fenpropimorph <sup>2</sup> + Métalaxyl <sup>2</sup> + Metribuzine <sup>2</sup> + Propiconazole <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Herbicide <sup>2</sup> Fongicide	Pesticides épandus sur le BV	Haarstad et Braskerud, 2005
Diuron <sup>1</sup> + Fluometuron <sup>1</sup> + Aldi-carb <sup>3</sup> + Endosulfan <sup>3</sup>	<sup>1</sup> Herbicide <sup>3</sup> Insecticide	45 µg/L + 10-15 µg/L + 90 µg/L + 7 µg/L	Rose <i>et al.</i> , 2006
Azinphos-méthyle <sup>3</sup> + Chlorphy-rifos <sup>2</sup> + Endosulfan <sup>3</sup>	<sup>2</sup> Fongicide <sup>3</sup> Insecticide	43 µg/kg (sédiment) + 31 µg/kg + 6 µg/kg Pesticides épandus sur le BV	Schulz et Peall, 2001
Chlorpyrifos <sup>3</sup> + Chlorothalonil <sup>2</sup>	<sup>2</sup> Fongicide <sup>3</sup> Insecticide	148 µg/kg + 0,9 µg/kg	Sherrard <i>et al.</i> , 2004
Simazine <sup>1</sup> + Métolachlore <sup>1</sup>	<sup>1</sup> Herbicide		Stearmann <i>et al.</i> , 2003
Ométhoate <sup>3</sup> + Parathion <sup>3</sup> + MCPA <sup>1</sup> + Dicamba <sup>1</sup>	<sup>1</sup> Herbicide <sup>3</sup> Insecticide	60 µg/L + 2 µg/L + 2,8 µg/L + 1,5 µg/L	Cheng <i>et al.</i> , 2002

► Tableau 3 –  
Macrophytes  
naturellement  
présents ou plantés  
dans les ZHA utilisées  
pour le traitement des  
pesticides.

Espèces végétales	P*/NP** Densité plantation	Références
<i>Persicaria</i> spp. + <i>Ludwigia peploides</i> + <i>Myriophyllum papillosum</i> + <i>Juncus</i> <i>usitatus</i> + <i>Bolboschoenus medianus</i> + <i>Typha domingensis</i>	P -	Rose <i>et al.</i> , 2006
<i>Typha capensis</i> + <i>Juncus kraussii</i> + <i>Cyperus dives</i>	NP -	Schulz et Peall, 2001
<i>Juncus effusus</i> + <i>Leersia</i> sp. or <i>Leersia</i> <i>oryzoides</i> + ( <i>Ludwigia</i> sp.)	P 53-256/m <sup>2</sup> ( <i>J. effusus</i> ) 5-59/m <sup>2</sup> ( <i>Leersia</i> sp.) 10-60/m <sup>2</sup> ( <i>Ludwigia</i> sp.)	Moore <i>et al.</i> , 2002 Moore <i>et al.</i> , 2006 Schulz <i>et al.</i> , 2003b
<i>Iris pseudacorus</i>	P -	McKinlay et Kasperek, 1999
<i>Schoenoplectus lacustris</i>	P -	McKinlay et Kasperek, 1999
<i>Vetiver zizanioides</i>	P -	Cull <i>et al.</i> , 2000
<i>Colocasia esculenta</i> <i>Ischaemum aristatum</i>	P -	Cheng <i>et al.</i> , 2002
<i>Juncus effusus</i> <i>Juncus</i> sp.	P -	Bouldin <i>et al.</i> , 2005 Bouldin <i>et al.</i> , 2005 Moore <i>et al.</i> , 2001
<i>Ludwigia peploides</i>	P -	Bouldin <i>et al.</i> , 2005
<i>Phragmites australis</i>	P -	Lee et Scholz, 2007 McKinlay et Kasperek, 1999
Essentiellement <i>Phragmites australis</i> + <i>Bolboschoenus maritimus</i>	P 1/m <sup>2</sup> ( <i>Phragmites australis</i> )	Bragato <i>et al.</i> , 2006
<i>Sparganium erectum</i> + <i>Phragmites</i> <i>australis</i> + <i>Phalaris aruninacea</i>	NP -	Braskerud et Haarstad, 2003
<i>Scirpus cyperinus</i> <i>Scirpus validus</i>	P 400/m <sup>2</sup>	Sherrard <i>et al.</i> , 2004
	P 600/m <sup>2</sup>	Stearman <i>et al.</i> , 2003
<i>Typha latifolia</i>	P -	Bankston <i>et al.</i> , 2002 McKinlay et Kasperek, 1999 Runes <i>et al.</i> , 2001

\* Plantations réalisées pour l'expérience.

\*\* Végétation ayant naturellement colonisé la ZHA.

reflète par ailleurs la disponibilité plus ou moins importante du cuivre. Les macrophytes ont également la capacité d'absorber et de métaboliser les polluants organiques, notamment les pesticides. *Phragmites australis* accumule le diuron

essentiellement dans les feuilles (Matamoros *et al.*, 2006 : figure 1) tandis que *Schoenoplectus californicus* accumule plusieurs pesticides organochlorés dans les rhizomes, les racines et les tiges en quantités équivalentes (Miglioranza *et*



Espèce	Nature de la pollution	[Cu] Eau (mg/L)* Sédiment (mg/kg)**	[Cu] Biomasse aérienne (mg/kg)	FT <sup>a</sup>	FBC <sup>b</sup>	Références
<i>Phragmites australis</i>	Naturelle	95**	4,5	0,07	0,05	(Deng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Salix acmophylla</i>	Naturelle	81-1024**	87-227	-	0,22-1,1	(Ozdemir et Sagiroglu, 2000)
<i>Eleocharis valliculosa</i>	Naturelle	5770**	167	0,11	0,03	(Deng <i>et al.</i> , 2004)
<i>Juncus effusus</i>	Naturelle	649**	17	0,35	0,03	Deng <i>et al.</i> , 2004
<i>Phragmites australis</i>	Naturelle	28,1* 1,23**	7	-	0,25 5,7	Bragato <i>et al.</i> , 2006
<i>Phragmites australis</i>	Artificielle	10*	167	0,02	16,7	(Ait Ali <i>et al.</i> , 2002)

◀ Tableau 4 – Extraction du cuivre (Cu) par des macrophytes.

<sup>a</sup> Facteur de translocation (concentration Cu parties aériennes/concentration Cu racines).

<sup>b</sup> Facteur de bioconcentration (concentration Cu parties aériennes/concentration Cu sédiment ou eau).

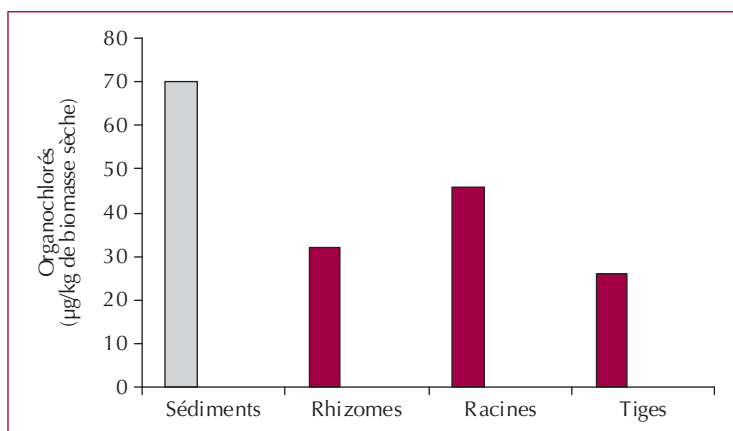
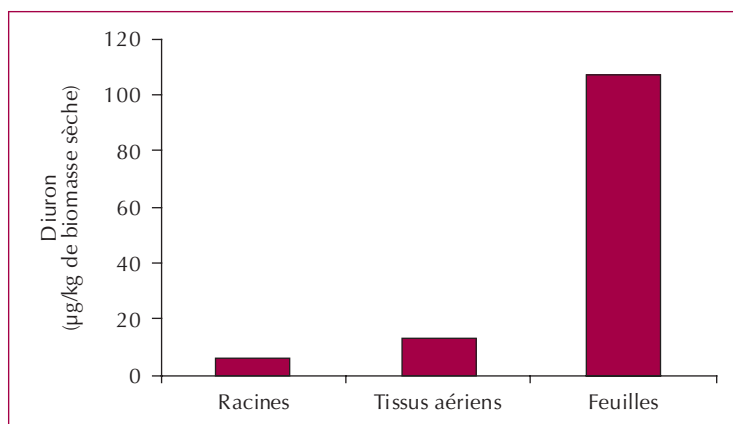
▼ Figure 1 – Accumulation du diuron par *Phragmites australis* (d'après Matamoros *et al.*, 2006).

*al.*, 2004 : figure 2), quantités cependant deux fois plus faible que celles mesurées dans le sédiment (adsorption).

L'absorption par les plantes dépend entre autres des caractéristiques physico-chimiques des molécules (Stottmeister *et al.*, 2003). Par exemple, avec un  $\log K_{ow} < 0,5$ , les molécules trop polaires ne se fixent pas suffisamment sur les racines et ne sont pas activement transportées. Au-delà de 3, elles sont au contraire trop hydrophobes et se fixent à la surface des racines sans pouvoir être absorbées par la plante. La constante d'acidité (pKa) ainsi que la concentration en pesticides jouent également un rôle important.

### Rôle de la microflore associée aux macrophytes

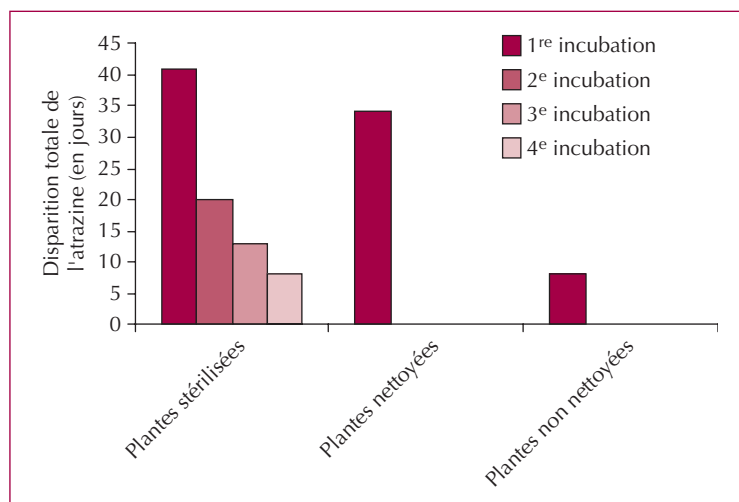
Bien que les macrophytes jouent un rôle direct dans l'absorption et le métabolisme des pesticides, celui-ci demeure limité comme le montre l'exemple de la figure 3 (McKinlay et Kasperek, 1999). La disparition totale de l'atrazine en présence de *Phragmites australis* débarrassé des particules associées au système racinaire (plantes « stériles »), porteuses de micro-organismes, nécessite en effet 40 jours contre seulement 7 jours lorsque la microflore associée à la plante est conservée. Lors d'inoculations successives à partir des plantes « stériles », les micro-organismes colonisent progressivement les plantes, permettant ainsi de réduire le temps de dégradation de 40 à 7 jours. Ainsi, les macrophytes



▲ Figure 2 – Accumulation de pesticides organochlorés par *Schoenoplectus californicus* (d'après Miglioranza *et al.*, 2004).

14. Concentration d'un polluant qui cause un effet toxique donné chez 50 % des individus exposés après un temps d'exposition normalisé, par exemple 24 heures.

▼ Figure 3 – Rôles respectifs de *Phragmites australis* et de la microflore associée dans la disparition totale de l'atrazine (d'après McKinlay *et al.*, 1999).



▼ Tableau 5 – Exemples de constituants des rhizodépôts de macrophytes (d'après Stottmeister *et al.*, 2003).

Composition rhizodépôts	Exemples
Sucres	
Vitamines	Thiamine, riboflavine, pyridoxine, etc.
Acides	Malate, citrate, acides aminés, acide benzoïque
Phénol	

exercent un rôle indirect en dépollution *via* la microflore associée qu'ils entretiennent et orientent (biodiversité) grâce notamment à l'apport d'oxygène permettant le développement d'une microflore aérobie et aux composés carbonés sous forme de rhizodépôts (Stottmeister *et al.*, 2003) : exsudats, mucilages, cellules mortes, etc., soit 10 à 40 % de la production photosynthétique nette (tableau 5). Les rhizodépôts de macrophytes, dont la composition est mal connue, mériteraient d'être mieux caractérisés. Alors que la plupart du temps, les rhizodépôts stimulent la croissance des micro-organismes de la rhizosphère et peuvent servir de source de carbone pour la dégradation de composés difficilement dégradables, par co-métabolisme, des effets négatifs s'observent. Chez *Scirpus lacustris*, par exemple, des dérivés du benzène à l'effet bactéricide présentent un effet négatif sur les bactéries de la rhizosphère.

Par la modification des caractéristiques hydrauliques (filtration) et physiques (inertie thermique,

support d'immobilisation pour les micro-organismes), les macrophytes exercent également un rôle indirect sur la microflore. Un coefficient de perméabilité  $> 10^{-5}$  m/s fournit un compromis entre une circulation efficace de l'eau et une surface suffisante pour la colonisation microbienne et le développement racinaire (Stottmeister *et al.*, 2003).

## L'approche « boîte noire » du rôle épurateur des ZHA

### Évaluation de la capacité de traitement des ZHA

Les performances des traitements sont évaluées le plus souvent sur la base d'analyses chimiques (concentration[s] en pesticide[s] étudié[s]) et/ou, dans certains cas, sur la base de bio-essais (écotoxicologie). Cette deuxième approche ne permet ni d'identifier le(s) pesticide(s) des échantillons analysés, ni leur concentration, mais présente en revanche deux atouts majeurs. Il s'agit d'une part de la prise en compte de l'ensemble des molécules de pesticides d'un échantillon, y compris les métabolites parfois plus toxiques que les molécules « mères » (exemple du 3,4 dichloroaniline comparé au diuron dont les  $CE_{50}^{14}$  sont respectivement de 0,49 et 68 mg/L), tandis qu'en raison du coût élevé des analyses chimiques pour chacune des molécules, seules quelques-unes sont sélectionnées. D'autre part, les bio-essais évaluant la toxicité des contaminants sur des organismes clés des écosystèmes terrestres ou aquatiques, permettent d'évaluer directement le rôle des ZHA dans la réduction de l'impact environnemental des pesticides. Ces analyses font appel à différents organismes (crustacées, poissons, insectes, plantes) lors de tests d'écotoxicité aiguë ou chronique (tableau 6).

Quel que soit le type d'analyse, l'abattement de la pollution et la réduction de la toxicité sont le plus souvent calculés entre l'entrée et la sortie des ZHA, ce qui est insuffisant pour faire la différence entre ce qui relève de simples phénomènes d'adsorption abiotiques et de phénomènes biotiques (extraction/dégradation par les plantes et/ou dégradation microbienne). Toute amélioration des performances de traitement des ZHA rend ainsi indispensable une meilleure compréhension de leur fonctionnement.



Espèce	Matrice	Durée exposition	Toxicité	Références	
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacée	Eau	48 h	Aiguë	Bouldin <i>et al.</i> , 2005
<i>Pimephales promelas</i>	Poisson	Eau	48 h	Aiguë	
<i>Chironomus tentans</i>	Vers	Sédiment	10 j	Chronique	
<i>Chironomus sp.</i>	Insecte	Eau	24 h	Aiguë	Schulz <i>et al.</i> , 2001
<i>Hyalella azteca</i>	Crustacée	Eau	48 h	Aiguë	Schulz <i>et al.</i> , 2003
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crustacée	Eau	96 h	?	Sherrard <i>et al.</i> , 2004
<i>Pimephales promelas</i>	Poisson	Eau	96 h		
<i>Lemna minor</i>	Plante	Eau	17 j	Chronique	Cheng <i>et al.</i> , 2002

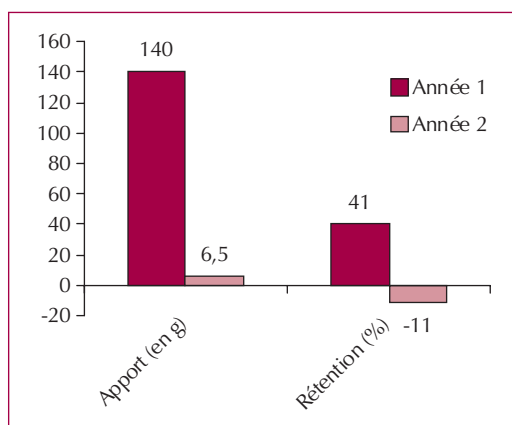
◀ Tableau 6 – Bio-essais employés pour évaluer les performances des ZHA dans le traitement des pesticides.

## Ouvrir la boîte noire pour optimiser les traitements

### PARAMÈTRES ABIOTIQUES

#### Adsorption/désorption

L'abattement de la pollution mesuré en sortie de ZHA traduit très souvent des phénomènes d'adsorption, d'autant plus lorsque les ZHA ont accumulé des sédiments. Ces phénomènes d'adsorption peuvent même être prépondérants dans le cas de métaux (Lee et Scholz, 2007 : tableau 7). La présence de matériaux adsorbants dans les ZHA (sédiments accumulés, surface de l'ouvrage, biomasse végétale et microbienne) contribue ainsi au stockage des polluants, évitant ainsi leur dispersion dans l'environnement, dans la limite de leur capacité de stockage et des risques de désorption (Braskerud et Haarstad, 2003 : figure 4).



▲ Figure 4 – Adsorption (en %) du métalaxyl dans une ZHA (d'après Braskerud et Haarstad, 2004). La valeur négative correspond à un phénomène de désorption.

▼ Tableau 7 – Part des phénomènes d'adsorption et de phytoextraction dans l'abattement des teneurs en Cu et Ni dans une ZHA (d'après Lee et Scholz, 2007).

	Apport (mg/L)	Abattement (%)	Adsorption sur le sédiment (%)	Extraction par la biomasse aérienne (%)
Cu	1	96	99,9	0,1
Ni	1	88	99,7	0,3

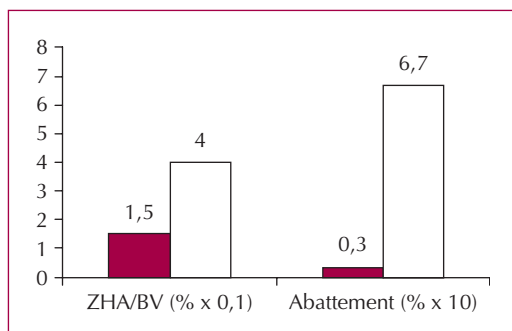
#### Géométrie de l'ouvrage

La longueur de la ZHA (tableau 8) ainsi que le ratio ZHA/BV (figure 5) sont des paramètres qui comptent également dans l'abattement de la charge polluante. Une augmentation de la performance épuratoire des ZHA consiste à augmenter le temps de contact entre les pesticides, les matériaux adsorbants (sédiment accumulé dans les ZHA), les plantes et les micro-organismes, grâce à un allongement du trajet entre l'entrée et la sortie de la ZHA. Par exemple, une circulation sinueuse de l'eau dans la ZHA permet d'éviter de modifier la géométrie de la ZHA.

▼ Tableau 8 – Longueur de la ZHA nécessaire pour un « zéro » rejet en pesticides.

Pesticide	Concentration (µg/L)	Longueur de la ZHA (m)	Surface de la ZHA (m <sup>2</sup> )	Références
Atrazine	73-147	100-280	1 400-3 920	Moore <i>et al.</i> , 2000
Métolachlore	73-147	100-400	1 400-5 600	Moore <i>et al.</i> , 2001

► Figure 5 – Abatement de la concentration en pesticides entre l'entrée et la sortie d'une ZHA en fonction du rapport des surfaces entre la ZHA et le bassin versant correspondant (d'après Blankenberg *et al.*, 2006).



### Paramètres biotiques

Sans que l'on puisse faire la distinction dans la réduction de la charge polluante entre la plante et la microflore qui colonise les ZHA, la présence de végétaux joue un rôle important.

L'espèce végétale doit être choisie avec précision en fonction de l'objectif poursuivi. Le tableau 9 montre que selon le pesticide à traiter et la partie de la plante qui est récoltée, l'espèce végétale à retenir ne sera pas la même (Bouldin *et al.*, 2006). Par ailleurs, la performance du traitement dépend non seulement de l'espèce ou de l'association

▼ Tableau 9 – Influence de l'espèce végétale et de la partie récoltée sur l'accumulation de pesticides après 8 jours de culture en hydroponie (d'après Bouldin *et al.*, 2006).

	µg d'herbicide/kg de biomasse aérienne (plante entière)	
	<i>J. Effusus</i>	<i>L. peploides</i>
Atrazine*	4 500 (15 000)	4 700 (8 000)
Lambda-cyhalothrine*	250 (800)	0 (1 500)

\* Concentrations inférieures à la limite de détection dans la solution dans laquelle sont cultivés les macrophytes.

▼ Tableau 10 – Évolution de la couverture végétale dans une ZHA (d'après Rose *et al.*, 2006).

Date de plantation	Novembre/décembre 2001	
Espèces plantées	<i>Persicaria spp.</i> + <i>Ludwigia peploides</i> + <i>Myriophyllum papillosum</i> + <i>Juncus usitatus</i> + <i>Bolboschoenus medianus</i> + <i>Typha domingensis</i>	<i>Persicaria spp.</i> + <i>Bolboschoenus medianus</i> + <i>Typha domingensis</i>
Surface couverte	20 % (mars 2002)	95 % (novembre 2002)

d'espèces végétales, mais aussi du délai entre la date de plantation et celle de l'analyse. Alors que le temps nécessaire à la disparition de l'atrazine atteint 52 jours, un an après plantation avec l'association *Typha latifolia*, *iris pseudacorus* et *Phragmites australis* contre 32 jours avec *Schoenoplectus lacustris*, ce délai décroît fortement un an plus tard (7 jours) et ne dépend plus de l'espèce végétale (McKinlay et Kasperek, 1999).

On peut émettre l'hypothèse selon laquelle la microflore s'installe progressivement lorsque les plantations sont réalisées, d'où l'effet différencié selon l'espèce végétale considérée la première année, sur le traitement de l'atrazine. Après deux ans, la microflore représente le paramètre principal expliquant le traitement de l'atrazine. L'une des limites des traitements biologiques *in situ* vient de la variabilité temporelle des performances des traitements. En hiver, l'activité rhizosphérique décroît d'environ 20 % et cesse par temps froid avec une reprise d'activité seulement 3 mois après la fin de cette période (Brix, 1987). Enfin, l'évolution naturelle de la couverture végétale peut se traduire par une évolution de la performance des traitements (Rose *et al.*, 2006 : tableau 10). La plantation de végétaux connus pour être pionniers dans la colonisation des ZHA paraît ainsi la stratégie la plus pertinente afin de favoriser la constance des traitements.

## Optimiser et fiabiliser le traitement des pesticides dans les ZHA

### Temps de séjour des pesticides et vitesse de traitement biologique : le point clé

L'utilisation des ZHA en tant que lieux de traitements, en complément de leur vocation d'ouvrage compensateur, requiert une démarche de génie des procédés afin d'optimiser leurs performances de traitement (rendement et vitesse de dégradation des pesticides, temps de séjour dans les ZHA, etc.). Les ZHA doivent en effet être considérées comme des bioréacteurs « ouverts » dont la maîtrise du fonctionnement est certes complexe, à la différence des bioréacteurs clos, mais vers laquelle on doit tendre. En effet, les valeurs de plusieurs paramètres peuvent varier simultanément (température, humidité, concentrations en pesticides, temps de séjour, etc.) et modifier les performances de traitement par la microflore (bioremédiation) et les plantes (phytoremédiation). En retour, la croissance des

plantes, par exemple, augmentera le niveau d'évapotranspiration et abaissera l'humidité du sédiment accumulé dans les ZHA, avec des répercussions probables sur les caractéristiques physico-chimiques, hydrauliques et microbiologiques du sol et *in fine* sur les performances du traitement. Ainsi, il n'est pas certain, à certaines périodes où l'activité biologique est réduite et/ou lors de certains épisodes – traitement phytosanitaire suivi d'un orage engendrant un ruissellement – que les vitesses de dégradation microbienne des pesticides et de dégradation/extraction par les plantes soient suffisantes pour traiter la totalité des flux de pesticides, en raison notamment de leur temps de séjour trop court dans les ZHA.

Afin d'améliorer les performances du procédé, une première étape peut consister à augmenter le temps de séjour des pesticides. Cette augmentation se révèle indispensable lors des quelques épisodes ruisselants annuels où les temps de séjours peuvent être réduits à quelques heures par comparaison à des durées de traitement beaucoup plus longues pour des systèmes biologiques. En revanche, la durée des inter-épisodes est suffisamment longue pour que les pesticides soient progressivement traités. Augmenter le volume des ZHA permet d'y répondre mais pose la question de la disponibilité du terrain et du surcoût de l'équipement (nouvelle ZHA ou agrandissement d'une ZHA existante). Sans modifier le volume, le temps de séjour peut être augmenté, indépendamment du flux, en favorisant temporairement le stockage des pesticides par adsorption sur des matériaux adéquats dont

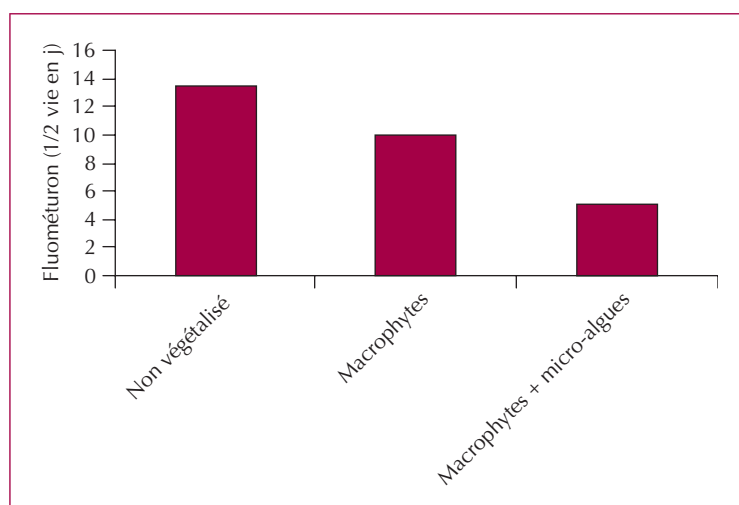
certain ont déjà fait l'objet de tests (tableau 11). Cela permet d'éviter toute fuite de pesticides en sortie de ZHA ou de la limiter, le temps que l'activité biologique assure le traitement. Ce système séquentiel (stockage/traitement) permet ainsi de mettre en œuvre des ZHA de dimensions réduites et de ne pas modifier celles existantes. Bien que les sédiments accumulés progressivement dans les ZHA présentent des capacités d'adsorption non négligeables, celles-ci varient dans le temps en fonction de la quantité de sédiment accumulé et de leur nature (texture, composition chimique minérale et organique). Les supports d'adsorption introduits dans les ZHA peuvent aussi servir aux micro-organismes de niches écologiques favorables à leur développement, offrant des surfaces propices à la formation de biofilms. La proximité entre les micro-organismes et les pesticides (métaux inclus) peut ainsi faciliter leur dégradation et/ou la modification de leur extractabilité. Enfin, on peut concevoir de mettre au point des systèmes complets à introduire dans les ZHA, associant le matériau adsorbant inoculé avec un consortium microbien sélectionné et une ou plusieurs espèces végétales.

Une deuxième option (Tournebize *et al.*, 2006) part du constat que la plus grande partie des pesticides est entraînée dès le début du phénomène de ruissellement. L'entrée d'eau dans la ZHA dédiée au traitement des pesticides est alors asservie au débit pour lequel un seuil est défini au-dessus duquel le flux d'eau est dérivé dans un canal (*by-pass*) ou dans une autre ZHA à usage purement hydraulique (bassin de décantation-

Support	Pesticide/métal	Adsorption (A) Support + Micro-organismes (SM) immobilisés (= adsorption/ dégradation)	Références
Hydrolysats alcalins de pulpe de betterave	Métaux	SM	Harel <i>et al.</i> , 1998
Chitosan modifié	Méthyl-Parathion	A	Yoshizuka <i>et al.</i> , 2000
Zéolite	Atrazine	A (optimum avec les zéolites plus hydrophobes)	Bottero <i>et al.</i> , 1994
	PCP	A	Dercova <i>et al.</i> , 2007
	Métaux	A	Querol <i>et al.</i> , 2006
Lignine + alginate	Isoproturon	A	Van Beinum <i>et al.</i> , 2006

◀ Tableau 11 – Supports ayant des propriétés d'adsorption de pesticides et/ou de métaux.

sédimentation). Ainsi, cette stratégie optimise le flux de pesticides interceptés dans un minimum de volume d'eau (lié à une contrainte foncière devant être minimale). Cette technique évite à la fois de diluer les pesticides et de contrôler les volumes entrant afin d'assurer un temps de séjour propice, dans la zone elle-même, à la dissipation des pesticides. Cependant, en ne traitant pas toute l'eau de ruissellement, il est évident que l'aménagement ne permettra pas une réduction de 100 % des flux, mais un objectif de 50 % semble réalisable à condition de proposer des solutions techniques d'optimisation de fonctionnement hydraulique et de dégradation.



▲ Figure 6 – Effet d'un mélange de macrophytes associés ou non à des micro-algues sur la disparition du fluométron (d'après Rose *et al.*, 2006).

## Optimiser le fonctionnement des plantes et des micro-organismes

Le choix des végétaux en phytoremédiation est crucial en raison de leurs capacités propres de dégradation/extraction de pesticides, mais surtout pour leur rôle dans l'établissement ou le maintien d'une microflore efficace. Lorsque des plantations sont réalisées, le choix de macrophytes pré-adaptés aux pesticides à traiter permet par ailleurs de réduire le délai nécessaire pour atteindre le niveau optimal de phytoremédiation. Dans certains cas, les micro-algues pourraient être choisies préférentiellement aux macrophytes en raison de capacités de traitement plus élevées (figure 6).

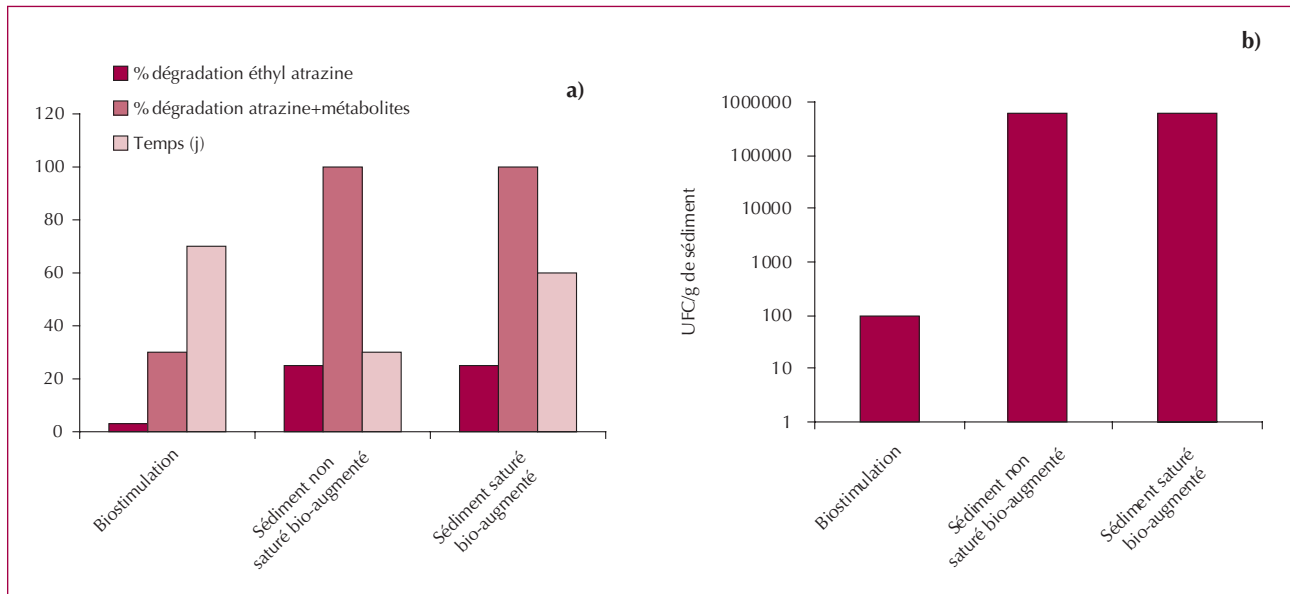
La bioremédiation regroupe deux techniques : la biostimulation<sup>15</sup> et la bio-augmentation<sup>16</sup> dont les avantages et inconvénients sont rassemblés

**15.** La biostimulation consiste à accroître l'activité de la microflore indigène notamment en termes de croissance et de dégradation, par apport de nutriments (carbonés comme source d'énergie, minéraux) et/ou d'accepteurs finaux d'électrons (oxygène, nitrate, sulfate) pour pallier la pauvreté en nutriments disponibles pour les micro-organismes.

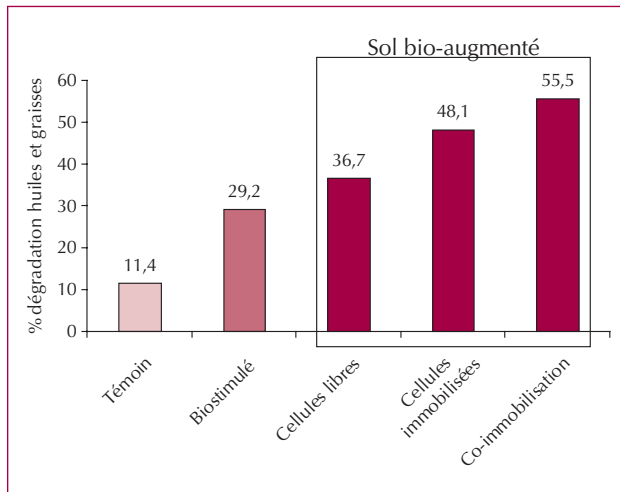
**16.** La bio-augmentation est caractérisée par l'ajout de micro-organismes d'intérêt dans le sol, dans le but de stimuler la dégradation des polluants organiques et d'agir sur la spéciation des polluants inorganiques. Les micro-organismes employés peuvent être issus de sélections réalisées à partir d'échantillons environnementaux (sol, sédiment, boue, etc.). Ils sont ensuite cultivés en masse et inoculés dans leur environnement d'origine ou dans un autre environnement.

▼ Tableau 12 – Avantages et limites de la bio-augmentation et de la biostimulation.

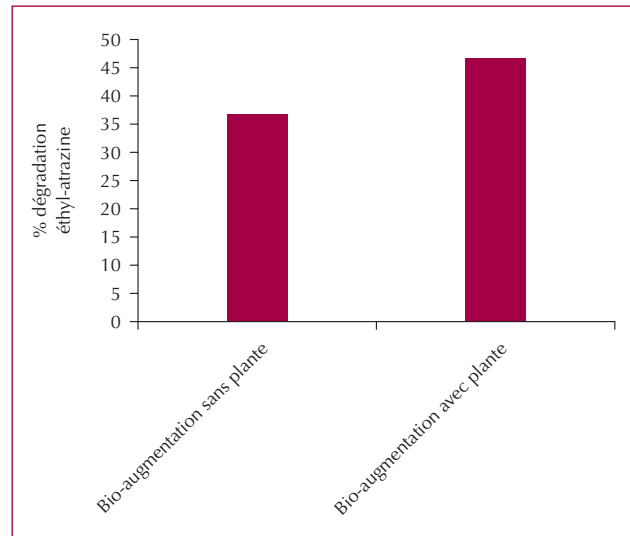
	Atouts	Faiblesses
Bio-augmentation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inoculation de micro-organismes « spécialisés » (métabolisme connu, performances élevées).</li> <li>• Enrichissement du sédiment de la ZHA éventuellement dépourvu de micro-organismes dégradant les pesticides (sédiment provenant de la sub-surface du sol).</li> <li>• Possibilité de formulation avec un support adapté favorisant la survie microbienne et association avec une (plusieurs) espèce(s) végétale(s).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Survie.</li> <li>• Colonisation.</li> <li>• Performances qui peuvent diminuer dans le temps.</li> </ul>
Biostimulation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicité de la technique.</li> <li>• Stimulation de micro-organismes cultivables et non cultivables.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stimulation à « l'aveugle » des micro-organismes (résultat aléatoire) pouvant conduire à favoriser des micro-organismes inadaptés à l'objectif du traitement.</li> </ul>



▲ Figure 7 – Dégradation de l'atrazine par biostimulation ou bio-augmentation d'une ZHA. a) % de dégradation de l'atrazine et de ses métabolites, b) concentration en micro-organismes impliqués dans la dégradation de l'atrazine (d'après Runes *et al.*, 2001).



▲ Figure 8 – Biostimulation comparée à différentes techniques de bio-augmentation appliquées à la dégradation d'huiles et de graisses (d'après Cunningham *et al.*, 2004).



▲ Figure 9 – Dégradation de l'éthyl-atrazine dans une ZHA par bio-augmentation couplée à la phytoremédiation avec *Typha latifolia* (d'après Runes *et al.*, 2001).

dans le tableau 12. La bio-augmentation peut par exemple réduire la durée du traitement et augmenter le taux de dégradation de l'atrazine (Runes *et al.*, 2001 : figure 7). Lors de la bio-augmentation d'un sol, les micro-organismes peuvent être apportés sous forme de suspensions microbiennes (cellules libres) ou de cellules immobilisées afin d'augmenter leur survie (Cassidy *et al.*, 1996).

L'utilisation de consortia microbiens peut également se révéler judicieuse. L'utilisation de ces différentes stratégies de bioremédiation est illustrée par l'exemple de la figure 8.

Enfin, le couplage de la bioremédiation et de la phytoremédiation appelé rhizoremédiation

(Kuiper *et al.*, 2004) paraît être une stratégie prometteuse, en plein développement dans le cas de pollutions métalliques affectant les sols (Lebeau *et al.*, sous presse). La figure 9 donne l'exemple du traitement de l'éthyl atrazine grâce à l'association d'un consortium microbien présélectionné pour sa capacité à dégrader l'atrazine et de *Typha latifolia*, comparée à la bio-augmentation seule.

## Conclusion

En raison du transit possible des pesticides par les ZHA, ces dernières se révèlent être des lieux adaptés au développement et à la mise en œuvre

de systèmes de traitement biologique performants, à l'image de ceux des stations d'épuration. La capacité à découpler l'apport et le traitement des pesticides constitue un préalable au développement de tout système de traitement dont les vitesses peuvent être largement inférieures aux temps de séjour des pesticides. Le développement de triplets matériaux adsorbants (stockage des pesticides dans les ZHA)/macrophytes/micro-organismes constitue une approche innovante à tester et à valider dans différentes situations (nature des pesticides, des macrophytes, des temps de séjour, etc.). □

## Résumé

Les zones humides artificielles (ZHA) constituent un lieu de passage privilégié des pesticides contenus dans les eaux de ruissellement. Alors qu'un abattement plus ou moins important de la charge en pesticides est couramment observé en sortie de ZHA, celui-ci n'est pas optimisé. Cette synthèse recense les paramètres clés abiotique et biotique (micro-organismes, macrophytes) expliquant le rôle des ZHA dans le traitement des pesticides. Des pistes sont proposées pour améliorer les performances de ces procédés de traitement. Un temps de séjour minimum des pesticides compatible avec leur vitesse de dégradation/extraction par voie biologique (bioremédiation, phytoremédiation) doit en particulier être respecté. Ce temps de séjour peut être découplé de l'intensité du ruissellement en favorisant l'adsorption des pesticides sur des matériaux adéquats introduits dans les ZHA.

## Abstract

Most of pesticides contained in runoff waters go through constructed wetlands (CW). A decrease in pesticide concentrations is usually shown at the outlet of CW, without being optimized nevertheless. Basing on abiotic and biotic (microorganisms, macrophytes) parameters, this review aims at explaining the CW functioning for pesticide treatment. Suggestions are made to enhance performances of these process. In particular, a minimum residence time of pesticides compatible with their biological degradation/extraction rate (bioremediation, phytoremediation) must be respected. Residence time can be set irrespective of the runoff level by improving pesticide adsorption on materials placed in CW.

## Bibliographie

- AIT ALI, N., BERNAL, M.-P., MOHAMMED, A., 2002, Tolerance and bioaccumulation of copper in *Phragmites australis* and *Zea mays*, *Plant and Soil*, V239, p. 103-111.
- APRONA, 2005, *Inventaire 2003 de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur*, Région Alsace, Strasbourg, p. 22.
- BANKSTON, J.-L., SOLA, D.-L., KOMOR, A.-T., DWYER, D.-F., 2002, Degradation of trichloroethylene in wetland microcosms containing broad-leaved cattail and eastern cottonwood, *Water Research*, n° 36, p. 1539-1546.
- BLANKENBERG, A.-G.-B., BRASKERUD, B., HAARSTAD, K., 2006, Pesticide retention in two small constructed wetlands : treating non-point source pollution from agriculture runoff, *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, n° 86, p. 225-231.
- BOTTERO, J.-Y., KHATIB, K., THOMAS, F., JUCKER, K., BERSILLON, J.-L., MALLEVIALLE, J., 1994, Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays, in the presence of background organics, *Water Research*, n° 28, p. 483-490.



- BOULDIN, J.-L., FARRIS, J.-L., MOORE, M.-T., SMITH, J.-S., COOPER, C.-M., 2006, Hydroponic uptake of atrazine and lambda-cyhalothrin in *Juncus effusus* and *Ludwigia peploides*, *Chemosphere*, n° 65, p. 1049-1057.
- BOULDIN, J.-L., FARRIS, J.-L., MOORE, M.-T., SMITH, S., STEPHENS, J.-W.-W., COOPER, C.-M., 2005, Evaluated fate and effects of atrazine and lambda-cyhalothrin in vegetated and unvegetated microcosms, *Environmental Toxicology*, n° 20, p. 487-498.
- BRAGATO, C., BRIX, H., MALAGOLI, M., 2006, Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed, *Environmental Pollution*, n° 144, p. 967-975.
- BRASKERUD, B.-C., HAARSTAD, K., 2003, Screening the retention of thirteen pesticides in a small constructed wetland, *Water Science & Technology*, n° 48, p. 267-274.
- BRIX, H., 1987, Treatment of wastewater in the rhizosphere of wetland plants – the root-zone method, *Water Science & Technology*, n° 19, p. 107-118.
- CASSIDY, M.-B., LEE, H., TREVORS, J.-T., 1996, Environmental applications of immobilized microbial cells : A review, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, n° 16, p. 79-101.
- CHENG, S., VIDA KOVIC-CIFREK, Z., GROSSE, W., KARRENBROCK, F., 2002, Xenobiotics removal from polluted water by a multifunctional constructed wetland, *Chemosphere*, n° 48, p. 415-418.
- CULL, R.-H., HUNTER, H., HUNTER, M., TRUONG, P.-N., 2000, Application of vetiver grass technology in off-site pollution control. II. Tolerance of vetiver grass towards high levels of herbicides under wetland conditions, in : *Proceedings of the Second International Vetiver Conference*, Thailand, p. 462-471.
- DENG, H., YE, Z.-H., WONG, M.-H., 2004, Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China, *Environmental Pollution*, n° 132, p. 29-40.
- DERCOVA, K., SEJAKOVA, Z., SKOKANOVA, M., BARANCIKOVA, G., MAKOVNIKOVA, J., 2007, Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) using humic acids bound on zeolite, *Chemosphere*, n° 66, p. 783-790.
- DOMANGE, N., 2005, *Étude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin)*, thèse de l'ULP, 270 p. + annexes.
- HAARSTAD, K., BRASKERUD, B.-C., 2005, Pesticide retention in the watershed and in a small constructed wetland treating diffuse pollution, *Water Science & Technology*, n° 51, p. 143-150.
- HAREL, P., MIGNOT, L., SAUVAGE, J.-P., JUNTER, G.-A., 1998, Cadmium removal from dilute aqueous solution by gel beads of sugar beet pectin, *Industrial Crops and Products*, n° 7, p. 239-247.
- IFEN, 2006, *Les pesticides dans les eaux : données 2003 et 2004*, Les dossiers, n° 5, 40 p.
- KUIPER, I., LAGENDIJK, E.-L., BLOEMBERG, G.-V., LUGTENBERG, B.-J.-J., 2004, Rhizoremediation : a beneficial plant-microbe interaction, *Molecular Plant-Microbe Interactions*, n° 17, p. 6-15.
- KURTZ, J.-C., YATES, D.-F., MACAULEY, J.-M., QUARLES, R.-L., GENTHNER, F.-J., CHANCY, C.-A., DEVEREUX, R., 2003, Effects of light reduction on growth of the submerged macrophyte *Vallisneria spiralis* and the community of root-associated heterotrophic bacteria, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, n° 291, p. 199-218.
- LEBEAU, T., BRAUD, A., JÉZÉQUEL, K., Performance of bioaugmentation-assisted phytoextraction applied to metal contaminated soils : a review, *Environmental Pollution*, in press.
- LECOMTE, V., 1999, *Transferts de produits phytosanitaires par ruissellement et érosion de la parcelle au bassin versant*, thèse de doctorat, ENGREF, Paris, 212 p.
- LEE, B.-H., SCHOLZ, M., 2007, What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff ?, *Ecological Engineering*, n° 29, p. 87-95.
- LOUCHARD, X., VOLTZ, M., ANDRIEUX, P., MOUSSA, R., 2001, Herbicides runoff at field and watershed scales in mediterranean vineyard area, *Journal of Environment Quality*, n° 30, p. 982-991.
- MATAMOROS, V., PUIGAGUT, J., GARCIA, J., CODONY, F., MORATO, J., BAYONA, J.-M., Behavior of selected framework EU directive priority pollutants in subsurface flow constructed wetlands, in : *Proceeding of the 10th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Portugal, p. 559-565.

- MCKINLAY, R.-G., Kasperek, K., 1999, Observations on decontamination of herbicide-polluted water by marsh plant systems, *Water Research*, n° 33, p. 505-511.
- MIGLIORANZA, K.-S.-B., DE MORENO, J.-E.-A., MORENO, V.-J., 2004, Organochlorine pesticides sequestered in the aquatic macrophyte *Schoenoplectus californicus* (C.A. Meyer) Sojak from a shallow lake in Argentina, *Water Research*, n° 38, p. 1765-1772.
- MOORE, M.-T., BENNETT, E.-R., COOPER, C.-M., SMITH, J.-S., FARRIS, J.-L., DROUILLARD, K.-G., SCHULZ, R., 2006, Influence of vegetation in mitigation of methyl parathion runoff, *Environmental Pollution*, n° 142, p. 288-294.
- MOORE, M.T., RODGERS, J.H., SMITH, S., COOPER, C.M., 2001, Mitigation of metolachlor-associated agricultural runoff using constructed wetlands in Mississippi, USA, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 84, p. 169-176.
- MOORE, M.-T., RODGERS J.-R., J.-H., COOPER, C.-M., SMITH Jr, S., 2000, Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff, *Environmental Pollution*, 110, p. 393-399.
- MOORE, M.T., SCHULZ, R., COOPER, C.M., SMITH, S., RODGERS, J.H., 2002. Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands, *Chemosphere*, n° 46, p. 827-835.
- NG, H.-Y.-F., GAYNOR, J.-D., TAN, C.-S., DRURY, C.-F., 1995, Dissipation and loss of atrazine and metolachlor in surface and subsurface drain water : a case study, *Water research*, n° 10, p. 2309-2317.
- OZDEMIR, Z., SAGIROGLU, A., 2000, *Salix acmophylla*, *Tamarix smyrnensis* and *Phragmites australis* as biogeochemical indicators for copper deposits in Elazig, Turkey, *Journal of Asian Earth Sciences*, n° 18, p. 595-601.
- QUEROL, X., ALASTUEY, A., MORENO, N., ALVAREZ-AYUSO, E., GARCÍ'A-SANCHEZ, A., CAMA, J., AYORA, C., SIMON, M., 2006 – Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash, *Chemosphere*, n° 62, p. 171-180.
- ROSE, M.-T., SANCHEZ-BAYO, F., CROSSAN, A.-N., KENNEDY, I.-R., 2006, Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland, *Chemosphere*, n° 63, p. 1849-1858.
- RUNES, H., JENKINS, J., BOTTOMLEY, P., 2001, Atrazine degradation by bioaugmented sediment from constructed wetlands, *Applied Microbiology and Biotechnology*, V57, p. 427-432.
- SCHULZ, R., MOORE, M.-T., BENNETT, E.-R., FARRIS, J.-L., SMITH, S., COOPER, C.-M., 2003a, Methyl parathion toxicity in vegetated and nonvegetated wetland mesocosms, *Environmental toxicology and Chemistry*, n° 22, p. 1262-1268.
- SCHULZ, R., MOORE, M.-T., BENNETT, E.-R., MILAM, C.-D., BOULDIN, J.-L., FARRIS, J.-L., SMITH, S., COOPER, C.-M., 2003b, Acute Toxicity of Methyl-Parathion in Wetland Mesocosms : Assessing the Influence of Aquatic Plants Using Laboratory Testing with *Hyalella azteca*, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, V45, p. 331-336.
- SCHULZ, R., PEALL, S.-K.-C., 2001, Effectiveness of a Constructed Wetland for Retention of Nonpoint-Source Pesticide Pollution in the Lourens River Catchment, South Africa, *Environ. Sci. Technol.*, n° 35, p. 422-426.
- SHERRARD, R.-M., BEARR, J.-S., MURRAY-GULDE, C.-L., RODGERS, J.-H., SHAH, Y.-T., 2004, Feasibility of constructed wetlands for removing chlorothalonil and chlorpyrifos from aqueous mixtures, *Environmental Pollution*, n° 127, p. 385-394.
- STEARMAN, G.-K., GEORGE, D.-B., CARLSON, K., LANSFORD, S., 2003. Pesticide Removal from Container Nursery Runoff in Constructed Wetland Cells, *J Environ Qual*, n° 32, p. 1548-1556.
- STOTTMEISTER, U., WIENER, A., KUSCHK, P., KAPPELMEYER, U., KASTNER, M., BEDERSKI, O., MULLER, R.-A., MOORMANN, H., 2003, Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment, *Biotechnology Advances*, n° 22, p. 93-117.
- TOURNEBIZE, J., CARLUER, N., MOLLE, P., NÉDÉLEC, Y., VINCENT, B., 2006, *TRUST-EA : Traitement rustique des eaux agricoles, Rapport d'avancement 2006*, Cemagref, 60 p.
- VANBEINUM, W., BEULKE, S., BROWN, C.-D., 2006, Pesticide Sorption and Desorption by Lignin Described by an Intraparticle Diffusion Model, *Environ. Sci. Technol.*, n° 40, p. 494-500.
- YOSHIZUKA, K., LOU, Z., INOUE, K., 2000. Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal, *Reactive and Functional Polymers*, n° 44, p. 47-54.