

EFFET DES ACIDES ORGANIQUES SUR L'INDICE ÉCOTOXIQUE DES MÂCHEFERS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES (MIOM)

Laetia Quilice*, Annie Praud-Tabaries*, Frank Tabaries**, Bernard Siret**

* Laboratoire RCMO, Université de Toulon et du Var, La Garde

** LAB SA, groupe CNIM, Lyon

En France, l'incinération (avec ou sans récupération d'énergie) traite près de 50 % des déchets ménagers. Le principal sous-produit (en poids) issu de l'incinération est le mâchefer. La gestion du mâchefer a été encadrée par une circulaire qui permet son classement. Les mâchefers doivent subir différents tests physico-chimiques et peuvent être ainsi classés dans une catégorie permettant leur valorisation ou non. Dans cette étude il nous a semblé intéressant de coupler cette caractérisation physico-chimique avec des tests biologiques pour apporter une nouvelle approche de caractérisation du mâchefer. Cette étude a permis de montrer qu'il est difficile d'effectuer une corrélation directe entre les caractéristiques physico-chimiques du mâchefer (habituellement étudiées) et leurs réponses aux biotests. Par contre, il existerait une relation entre leur teneur en acides carboxyliques et l'indice écotoxique de chacun des mâchefers. Ces résultats montrent que la caractérisation du carbone organique présent dans les mâchefers est nécessaire pour élaborer un classement cohérent entre les résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique du Miom et les indices d'écotoxicité calculés à partir des différents biotests réalisés sur les mâchefers.

In France, incineration, with or without heat recovery, handles about 50 % of municipal waste. The main by-product of the process is the bottom ash. Bottom ash disposal is regulated by a directive that allows or not the disposal. The bottom ash must undergo physico-chemical tests and depending on the results are sorted into different classes allowing the re-use or not. This study shows that it is difficult to find a direct-correlation between the well studied leaching and physico-chemical tests and the biotest response. However, we find a correlation between the carboxylic acids amount and the ecotoxicologic index for the bottom ash. These results demonstrate that organic carbon characterisation in the bottom ash is needed if one wants to have a coherent sorting procedure for the bottom ashes.

INTRODUCTION

La production française d'ordures ménagères est à l'heure actuelle d'environ 22 millions de tonnes par an^[1]. Parmi les différents modes d'élimination (incinération, recyclage, compostage, mise en décharge), l'incinération avec ou sans récupération d'énergie traite près de 50 % des déchets ménagers. L'incinération des ordures ménagères est une technique permettant la réduction significative des déchets (à plus de 90 % en volume). Ce traitement, produisant de l'énergie, génère des résidus solides, les mâchefers et les cendres volantes. Les mâchefers, qui font l'objet de cette étude, représentent environ 80 % des résidus produits. Ils contiennent majoritairement des composés inertes (silicates)^[2] c'est pourquoi ce matériau peut être dans de nombreux cas valorisé et réutilisé dans les constructions routières. Les mâchefers renferment également des quantités variables de métaux lourds^[3] et de composés organiques^[4, 5, 6, 7], qui peuvent donc être rejetés dans l'environnement lors des pluies par exemple. Aussi, le contrôle et la maîtrise de la concentration de ces substituants dans les mâchefers constitue un enjeu important.

Le réemploi des mâchefers est réglementé par la circulaire du 9 mai 1994^[8] qui définit un test de lixiviation (suivant la norme X31-210)^[9] et des mesures de taux d'imbrûlés permettant d'écarter ceux dont l'utilisation pourrait s'avérer néfaste pour l'environnement. Cette réglementation met en œuvre des analyses basées sur des réactions physico-chimiques. Depuis 1998, une nouvelle approche, complémentaire à la première, et basée sur des tests biologiques permet de mieux appréhender la qualité des mâchefers et donc leur réemploi.

Nous présentons ici les résultats obtenus à partir du couplage des deux approches sur différents types de mâchefers à savoir : la caractérisation physico-chimique obtenue à partir des tests de lixiviations réglementaires^[8, 9] et des extractions de composés organiques, et la caractérisation biologique effectuée à l'aide de différents tests écotoxicologiques.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Échantillonnage des mâchefers issus de l'incinération de déchets ménagers (Miom)

La nature chimique des mâchefers est très fortement liée à la nature des déchets incinérés, au type d'incinérateur et aux conditions de combustion. La composition pondérale moyenne des déchets ménagers français^[10, 11] est la suivante : papier - carton (30 %), matière fermentescible (25 %), verre (12 %), particules fines (10 %), plastiques (10 %), métaux (6 %), textiles (2 %), matériaux indéfinis (5 %).

Nos travaux ont été réalisés sur des Miom issus de nombreuses installations dont la capacité d'incinération est comprise entre 6 tonnes/heure et 30 tonnes/heure. Les caractéristiques des échantillons de mâchefers étudiés sont rassemblées dans le tableau I suivant.

Tableau I : Caractéristiques des mâchefers sélectionnés

N° lot	Type de déchets incinérés
A1	61 % ordures ménagères + 7 % déchets industriels spéciaux + 32 % déchets industriels banals
A'1	Issu de la maturation du mâchefer A1
A2	80 % ordures ménagères + 20 % déchets industriels banals
A'2	Issu de la maturation du mâchefer A2
A3	91 % ordures ménagères + 9 % déchets industriels banals (emballages, cartons)
A'3	Issu de la maturation du mâchefer A3

L'échantillonnage est effectué suivant la méthode des quartages^[12]. Les mâchefers ainsi collectés sont amenés au laboratoire et séchés dans une étuve à 80°C. La teneur en humidité de nos échantillons est en moyenne de 18 %. Les mâchefers utilisés sont broyés à l'aide d'un broyeur à couteau afin d'obtenir des particules de taille inférieure à 250 µm.

Extraction et dosage des composés organiques

Le carbone organique est extrait par une lixiviation de 24 heures au Soxhlet par du toluène sur une échantillon de mâchefer brut séché et broyé. Les extraits ainsi obtenus sont analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG/SM).

L'extraction du carbone organique dissous présent dans les lixiviats est réalisée sur des cartouches Bond Elut de chez Varian (Bond Elut Environ Elut, 6mL SPE), selon un protocole classique comprenant les étapes de conditionnement, de percolation de l'échantillon, de lavage, d'élution et de concentration^[13]. Les extraits obtenus après cette extraction sur phase solide sont également analysés par CG/SM.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse utilisé est un modèle HP 5890 A Serie II équipé d'une colonne

DB5 (30 m ; 0,25 mm de diamètre interne ; 0,25 µm d'épaisseur de film). L'injecteur est maintenu à 280°C en mode « splitless » (1 µL). La température initiale du four est maintenue à 60°C pendant 5 min, le gradient de température est ensuite de 10°C/min jusqu'à 315°C où elle est maintenue stable pendant 15 min.

Le spectromètre de masse couplé est un modèle HP 5979 series MSD (impact électronique, 70 eV). La température de la ligne de transfert est maintenue à 280 °C. L'analyse quantitative est obtenue à partir du mode « scan » qui permet le comptage de tous les ions dans chaque pic. L'intervalle de masse balayé varie de 40 à 450 u.m.a avec une vitesse de 1,8 scan/min.

Procédures analytiques

Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique des mâchefers à été réalisée sur les lixiviats obtenus à partir du test réglementaire de lixiviations successives des échantillons de mâchefers suivant la norme X31-210^[9].

Fraction soluble

La fraction soluble est exprimée comme étant le rapport au poids sec de l'échantillon lixivié, du cumul des valeurs obtenues par pesée du résidu sec de chacun des trois lixiviats. Elle est composée principalement de sels : NaCl, KCl, CaCl₂, CaSO₄.

Taux d'imbrûlés

Le taux d'imbrûlés est déterminé, dans l'attente d'une norme d'analyse spécifique, par la perte de masse de l'échantillon initial après 4 heures de calcination à 500°C.

Analyses de métaux et des sulfates

Le dosage des métaux (Cd, Pb et Hg) est obtenu par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) (Varian AA). La méthode mise en œuvre est, elle aussi, décrite dans les travaux de Tabaries^[14]. L'incertitude des mesures est de l'ordre de 5 %.

Les concentrations en ions sulfates et chrome VI sont déterminées par spectrométrie UV (à une longueur d'onde de 650 nm et 450 nm respectivement) selon la norme française T90-040^[15]. L'incertitude sur les mesures varie entre 5 et 10 %.

Mesure du carbone organique dissous (COD)

L'appareil de mesure utilisé est un analyseur de carbone par voie sèche (Shimadzu TOC 5000). L'échantillon est brûlé à 680°C sous atmosphère d'oxygène pur (gaz vecteur). Le carbone de l'échantillon est ainsi oxydé (avec présence d'un catalyseur platine déposé sur des grains sphériques d'alumine) et l'analyse du CO₂ dégagé se fait par un détecteur infrarouge non dispersif.

Les volumes maxima d'injection sont de 100 µL. Le nombre de mesures pour un même échantillon est géré par un programme couplé au système. Différentes droites d'étalonnage sont effectuées à partir de solution de concentrations connues en carbone. Les échantillons injectés sont acidifiés au moyen d'acide phosphorique,

ce qui permet d'éliminer le carbone minéral sous forme de carbonates et de mesurer directement le carbone organique dissous. L'incertitude de mesures est de l'ordre de 2 %.

Caractérisation biologique

Tests de toxicité réalisés sur les lixiviats

Quatre tests sont communément réalisés pour évaluer la toxicité des lixiviats :

1°- Test d'immobilisation sur microcrustacés (*Daphnia magna*) NF EN Iso 6341 de mai 1996^[16].

Ce test repose sur la détermination de la concentration qui, en 24 heures et/ou 48 heures, immobilise 50 % des daphnies mises en expérimentation.

Cette concentration, dite concentration d'immobilisation est désignée par $CI_{50\%}$.

L'essai est conduit en deux étapes : d'abord un essai préliminaire qui donne une indication approximative de la $CI_{50\%}$ 24 heures et sert à déterminer la gamme des concentrations pour l'essai définitif ; puis l'essai définitif est conduit en choisissant une gamme de concentrations, en général en progression géométrique, de façon à recouvrir et à border de part et d'autre l'intervalle des concentrations, qui lors de l'essai préliminaire fait passer le pourcentage d'immobilisation de 0 à 100 %.

2°- Test de mortalité et de reproduction sur microcrustacés (Cériodaphnies : *Ceriodaphnia dubia*, projet de norme NF T90-376)^[17].

Les jeunes cériodaphnies dont l'âge est compris entre 6 et 24 heures sont exposées à plusieurs concentrations du lixiviat pendant 7 jours avec renouvellement systématique du lixiviat.

La mortalité des mères et le nombre de juvéniles produits sont suivis quotidiennement. Les résultats de mortalité de reproduction notés CEx %, sont exprimés en % du lixiviat après 7 jours de suivi comparativement à un essai témoin.

3°- Test d'inhibition de la luminescence de bactéries marines (*Vibrio fischeri* ou *Microtox*) Iso 11348-3, 1998^[18]. Ce test repose sur la détermination de l'inhibition de la luminescence émise par une bactérie marine *Vibrio fischeri* (anciennement *Photobacterium phosphoreum*). Cet essai permet de déterminer la concentration de lixiviat (en %) qui, après 5, 15 et 30 minutes inhibe 50 % de la luminescence des bactéries. Cette concentration est désignée par CE_{50-t} , t représentant le temps de contact des bactéries avec l'échantillon.

4°- Test d'inhibition de la croissance algale (*Pseudokirchneriella subcapitata*, anciennement *Selenastrum capricornutum*) NF T 90-375, 1998^[19].

Les algues sont incubées à 23 +/- 2°C, sous illumination constante pendant 72 heures, dans différentes dilutions du lixiviat à tester. Les concentrations algales sont ensuite mesurées et les pourcentages d'inhibition de croissance sont calculés par rapport aux témoins réalisés dans les mêmes conditions. La concentration d'éluat

inhibant 20 % de la croissance des algues est alors déterminée ($CE_{20\%}$).

Tests de toxicité réalisés sur les échantillons solides

Deux tests sont communément utilisés pour évaluer la toxicité des solides :

1°- Test d'inhibition de l'émergence et de la croissance de semences par une matrice potentiellement polluée : Iso 11269-2, 1995^[20].

Les échantillons de mâchefers sont dilués avec le milieu Iso (mélange de 70 % de sable de Fontainebleau, 20 % de kaolinite et 10 % de sphaigne) : les différentes graines (orge ou laitue) sont plantées dans les dilutions préalablement réalisées. Trois répétitions sont effectuées.

L'essai se déroule en 2 étapes : on commence par réaliser un essai préliminaire de 7 jours qui permet d'étudier l'effet de différentes concentrations comprises entre 1 et 100 % d'échantillon ; puis on enchaîne avec un essai définitif pour lequel une série de 5 dilutions est réalisée (en se plaçant aux bornes des dilutions pour lesquelles la germination passe de 0 à 100 % lors de l'essai préliminaire).

L'émergence et la croissance des différentes plantes (orge ou laitue) sont suivies quotidiennement lors de l'arrosage pour maintenir les pots à 70 % de la capacité de rétention.

Après 7 jours, les graines germées sont comptabilisées dans les différentes dilutions et après 14 jours, la biomasse de chaque dilution est quantifiée par pesée.

2°- Test de mortalité sur vers de terre (*Eisenia fetida*) Iso 11268-1, 1994^[21].

Comme pour les essais sur plantes supérieures, les échantillons de mâchefers sont dilués avec le milieu Iso. Dix vers sont introduits pour chaque préparation.

L'essai se déroule en 2 étapes : un essai préliminaire de 7 jours qui permet d'étudier l'effet de différentes concentrations comprises entre 1 et 100 % d'échantillon ; suivi d'un essai définitif pour lequel une série de 5 dilutions est réalisée (en se plaçant aux bornes des dilutions pour lesquelles la mortalité passe de 0 à 100 % lors de l'essai préliminaire).

Après 7 et 14 jours d'exposition, le nombre de vers vivants dans les dilutions est noté.

RÉSULTATS

Extraction et identification des composés organiques

La caractérisation du carbone organique extractible par le toluène a été effectuée à partir des extraits obtenus après extraction Soxhlet des échantillons de mâchefers bruts. Les analyses CG/SM montrent que les acides carboxyliques sont les composés majoritaires présents dans ces extraits. Ils représentent 95 % en moyenne des composés organiques présents^[10, 22]. Aussi nous prendrons en compte seulement cette famille de composés

pour la quantification des molécules organiques extraites des échantillons de Miom.

Le nombre d'atomes de carbone des acides identifiés varie de 6 à 20. À côté des composés saturés, des espèces insaturées ont également été identifiées pour les composés à 14, 16 et 18 atomes de carbone. Parmi ces derniers, l'acide tétradécénoïque, l'acide hexadécénoïque, l'acide oléique (ou octadécénoïque) et l'acide linoléique (ou octadécadiénoïque) ont été mis en évidence.

Les résultats des concentrations globales en acides carboxyliques sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résultats du dosage des acides carboxyliques extraits par Soxhlet dans les lots de Miom bruts

Echantillons de mâchefers	A1	A'1	A2	A'2	A3	A'3
S Acides en mg kg ⁻¹ de mâchefers secs	397,5	504,5	697,4	564,0	315,4	289,2

Le COD présent dans les lixiviats (extraction à l'eau suivant la norme X31-210) étant un paramètre réglementaire intervenant dans le classement des mâchefers, il nous semble intéressant et nécessaire de le caractériser. Pour cela des mesures de carbone organique dissous (COD) ont été effectuées avant et après passage des lixiviats sur la phase solide (SPE), afin de suivre la quantité de carbone extrait. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Valeurs en COD et en acides carboxyliques extraits sur SPE dans les lixiviats en mg/kg d'échantillon et pourcentages d'acides carboxyliques extraits par rapport au COD

Echantillons	Valeurs de COD en mg/kg d'échantillon	Teneurs en acides carboxyliques en mg/kg extraits sur phase solide	% d'acides carboxyliques en extraits / COD
A1	1760	144	8,2
A'1	1225	185	15,1
A2	1360	169	12,4
A'2	940	90	9,6
A3	235	130	55,3
A'3	285	103	36,1

En moyenne, entre 8 et 15 % du carbone organique dissous des lixiviats est retenu sur la phase solide (excepté pour A3 et A'3 pour lesquels la quantité de COD extrait sur SPE est de 55 % et 36 % respectivement).

Les principaux composés extraits des lixiviats sont les acides carboxyliques linéaires, précédemment déterminés (C12, C16 et C18) à partir des extraits Soxhlet.

Les teneurs totales d'acides carboxyliques présents dans les eaux de lixiviation sont rassemblés dans le tableau 3 ; les valeurs en COD pour chaque échantillon ainsi que le

pourcentage retenu sur les cartouches SPE sont également rappelés dans ce tableau.

Globalement peu d'espèces organiques contenues dans les Miom sont mobilisées par lixiviation. Il s'agit principalement des acides carboxyliques présents en faible quantité compte tenu des faibles intensités observées en CG/SM.

Caractérisations physico-chimiques

Les tests de lixiviation^[9] ont été effectués sur les échantillons de mâchefers. Les résultats des différentes analyses nécessaires pour leur classement selon la circulaire de 1994^[8] sont rassemblés dans le tableau 4. D'après cette circulaire les mâchefers sont classés dans l'une des trois catégories suivantes :

- directement valorisable en sortie d'usine, catégorie « V » ;
- valorisable après une période de stockage ou un traitement, catégorie « M » ;
- à éliminer directement en centre d'enfouissement technique (CET) de classe 2 ; les CET de classe 2 sont des décharges autorisées à recevoir les déchets ménagers et assimilables, catégorie « S ».

Le tableau 4 rappelle également les seuils d'acceptabilité des mâchefers dans les catégories V, M et S.

Les mâchefers A1 et A2, non issus de maturation et classés en catégorie M présentent, pour le premier un COD élevé et pour le second des concentrations en Pb et Cr⁶⁺ importantes. Ils nécessitent un traitement avant valorisation.

Le troisième mâchefer - A3 - est classé en catégorie V. Il est directement valorisable.

Le mâchefer A3, non issu de maturation, et les mâchefers A'1, A'2 et A'3, issus de maturation, sont classés en catégorie V. Nous pouvons noter une teneur de 0,44 mg Kg⁻¹ en Cr⁶⁺ pour l'échantillon A'1, une quantité importante d'imbrûlés pour l'échantillon A'2.

Ces échantillons présentent des valeurs moyennes pour les différents polluants ciblés ce qui explique leur classement en catégorie V.

Aux vues de ces résultats, nous pouvons conclure que la quantité d'élément relargué par la lixiviation (suivant la norme X31-210) est minime devant la concentration totale contenue dans le résidu solide.

De plus, il apparaît après maturation des mâchefers que le pH des lixiviats diminue; la fraction soluble diminue également; le taux de sulfates lixiviables augmente; dans l'ensemble, la disponibilité à la lixiviation des autres polluants diminue.

La maturation conduit donc à l'amélioration de la qualité des lixiviats du Miom et permet ainsi, globalement, de diminuer leur potentiel polluant.

Caractérisations biologiques

Tests biologiques sur lixiviats

Les résultats des essais biologiques réalisés sur les lixi-

Tableau 4 : Caractérisation physico-chimique des mâchefers réalisée dans le cadre de l'étude

		Seuils d'acceptabilité			Echantillons					
					A1	A'1	A2	A'2	A3	A'3
Perte au feu	%	<5	<5	>10	4,6	4,3	4,8	4,7	2,0	3,1
Fraction soluble	%	<5	<10	>10	3,9	2,3	3,5	2,9	1,6	1,9
Cr VI	mg/kg	<1,5	<2	>2	<0,3	0,44	0,66	<0,3	<0,3	<0,3
SO ₄ ²⁻	mg/kg	<10000	<15000	>15000	2000	3350	1460	4600	3050	5870
Pb	mg/kg	<10	<50	>50	0,2	<0,1	28	<0,8	1,5	<0,1
Cd	mg/kg	<1	<2	>2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	mg/kg	<2	<4	>4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
COD	mg/kg	<1500	<2000	>2000	1760	1224	1359	937	234	284
Classement suivant circulaire 1994 *		V	M	S	M	V	M	V	V	V

* V : valorisable, M : nécessité de traitement (maturation) avant valorisation, S : non valorisable (éliminé en décharge de classe 2).

Tableau 5 : Résultats des essais de toxicité biologiques sur les lixiviats

	Effet	Descripteur toxicologique	A1	A'1	A2	A'2	A3	A'3
Daphnies	Immobilisation	Cl _{50%} -24h	AID	AID	63,7	>100	> 100	> 100
		Cl _{50%} -48h	AID	AID	52,2	88,4	78,1	86,0
Microtox	Inhibition de la luminescence	CE _{50%} -5 mn	NT 90 %	> 90	> 90	> 90	> 90	NT 90%
		CE _{50%} -15 mn	NT 90 %	> 90	> 90	> 90	> 90	NT 90%
		CE _{50%} -30 mn	> 90	75,5	> 90	> 90	> 90	NT 90%
Algue	Inhibition de la croissance	CE _{50%} -72h	5,6	0,85	8,6	17,3	9,4	23,8
		CE _{20%} -72h	3,6	0,46	3,5	8,2	5,2	15,4
Cériodaphnie	Reproduction	CE _{20%} -7 jours	1,85	6,05	1,85	4,87	1,87	3,42
	Mortalité	CE _{20%} -7 jours	7,8	5,7	4,2	9,4	15,1	28,0

NT 90 % : non toxique à 90 % AID : Aucune immobilisation des Daphnies.

Tableau 6 : Résultats des tests biologiques terrestres sur mâchefer

	Effet	Descripteur toxicologique	A1	A'1	A2	A'2	A3	A'3
Orge	Germination	CE _{50%} -7 jours	62,3	53,8	30,6	65,7	72,5	59,8
	Croissance	CE _{50%} -14 jours	64,0	52,6	26,3	53,4	67,9	58,6
Laitue	Germination	CE _{50%} -7 jours	77,5	32,0	36,1	45,0	> 100	> 100
	Croissance	CE _{50%} -14 jours	76,8	24,1	29,4	45,6	> 100	> 100
Vers de terre	Mortalité	Cl _{50%} -14 jours	65,0	55,0	40,0	75,0	62,5	76,3

viats sont présentés dans le tableau 5.

Ils mettent en évidence la faible toxicité observée avec les tests daphnie (CE_{50%} variant de 75 % à > 100 %) et Microtox (globalement aucune réponse toxique) et la toxicité moyenne observée avec le test algue (CE_{20%} variant de 3,6 % à 15,4 %, exception faite du mâchefer A'1 [CE_{20%} = 0,46 %]) et cériodaphnie (CE_{20%} variant de 1,8 % à 6 %).

Pour les mâchefers issus d'une phase de maturation, les résultats des tests de toxicité montrent, comparativement aux toxicités mesurées avant maturation : une toxicité supérieure pour le mâchefer A'1 (par rapport à A1), inférieure pour le mâchefer A'2 (par rapport à A2) et comparable pour le mâchefer A'3 (par rapport à A3).

Tests biologiques sur solide

Les résultats des tests biologiques terrestres réalisés sur

les mâchefers sont présentés dans le tableau 6.

Ces tests mettent en évidence une faible toxicité observée sur le test des vers de terre (CE_{50%} variant de 40 % à 76 %) et une toxicité faible à moyenne observée avec les tests d'émergence et de croissance sur plantes terrestres (CE_{50%} variant de 24 % à > 100 %).

Pour les mâchefers issus d'une phase de maturation, les résultats des tests de toxicité après maturation montrent, comparativement aux toxicités mesurées avant maturation, une toxicité :

- supérieure pour le mâchefer A'1 (par rapport à A1),
- inférieure pour le mâchefer A'2 (par rapport à A2),
- comparable pour le mâchefer A'3 (par rapport à A3).

DISCUSSION

Pour chaque test biologique effectué, les déchets étu-

Tableau 7 : Classement des déchets vis à vis de leur toxicité pour les tests biologiques réalisés sur lixiviats et sur déchets bruts

Mâchefer	Tests réalisés sur lixiviats						Tests réalisés sur déchets bruts						Rappel classement circulaire 1994		
	Immobilisation microcrustacés (CE ₅₀ %)		Luminescence bactéries marines (CE ₅₀ %)		Croissance algale (CE ₂₀ %)		Reproduction microcrustacés (CE ₂₀ %)		Croissance orge (CE ₅₀ %)		Croissance laitue (CE ₅₀ %)			Mortalité vers de terre (CE ₅₀ %)	
	Rang	Valeur	Rang	Valeur	Rang	Valeur	Rang	Valeur	Rang	Valeur	Rang	Valeur		Rang	Valeur
A1	5	> 90	2	> 90	3	3,6	1	1,85	5	64	4	76,8	4	65	M
A'1	5	> 90	1	75,5	1	0,46	6	6,05	2	52,6	1	24,1	2	55	V
A2	1	52,2	2	> 90	2	3,5	1	1,85	1	26,3	2	29,4	1	40	M
A'2	3	88,4	2	> 90	5	8,2	5	4,87	3	53,4	3	45,6	5	75	V
A3	2	78,1	2	> 90	4	5,2	3	1,87	6	67,9	5	100	3	62,5	V
A'3	4	86	2	> 90	6	15,4	4	3,45	4	58,6	5	100	6	76,3	V

diés ont été classés. Le tableau 7 ci-dessus présente les résultats obtenus pour chaque test biologique réalisé sur lixiviat et sur déchet brut.

Le rang n°1 correspond au déchet le plus toxique pour l'organisme considéré ou pour la plante considérée et le rang n°6 au moins toxique.

Les réponses aux biotests, que ce soient ceux effectués sur les lixiviats ou ceux directement effectués sur le déchet brut, sont différents pour un même échantillon. Par exemple, le lixiviat du mâchefer A'1 présente une toxicité plus importante pour les algues et les bactéries marines alors que c'est le lixiviat du mâchefer A2 qui présente une toxicité plus importante pour l'immobilisation des microcrustacés.

Il semble alors intéressant de considérer l'ensemble des tests sélectionnés pour obtenir une toxicité représentative du Miom étudié.

Il est nécessaire pour cela de pouvoir calculer un indice global de toxicité qui intègre l'ensemble des résultats des différents biotests sur lixiviat d'une part et sur solide d'autre part.

Costan et al. (1993)^[23] ont proposé pour les effluents, le calcul d'un indice PEEP (PEEP pour Potential Ecotoxic Effects Probe) qui intègre le débit de rejet, la toxicité, la génotoxicité et la biodégradabilité de l'effluent.

Cet indice global de toxicité est construit à partir d'un ensemble de résultats de tests biologiques, sur un même échantillon. Ces indices sont ensuite déterminés par rapport à un seuil ou permettent de classer en relatif des échantillons les uns par rapport aux autres.

Cet indice peut être adapté aux lixiviats ou aux matrices solides en utilisant un indice calculé suivant la formule :

$$\text{Indice} = \log_{10} \left[1 + n \left(\frac{\sum_{i=1}^N T_i}{N} \right) \right]$$

où :

n est le nombre de tests produisant une réponse sur l'éluat ou sur le solide

N est le nombre total de tests réalisés sur l'éluat ou le solide

T_i est la toxicité des tests exprimée en unités toxiques (unités toxiques = 100/CE₅₀ ou = 100/CE₂₀ suivant la nature du test de toxicité)

Ainsi, un indice peut être calculé pour le lixiviat et pour le solide (tableau 8). Plus cet indice est élevé, plus

l'échantillon présente un danger écotoxique.

Le calcul de cet indice met en évidence la toxicité du mâchefer A'1 pour les essais sur lixiviat et des échantillons A'1 et A2 sur matrice solide.

Pour les mâchefers issus d'une phase de maturation (mâchefers A'1, A'2 et A'3 respectivement issus de la maturation des mâchefers A1, A2 et A3), les résultats des indices après maturation montrent comparativement aux toxicités mesurées avant maturation : une toxicité

- supérieure pour le mâchefer A'1 (sur le lixiviat : 2,25 contre 1,63),
- inférieure pour le mâchefer A'2 (sur le lixiviat : 1,44 contre 1,81),
- comparable pour le mâchefer A'3 (sur le lixiviat : 1,47 contre 1,76),

Ces conclusions restent également valables si l'on considère le calcul de l'indice sur la phase solide.

D'après les résultats obtenus à partir des tests d'écotoxicité (tableau 7) et ceux des lixiviations suivant la norme X31-210 (tableau 4), il semble difficile d'effectuer une corrélation entre le contenu des mâchefers (analyses physico-chimiques) et leurs réponses aux biotests. En effet, d'après le tableau 8, nous pouvons remarquer que l'échelle de valeur fixée par la réglementation actuelle (classement en catégories « V », « M » et « S »), risque d'être bouleversée si on lui substitue un mode d'évaluation par biotests. Un mâchefer mûri A'1 peut

Tableau 8 : Calcul des indices intégrant les résultats de différents tests biologiques et rappel du classement suivant la circulaire de mai 1994 (caractérisation physico-chimique norme X31-210)

N° mâchefer	Indice calculé sur le lixiviat	Indice calculé sur le solide	Classement suivant circulaire 1994
A1	1,63	0,73	M
A'1	2,25	0,95	V
A2	1,81	1,03	M
A'2	1,44	0,81	V
A3	1,76	0,57	V
A'3	1,47	0,57	V

être plus écotoxique qu'un mâchefer sortie usine A1, alors que A1 a été classé en catégorie V, soit directement valorisable, et A1 en catégorie M, soit nécessitant un traitement avant valorisation.

Les acides étant les composés organiques majeurs présents dans les mâchefers et les lixiviats, nous avons voulu savoir s'il existait un parallèle entre la teneur en acides carboxyliques et la toxicité potentielle du mâchefer ou du lixiviat représenté par l'indice PEEP (tableau 8). Dans la littérature, de nombreux travaux portant sur les effets des acides sur la croissance des plantes ont été réalisés. Ainsi dès 1973, Chandrasekaran et Yoshida^[24] montrent que la toxicité des acides monocarboxyliques augmente avec la longueur de la chaîne et des acides tels que l'acide butyrique et l'acide valérique peuvent avoir des effets néfastes significatifs sur la croissance des plantes. Récemment Hirabayashi et al. (2001)^[25] attirent notre attention sur l'influence de différents acides carboxyliques sur le développement de certains végétaux. Ces auteurs ont montré que l'acide succinique et l'acide adipique, qui sont deux acides dicarboxyliques, ont une influence nettement plus importante que l'acide formique et l'acide acétique, qui eux sont des acides monocarboxyliques, sur la croissance de plants de tabac et de cellules cultivées.

La figure 1 représente la concentration en acides carboxyliques extraits par Soxhlet à partir de mâchefer brut et à partir du lixiviat en fonction de l'indice PEEP, calculé respectivement à partir du solide et à partir du lixiviat.

Cette figure montre qu'il existe une relation entre la teneur en acides et la toxicité du mâchefer ou du lixiviat.

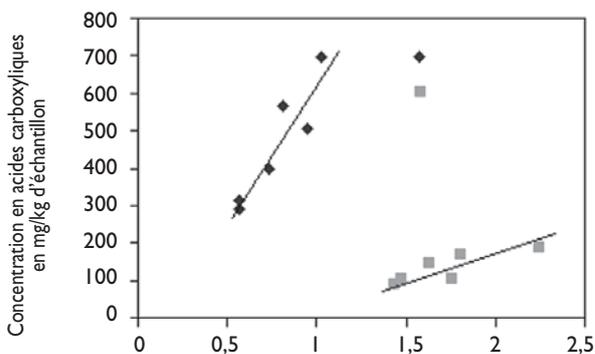


Figure 1 : Corrélations entre les indices PEEP calculés à partir des biotests réalisés sur les lixiviats et les mâchefers et les quantités d'acides carboxyliques extraites des lixiviats et des mâchefers.

En effet plus la quantité d'acides carboxyliques est importante, plus l'indice écotoxique PEEP est élevé et plus l'échantillon est toxique.

Les acides carboxyliques ne représentent sans doute pas à eux seuls un caractère toxique mais ces acides organiques peuvent se retrouver associés à des métaux sous forme de ligands, et ainsi être néfastes vis à vis des

plantes et de certains organismes. Ces acides pourraient également adsorbés certaines toxines.

La corrélation entre la teneur en acides carboxyliques et l'indice PEEP nous permet de souligner que la concentration en acides carboxyliques peut être un bon révélateur (un traceur) de l'activité écotoxique des mâchefers.

Actuellement, la mesure de COD (carbone organique dissous présent dans les lixiviats) et la mesure de taux d'imbrûlés sont utilisées pour déterminer rapidement le caractère polluant d'un mâchefer et ainsi son classement vis à vis des tests physico-chimiques.

Il apparaît, aux vues de nos résultats, que ces mesures ne soient pas suffisantes pour prendre en compte les tests écotoxicologiques. Le fait d'intégrer la caractérisation du carbone organique et la quantification des acides carboxyliques aux deux mesures précédentes permet d'établir un nouveau classement plus complet.

CONCLUSION

Actuellement la réglementation concernant le réemploi des mâchefers (circulaire de mai 1994) tient uniquement compte des résultats des analyses physico-chimiques effectuées. Nous avons montré que les tests biologiques ne semblent pas forcément corroborer ce classement. Ainsi un mâchefer qui serait directement valorisable (classe V) d'après les analyses physico-chimiques pourrait être « écotoxique » suivant les tests biologiques.

Aussi, les législations à venir ne pourront pas, à notre avis, ignorer et négliger la caractérisation du carbone organique présent dans les mâchefers pour élaborer un classement cohérent entre les résultats obtenus lors de la caractérisation physico-chimique du Miom et les indices d'écotoxicité calculés à partir des différents biotests réalisés sur les mâchefers.

Nous avons également montré dans nos travaux qu'il existe une corrélation entre la concentration d'acides carboxyliques et l'indice écotoxique PEEP de chacun des Miom étudiés. Nous avons effectué récemment une étude plus précise de ces acides et de leur toxicité vis à vis des plantes et de certains organismes. En effet, il semblait intéressant de savoir si leur toxicité est liée à eux-mêmes ou à leur éventuelle association avec certains métaux. Les résultats de ces travaux sont à paraître dans une prochaine publication.

Des travaux en liaison avec cette démarche visant à piloter la combustion pour permettrait d'obtenir un mâchefer de meilleure qualité valorisable directement sans maturation sont en cours. Les résultats sur lixiviation et sur les tests écotoxicologiques seront publiés prochainement.

Laeticia Quilice*, **Annie Praud-Tabaries***, **Frank Tabaries****, **Bernard Siret****

* Laboratoire RCMO, Université de Toulon et du Var, avenue de l'Université, 83957 La Garde

** LAB SA, groupe CNIM, 129 rue Servient, 69326 Lyon cedex 03

Références

1. Ademe – Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, *Déchets municipaux, les chiffres clés* (1998)
2. Dugenes S., Casabianca H., Grenier-Loustalot M. F., *Municipal solid waste incineration bottom ash : physicochemical characterization of organic matter*. *Analisis*, 27, 75-81 (1999)
3. Flyhammar P., Hakansson K., *The release of heavy metals in stabilised MSW by oxydation*. *The Science of the Total Environment*, 243/244, 291-303 (1999)
4. Popp P., Keil P., Möder M., Paschke A., Thuss U., *Application of accelerated solvent extraction followed by gas chromatography, high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid wastes*. *Journal of Chromatography A*, 774, 203-211 (1997)
5. Akimoto Y., Aoki T., Nito S., Inouye Y., *Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from MSW incinerator fly ash*. *Chemosphere*, 34, 263-273 (1997)
6. Alexandrou N., Pawliszyn J., *Supercritical fluid extraction for the rapid determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in municipal incinerator fly ash*. *Analytical Chemistry*, 61, 2770-2776 (1989)
7. Gere D. R., Knipe C. R., Pipkin W., Randall L. G., *Environmental analysis; supercritical fluid extraction of PAH's in solid waste*. *International Environmental Technology*, 5, 20-21 (1995)
8. Ministère de l'environnement, *Circulaire n°94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers des résidus urbains*. *Journal Officiel de la République Française* (1994)
9. Afnor, norme Afnor X31-210 *Déchets, essais de lixiviation*. Dans « Normalisation Française », 13 pages (1992)
10. Dugenes S., *Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : caractérisation physico-chimique de la matière organique, études cinétiques et mécanistiques*. Thèse ; Université Claude Bernard de Lyon, (Dec. 1997)
11. Ademe – Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, *Collecte, traitement et stockage des déchets ménagers. Etat des techniques*, (1997)
12. Paris I., Valentis G. and Wicker K., *Protocole d'échantillonnage sur flux de mâchefers frais d'incinération d'ordures ménagères*. *Techniques Sciences Méthodes, Génie Urbain Génie Rural*, 7-8, 375-381 (1993)
13. Thurman E.M. et Mills M.S. *Solid-phase extraction principles and practice*. Volume 147 in *Chemical Analysis: a serie of monographs on analytical chemistry and its applications*. J.D. Windfordner, Series Editor, 344 pages, (1998)
14. Tabaries F. *Contribution à l'étude de la paragenèse et des traitements des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers et industriels*. Thèse en chimie et chimie physique, Université de Toulon et du Var, 189 pages (1995)
15. Afnor Norme Afnor T90-040 *Essais des eaux, dosage des ions sulfates, méthode néphélométriques*. Normalisation française, 4 pp (1986)
16. Afnor NF EN Iso 6341 *Qualité de l'eau - Détermination de l'inhibition de la mobilité de {Daphnia} magna straus (cladocera, crustacea) - Essai de toxicité aiguë* (Mai 1996)
17. Afnor NF T90-376 *Qualité de l'eau - Détermination de la toxicité chronique vis-à-vis de Ceriodaphnia dubia en 7 jours - Essai d'inhibition de la croissance de la population* (Décembre 2000)
18. Iso 11348-3:1998 *Qualité de l'eau - Détermination de l'effet inhibiteur d'échantillons d'eau sur la luminescence de Vibrio fischeri (Essai de bactéries luminescentes) - Partie 3 : méthode utilisant des bactéries lyophilisées* (Décembre 1998)
19. NF T90-375 *Qualité de l'eau - Détermination de la toxicité chronique des eaux par inhibition de la croissance de l'algue d'eau douce Pseudokirchneriella subcapitata (Selenastrum Capricornutum)* (Décembre 1998)
20. Iso 11269-2 :1995 *Qualité du sol. Détermination des effets des polluants sur la flore du sol. Partie 2 : effets des substances chimiques sur l'émergence et la croissance des végétaux supérieurs* (Décembre 1995)
21. Iso 11268-1:1993 *Qualité du sol. Effets des polluants vis-à-vis des vers de terre (Eisenia fetida). Partie 1 : détermination de la toxicité aiguë en utilisant des substrats de sol artificiel* (Décembre 1993).
22. Quilici L., *Caractérisation de la fraction organique des résidus issus de l'incinération des déchets ménagers*. Thèse ; Université de Toulon et du Var, (Dec. 2001).
23. Costan G., Bermingham N., Blaise C. et Ferard J.F. *Potentiel Ecotoxic Effects Probe (PEEP) : a novel index to assess and compare the toxic potential of industrial effluents*. *Environmental Toxicology and Water Quality* 8, 115-140 (1993).
24. Chandrasekaran S. and Yoshida T. *Effect of organic acid transformation in submerged soils on growth of the rice plant*. *Soil Science and Plant Nutrition* 19, 39-45 (1973).
25. Hirabayashi M., Ozaki T. et Matsuo M. *The Phytotoxicity to tobacco plants of short-chain carboxylic acids at atmospheric concentration levels in urban areas*. *Environmental Technology* 22, 301-306 (2001).



NOTE AUX AUTEURS

Déchets, Sciences & Techniques revue francophone d'écologie industrielle publie les résultats de travaux réalisés dans le domaine de l'écologie industrielle, principalement consacrés aux déchets, aux sols pollués et aux impacts environnementaux. Les articles peuvent être proposés par des laboratoires scientifiques ou relater des expériences industrielles. La revue est ainsi le lieu privilégié des échanges entre recherche et expertise.

Les thématiques abordées sont les suivantes :

- 1) Approche bio-physico-chimique du déchet;
- 2) Procédés de traitement des déchets;
- 3) Caractérisation et traitement des sols et sites pollués;
- 4) Évaluation environnementale et management des systèmes et des procédés;
- 5) Écotoxicologie, toxicologie et santé;
- 6) Économie, droit, sociologie, évaluation des politiques publiques;
- 7) Communication, formation.

CONDITIONS GÉNÉRALES DE PUBLICATION

- 1 - La langue de rédaction est le français. Les articles doivent être accompagnés d'un résumé en français de 100 mots environ, et d'un résumé en anglais plus conséquent (200 mots environ).
- 2 - Présentation des articles. L'article type comportera environ 5 pages imprimées incluant textes, figures et références selon l'équivalent de 15 000 signes. Les textes originaux doivent être expédiés sur disquette en mentionnant les logiciels utilisés.
- 3 - L'auteur doit adresser une version papier en 3 exemplaires pour le comité scientifique, comportant tableaux, figures, ou photographies éventuels. Les fichiers de tableaux ou de figures existants doivent être joints sur la disquette avec originaux papier.

L'article doit impérativement comporter les éléments suivants :

- Titre;
 - Nom, qualité et coordonnées de l'auteur ou des auteurs;
 - Résumés en français et anglais;
 - Mots clés;
 - Texte principal;
 - Références;
 - Nomenclatures (symboles et unités).
- 4 - L'article doit être accompagné d'une note précisant, la ou les thématique(s) souhaitée(s) par l'auteur, selon la répartition de la revue (de 1 à 7).
 - 5 - Les mises au point et revues bibliographiques sont acceptées dans les mêmes conditions que les articles.
 - 6 - La revue est également ouverte :
 - aux résumés de thèse;
 - aux résumés de mémoires de DEA et DESS;
 - aux rapports de stage de Mastère;
 - aux informations sur les colloques et séminaires relatifs aux thématiques de la revue.

ENVOI DES ARTICLES

Coordinatrice et contact: Frédérique Dutel - Insa de Lyon - Domaine scientifique de la Doua - Bâtiment Sadi Carnot - LAEPSI, 9 rue de la Physique - 69621 Villeurbanne cedex - Tél: (33) 4 72 43 82 42 - Fax: (33) 4 72 43 87 17 - Mél: fdutel@insa-lyon.fr

Les articles de la revue sont consultables sur le site pro-environnement.com

Rédacteur en chef: Pierre Moszkowicz, Directeur du Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi) à l'Insa de Lyon.