

LOCALISATION D'UNE POLLUTION AU CUIVRE DANS UN RÉSEAU D'ASSAINISSEMENT

Jean-Noël Leichtnam*, Fabrice Laurent**, Laurent de Franceschi***

Laboratoire GRE, Sogest

Le cuivre est un oligo-élément indispensable à la bonne croissance des végétaux. Néanmoins, le sol ne doit pas contenir une teneur trop élevée de ce métal, puisqu'il possède alors un effet toxique.

Or, dans la station d'épuration "A", gérée par la Sogest, il apparaît que la valorisation agricole n'est plus possible à cause de ce métal. C'est dans le but de déterminer ses origines dans un réseau d'assainissement d'eaux usées mixtes que nous avons mis au point et appliqué une nouvelle méthode exploratoire. Celle-ci est basée sur l'affinité d'une mousse, le polytrich élégant, vis à vis du cuivre.

Grâce à cette méthode, nous avons été en mesure de déterminer une concentration en cuivre dans les mousses pour le réseau d'assainissement « non pollué » (300 ppm) et de localiser précisément deux sources de pollution.

Water treatment leads on the one hand to purified water and on the other hand to large amount of sludge. This by-product is representative of the quality of dirty water because it concentrates its metallic pollutants.

Copper is a trace element essential for the growing of plants. But the soil must not contain too large amounts of this metal, because of its toxicity.

This situation limits the re-use of the wastewater sludge in agriculture for Sogest's water treatment plant "A". That's why a new localisation method of copper pollution was developed in dirty water ducts, using the affinity of terrestrial bryophytes for copper.

After a nine days accumulation period in the sewers, the bryophytes are mineralised and the product of this mineralisation is analysed by polarography, using the principle of anodic redissolution.

A 300 ppm concentration of copper in the bryophyte is characteristic of a "non polluted" wastewater. Thanks to this method, we localize two places where the concentration of copper in the bryophyte is distinctly higher.

INTRODUCTION

Généralités

Le traitement des eaux usées conduit, d'une part, à une eau épurée qui sera rejetée dans le milieu naturel et d'autre part, à un déchet nommé boues. Ces boues sont représentatives de la qualité des eaux usées, car elles en concentrent les polluants. Certaines d'entre elles peuvent ainsi présenter une teneur en micropolluants métalliques élevée, ce qui limite leur valorisation agricole [1].

Or ce type de recyclage, soit par utilisation directe, soit par la réalisation d'un compost [2-5], est une solution efficace et peu onéreuse.

Par conséquent la Sogest désire valoriser ses boues de stations d'épuration en agriculture. En effet, comme le montre le tableau I, ces boues sont susceptibles d'apporter au sol des éléments indispensables. De plus, grâce à la présence de nombreux micro organismes, la biodisponibilité des éléments fertilisants est optimisée.

Ainsi, pour la culture d'un hectare d'orge il faut : 110 kg d'azote, 14 kg de phosphore et 56 kg de potassium, ce qui correspond respectivement à un épandage de 3700 kg/ha, 1000 kg/ha, 7000 kg/ha de boues de la station d'épuration "A". Cela montre bien que si les boues ne peuvent en aucun cas servir d'engrais complets, elles sont utiles en complément.

À ce tableau, il convient de rajouter les oligo-éléments dont les boues sont une source importante. Dans notre cas, il s'agit même du facteur limitant. En effet, les boues présentent

Tableau I : Composition moyenne de la boue de la station d'épuration "A"

Éléments	Teneurs
Siccité	17 %
Matière organique sur matières sèches	77 %
Azote total sur matières sèches	6 %
P ₂ O ₅ sur matières sèches	4 %
Soufre sur matières sèches	1 %
CaO sur matières sèches	4 %
Na sur matières sèches	0,8 %
K sur matières sèches	0,8 %
Mg sur matières sèches	0,8 %

une teneur en cuivre trop élevée et croissante avec le temps (figure 1), ce qui rend impossible toute valorisation agricole. Ainsi, la Sogest a souhaité agir en localisant les sources de cuivre dans le réseau d'assainissement.

La situation pour la période de 1981 à 1995

La figure 1, qui présente à la fois la teneur en cuivre dans les boues et la norme de référence NF-U en vigueur à ces dates (1000 ppm de cuivre sur la matière sèche), montre une évolution en trois étapes.

- *Juillet 1981 – novembre 1989* : Cette phase est caractérisée par une teneur en cuivre dans les boues stable, voisine de 500 ppm.

- *Novembre 1989 – mai 1992* : La teneur en cuivre dans les boues augmente. L'accroissement est d'environ 10 ppm de cuivre par mois.

- *Mai 1993 – juillet 1995* : La teneur en cuivre dans les boues subit une nette hausse, dépassant le teneur de référence en fin d'année 1993. L'augmentation est de l'ordre de 30 ppm de cuivre par mois.

Ainsi, contrairement au mercure dont l'évolution de la teneur dans les boues laissait apparaître des pics de pollution [6], le cuivre présente une teneur qui croît avec le temps.

Les sources de cuivre

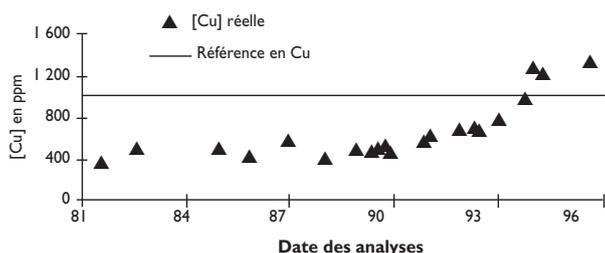


Figure 1 : Évolution de la teneur en cuivre dans les boues de la station d'épuration "A", comparée à la valeur de référence NF U 44-041, en vigueur à cette période ; analyses effectuées selon les normes NF en vigueur.

Le cuivre est un métal très utilisé et peut donc provenir de nombreuses sources, ainsi que le montre le tableau 2.

En ce qui concerne les eaux usées urbaines, il est établi qu'une

Tableau 2 : Principales utilisations du cuivre et de ses composés

Sources	Domestique	Médicale	Industrielle	Agricole
Exemple	Produits de Jardinerie ; Utilisation de tuyaux en cuivre ; Médicaments ; etc...	Médicaments ; Utilisation d'autoclaves ; etc...	Peintures ; Traitement de surface ; Fongicides ; Production et utilisation de en cuivre ; etc...	Fongicides ; Pesticides ; etc...

des sources principales de cuivre provient des conduites d'eau, comme le montre le tableau 3.

Les résultats préliminaires

Tableau 3 : Teneur en cuivre dans l'eau de consommation, selon le lieu de prélèvement

Lieu de prélèvement	Concentration en Cu en mg/L
Avant le compteur d'eau	≈ 0
Eau froide	0,20 - 0,45
Eau chaude	0,35 - 0,50

Nous avons réalisé une étude préliminaire grâce à un préleveur automatique de fluide, de type Liqui-box, autonome, adapté au milieu particulier des eaux usées. L'un des appareils a été placé au niveau de la zone industrielle, alors que le second a été installé à la sortie des eaux usées d'une entreprise d'ennoblissement textile. Le dernier lieu de prélèvement était l'entrée des eaux usées urbaines dans la station d'épuration "A". Les résultats des analyses, réalisées selon la norme NF en vigueur sur les échantillons d'eau usées, sont présentés dans le tableau 4.

Les valeurs que nous avons obtenues sont proches des résultats

Tableau 4 : Résultats de la première campagne de mesures

Lieu de prélèvement	Zone Industrielle	Entreprise d'ennoblissement textile	Entrée des eaux usées urbaines
[Cu] en mg/L	0,45	0,15	0,35

référencés dans le tableau 3. Ainsi, il ne semble pas y avoir de différence entre les eaux usées et les eaux du réseau d'adduction.

Ces valeurs nous permettent de réaliser une estimation de l'efficacité de la station d'épuration "A" d'un point de vue de l'accumulation du cuivre dans les boues.

En effet, le volume moyen journalier est de 6 000 m³ chargé d'environ 0,3 mg/L de cuivre. La masse de boue produite en une journée est de 900 kg de matières sèches. Si l'on considère une fixation totale du cuivre dans les boues, nous y observerions une teneur de 2000 ppm (0,3*1000*6000/900). Cela montre qu'environ 50 % du cuivre initialement présent dans les eaux usées est fixé par les bactéries. Ainsi, sans même parler de pollution, puisque des concentrations de 0,3 mg/L dans les eaux usées sont courantes, on peut expliquer l'augmentation de la teneur en cuivre dans les boues par une modification de l'affinité des bactéries pour ce métal. En effet, de nombreux paramètres physico-chimiques interviennent dans ce phénomène :

- concentration en soufre
- concentration en oxygène
- concentration en cuivre [7]
- concentration en bactéries
- température
- pH [8]
- nutriments [8]

La production de boues n'a que peu variée entre 1990 et 1995, ainsi, on peut dire que la teneur en bactéries dans le milieu est demeurée stable. C'est aussi le cas du soufre dont la concentration dans les boues n'a que peu évolué. D'ailleurs,

une modification de la plupart des paramètres envisagés aurait touché d'autres métaux et pas uniquement le cuivre. L'augmentation de la teneur en cuivre dans les boues est donc due à une pollution. Afin d'affiner les recherches et diminuer les coûts nous avons mis au point et utilisé une méthode efficace associant la bioaccumulation et la polarographie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Essais en laboratoire

Afin de permettre une intégration de la teneur en cuivre dans le temps, nous avons utilisé une méthode que nous avons décrite en détail dans un article précédant [6] : en effet, le polytric élégant a prouvé son efficacité à adsorber des métaux grâce à ses lamelles spécifiques qui augmentent la surface assimilatrice [8]. Pour le couple cuivre - polytric élégant, nous avons obtenu un facteur de concentration de plus de 4000 en deux semaines dans une eau réelle contenant 0,5 mg de cuivre par litre. Ainsi, après le temps de contact de 2 semaines la teneur en cuivre dans le polytric élégant a dépassé 2000 ppm.

La figure 2 présente l'évolution de la teneur en cuivre dans le polytric élégant placé dans une eau naturelle où la concentration en cuivre est maintenue constante à 0,5 mg/L.

Mode opératoire de la campagne de mesure

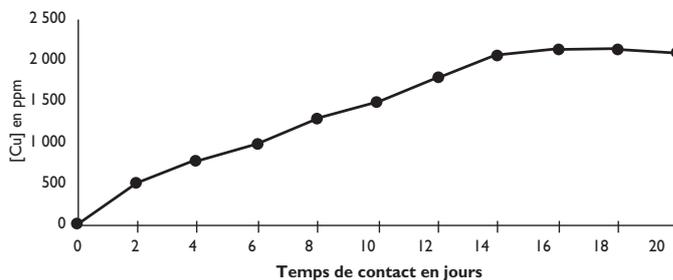


Figure 2 : Évolution de la teneur en cuivre dans le polytric élégant en fonction du temps de séjour de cette mousse dans un milieu artificiellement pollué.

Les mousses sont placées dans des pièges réalisés en grillage d'aluminium, matériau résistant et inerte. Ceux-ci se présentent sous la forme d'une poche rectangulaire d'environ 20 cm par 30 cm pouvant contenir l'équivalent de 10 g de matières sèches, sans que la mousse ne soit trop comprimée. De plus, ces pièges peuvent être lestés dans le cas où le courant des eaux usées serait trop fort. Ils sont fixés par des câbles en nylon haute résistance aux regards des réseaux d'assainissement, ce qui autorise une grande liberté dans leur positionnement.

Après être restées dans le réseau d'assainissement pendant 9 jours (durée optimale afin de demeurer dans la zone de croissance linéaire et de permettre, le cas échéant d'absorber un flux plus important de polluant [6]), les bryophytes sont net-

toyées, afin de les débarrasser des matières en suspension qui pourraient fausser les résultats (sable, boues, etc.). Cette opération, importante, se déroule en trois étapes :

- Un lavage grossier destiné à enlever les particules « posées » sur les feuilles.
- Un lavage « fin », pour débarrasser des grains incrustés.
- Une centrifugation pour enlever l'eau superficielle et les dernières MES.

Ensuite, l'échantillon de mousse est scindé en deux parties : la première sert à la détermination en matières sèches et la seconde est minéralisée pour permettre la quantification du cuivre en polarographie.

Nous avons employé la méthode polarographique de redissolution anodique avec une électrode à goutte de mercure pendante. D'autre part, la matrice étant complexe, nous utilisons le principe des ajouts dosés, méthode qui permet de tenir compte de l'effet du milieu.

Compte tenu de l'échantillonnage des mousses, de leur nettoyage, des paramètres influençant l'adsorption et de la méthode analytique, nous avons estimé les incertitudes relatives, de manière statistique [10], à environ 15 %.

Dans tous les cas, une mousse témoin, qui n'a pas été en contact avec les eaux usées subit tout le mode opératoire et sert à déterminer le niveau 0 de pollution. La teneur en cuivre ainsi obtenue (de l'ordre de 30 ppm) est retranchée aux échantillons réels.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le choix des lieux

Les points A, B, C, sont placés sur une zone industrielle ; les points A et B sont particulièrement suivis, puisqu'ils se situent en amont et en aval d'une imprimerie qui grave et régénère elle-même ses cylindres d'impression en cuivre. Le point C est quant à lui situé sur une autre partie de la zone industrielle où sont installés un nombre important d'artisans.

Les points D, E, F, G, sont placés aux entrées de la ville et proviennent de communes rurales où peuvent se trouver des industries potentiellement polluantes, de traitement de surface, de fabrication de circuits imprimés, etc.

Les points H, I, J, sont placés dans la ville, H en aval d'un hôpital et I en aval d'un laboratoire d'analyses médicales, tous deux sur une même branche du réseau. Le point J est situé en plein centre de la ville.

Les points K, L, M, N, sont placés au niveau de la station d'épuration "A".

- K à l'entrée des eaux usées urbaines.
- L à l'entrée des eaux usées industrielles d'une société d'ennoblement textile.
- M au mélange entre les eaux usées urbaines et industrielles.
- N à la sortie des eaux épurées.

La figure 3 rend compte schématiquement des lieux de fixation des mousses.

Résultats bruts

Le tableau 6 présente de manière synthétique les résultats obtenus lors de cette campagne de mesures.

Discussion

Nous remarquons tout d'abord que la station d'épuration "A" est efficace, puisque les mousses du point N (sortie) sont nettement moins chargées que celle du point M (mélange des eaux usées). En estimant que le phénomène de concentration est linéaire, on peut affirmer qu'environ 50 % du cuivre entrant dans la station d'épuration "A" est stocké dans les boues.

En second lieu nous observons deux points particuliers : H et L. En effet, à ces endroits on trouve des teneurs en cuivre dans les mousses largement supérieures à celles rencontrées dans le reste du réseau. Une valeur moyenne serait d'environ 300 ppm, alors qu'aux points H et L on obtient respectivement 500 ppm et 650 ppm. La présence de l'hôpital et de ses installations de désinfection à haute température en amont du point H semblent expliquer les teneurs élevées en cuivre

Tableau 6 : Teneur en cuivre dans les mousses en fonction des différents emplacements

Nom	Localisation	[Cu] dans les mousses en ppm
A	Z.I.	280
B	Z.I.	270
C	Z.I.	290
D	Entrée de ville	300
E	Entrée de ville	320
F	Entrée de ville	310
G	Entrée de ville	290
H	Aval hôpital	500
I	Aval laboratoire d'analyses	350
J	Centre ville	300
K	Entrée des eaux usées urbaines	310
L	Entrée des eaux usées industrielles	650
M	Mélange des eaux usées	400
N	Sortie des eaux usées	200

dans les mousses. Néanmoins, l'impact de cette branche secondaire sur le réseau demeure faible, comme l'attestent le point I (350 ppm) et surtout le point J (300 ppm). Cela n'est pas le cas du point L dont l'effet se ressent au niveau du mélange (point M : 400 ppm) des eaux usées urbaines et industrielles. Il est intéressant de noter que lors de l'étude préliminaire dont les résultats sont répertoriés dans le tableau 4 les effluents issus de l'entreprise d'ennoblissement textile étaient les moins chargés en cuivre. Cela montre bien l'avantage de notre méthode qui échantillonne en continu l'eau et qui permet de ne pas « manquer » une pollution ponctuelle. Les autres points de mesure ne laissent pas apparaître de particularité. En effet, sur l'ensemble du réseau, la teneur en cuivre dans les mousses demeure stable, voisine de 300 ppm et ce quelque soit l'endroit du réseau : zone industrielle, zone urbaine, zone rurale, zone agricole.

CONCLUSIONS

Le suivi d'un polluant en faible concentration dans une conduite d'eau usée est complexe. Une reconcentration s'avère souvent nécessaire, et le choix de la méthode délicat. Les bryophytes terrestres ont montré leur capacité à fixer les métaux et ainsi à faciliter la surveillance d'un niveau de pollution dans des conditions défavorables.

Grâce au polytric élégant, nous avons montré que le cuivre est un métal courant dans les eaux usées, vraisemblablement à cause des conduites d'eau des particuliers. On peut estimer qu'une teneur de 300 ppm de cuivre dans les mousses, après 9 jours de contact avec le réseau d'assainissement, est normale. Cette situation devrait évoluer, puisque les particuliers s'équipent de plus en plus souvent de tuyaux en matière plastique. D'autre part, la cartographie réalisée lors de cette étude permettra à la Sogest de détecter toute anomalie dans le réseau des eaux usées.

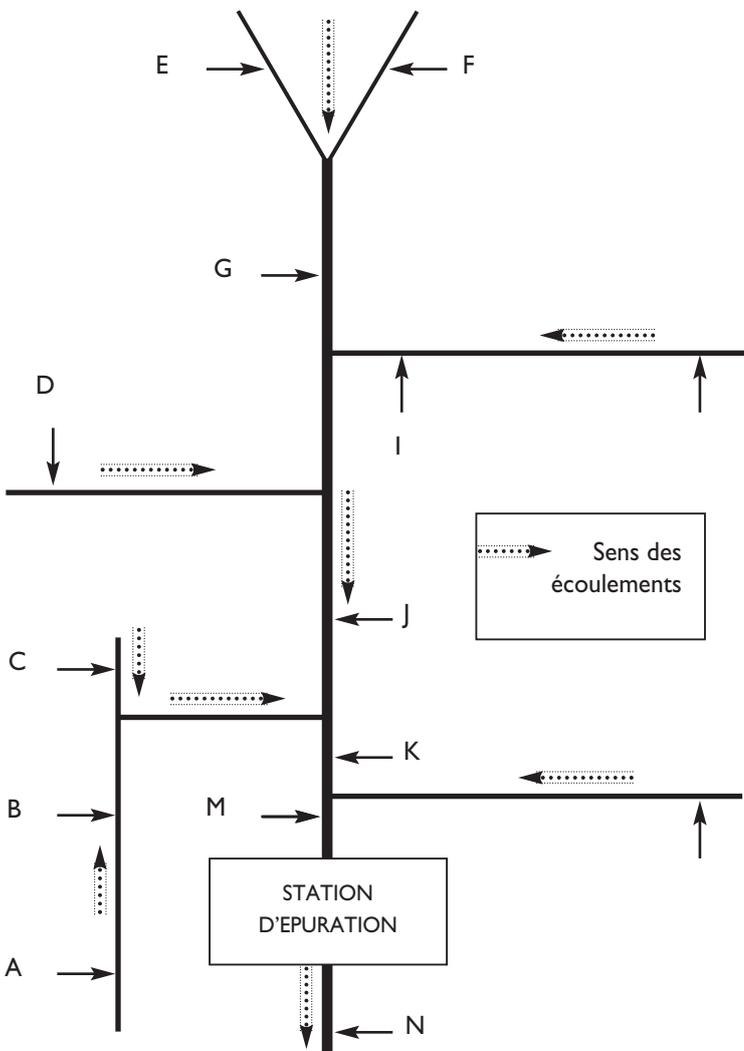


Figure 3 : Emplacement des pièges

Néanmoins, cette pollution « de fond » n'est, semble-t-il, pas responsable de l'augmentation de la teneur en cuivre dans les boues. En effet, un flux important de ce polluant provient des eaux de process d'une société d'ennoblissement textile (point L). Les démarches entreprises par la Sogest visent à faire équiper cette usine d'une station de traitement des eaux. Le cas de l'hôpital (point H) est plus facile à gérer puisque les flux de cuivre demeurent faibles et n'ont quasiment aucun impact sur le réseau principal d'assainissement.

La bioaccumulation, couplée à la polarographie, nous a permis de localiser deux sources de pollution au cuivre. Celles-ci seraient certainement passées inaperçues si l'on avait effectué des prélèvements par Liqui-box, à cause du principe même de fonctionnement de cet appareil [6].

Une des perspectives intéressantes serait d'utiliser le polytrich élégant pour des polluants organiques comme les P.C.B., les dioxines, les furanes [11], puisque ce type de plantes contient des matières grasses en quantité relativement importante [9,12,13]. Une autre perspective serait d'utiliser ce type de bryophyte pour suivre les pollutions atmosphériques [13], puisque ces végétaux ne présentent pas de racines.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier tout particulièrement Pierre Callot et Dominique Schwartz pour leurs nombreuses contributions à la réalisation et la rédaction de ces travaux.

***Jean-Noël Leichtnam**

Laboratoire GRE, Sogest - 28, rue des Apôtres - B-7000 Mons

****Fabrice Laurent**

Auteur correspondant - Laboratoire GRE - 25, rue de Chemnitz - F-68200 Mulhouse - Tél : 03 89 32 76 55

*****Laurent de Franceschi**

Sogest - 17, rue Guy de Place - F-68800 Vieux-Thann - Tél : 03 89 37 67 37

Bibliographie

- S. Defaye, D. Plumail, E. Vitre : *Les boues d'épuration comportent-elles un risque de pollution des sols ?* Environnement & Technique, 177, 1998, pp 41-44.
- H. Asse, U. Karl, J-P. Lonjaret, T. Zundel, O. Rentz : *Analyse comparative des filières d'oxydation des boues de stations d'épuration urbaines.* Déchets, Sciences & Techniques 15, 1999, pp 10-14.
- G. Lambisto : *Boues + fumier de bovin : Inveko produit des fertilisants depuis 1972.* Environnement & Technique 142, 1994, pp 47-48.
- Y. Kerveno : *Pays-Bas : la tradition du compostage.* Environnement & Technique 142, 1994, pp 50-52.
- A. Bessix : *Incinération et co-incinération des boues.* Environnement & Technique 182, 1998, pp 37-42.
- J-N. Leichtnam, L. de Franceschi : *Recherche des origines du mercure dans les boues de station d'épuration : mise au point d'une nouvelle méthode.* Déchets Sciences & Techniques, 19, 2000, pp3-7.
- G. Donmez, Z. Aksu : *The effect of copper(II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts.* Process Biochemistry 1999, 35, 1-2, pp 135-142.
- G. Donmez, Z. Aksu : *The use of molasses in copper(II) containing wastewater : effects on growth and copper(II) bioaccumulation properties of Kluyeromyces marxianus.* Process Biochemistry 2000, 36, 5, pp 451-458.
- U. Luttge, M. Kluge, G. Bauer : *Botanique : traité fondamental.* Seconde édition, Technique et Documentation, 1996.
- Eurachem / Citac Guide : *Quantifying uncertainty in analytical Measurement (QUAM)* , Second Edition
- Association pour la recherche en toxicologie (Aret) : *Les ressources en eau et les problèmes toxicologiques : problèmes toxicologiques et la surveillance de la qualité de l'eau.* 2^e fascicule, ARET actualités, 2000.
- J-C. Rameau, D. Mansion, G. Dume : *Flore Forestière Française. Vol I : plaines et collines, I.D.F., 1989.*
- L. Tessier, J.L. Boisvert : *Performance of terrestrial bryophytes as biomonitors of atmospheric pollution. A review.* Toxicological and environmental chemistry, 1998.



MANUEL DU MANAGEMENT ENVIRONNEMENTAL
Michel Jonquières

Sommaire des tomes 1 et 2

Formats : 155 x 240
Tome 1 : 240 pages
 47,72 € TTC Franco de port (310 F)
Tome 2 : 184 pages : 32,01€ TTC Franco (210 F),
Tomes 1 et 2 : 72,41 € TTC Franco (475 F)
 Exclusif : Pour les détenteurs du Tome 1 seulement : 22,41 € TTC Franco (147 F)

L'usage de la norme ISO 14001 est indispensable à tout organisme qui souhaite pérenniser ses activités et conserver ses parts de marché. Proposé par un des pères de la norme ISO 14001, le Manuel du Management Environnemental (MaME) est l'outil de référence de sa mise en œuvre, nourri de l'expérience permanente de son auteur.

Tome 1 :
 - Le management environnemental
 - La mise en œuvre d'un système de management environnemental selon la norme ISO 14001

Tome 2 :
 - Améliorations et développements autour de la norme ISO 14001
 - Les évolutions
 - Et si vous alliez plus loin ?

Bon de commande

A retourner à Société Alpine de Publications - 7 chemin de Gordes 38100 Grenoble - Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09 avec votre règlement

Je soussigné : _____ déclare passer commande de ... exemplaire(s) des tomes 1 et 2 ou du tome 1 , ou du tome 2 du Manuel du Management Environnemental au(x) prix indiqué(s) en Euros ou Francs dans l'encadré ci dessus (à rajouter manuscritement ici :
 Entreprise : _____
 Adresse : _____
 Code postal : _____ Ville : _____
 Règlement à la commande par chèque ci-joint
 Je désire une facture en retour en exemplaire(s).