

# RECHERCHE DES ORIGINES DU MERCURE DANS LES BOUES DE STATION D'ÉPURATION MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE MÉTHODE

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

Laboratoire GRE, Sogest

Le traitement des eaux usées aboutit, d'une part, à une eau épurée qui sera rejetée dans le milieu naturel et, d'autre part, à un déchet nommé boue.

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 micro-polluants métalliques élevée, ce qui limite leur valorisation agricole.

C'est dans cette optique qu'une nouvelle méthode de localisation de l'origine de la pollution par le mercure dans les réseaux d'assainissement a été mise au point. Celle-ci utilise une mousse terrestre du type polytrich élégant, la plus efficace des quatre bryophytes testées.

Par ailleurs, cette méthode pourra être appliquée à d'autres sites et à différents polluants, tant métalliques qu'organiques.

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.

This situation limits the re-use of the sludge in agriculture. That's why a new localisation method of mercuric pollution was developed in a dirty water duct, using terrestrial bryophytes.

Moreover, this method will be helpful in other places and with other pollutants, as organic ones.

## INTRODUCTION

### Généralités

Les boues issues du traitement des eaux usées sont susceptibles d'être éliminées de différentes manières :

- La mise en décharge de ce type de déchet peut encore être pratiquée pour le moment, mais d'une part cela coûte cher, et d'autre part, à l'horizon 2002, les boues ne seront plus acceptées dans les centres d'enfouissement technique (CET).
- L'incinération des boues avec les ordures ménagères<sup>[1,2]</sup> peut, elle aussi, être envisagée comme à Nice, Brive ou Mulhouse. Mais ici aussi, le coût du traitement est élevé.

De plus ce processus demande un apport d'énergie important, nécessaire au séchage préalable des boues.

• La solution raisonnée pour le traitement de ce déchet est la valorisation agricole, soit par une utilisation directe, soit par la réalisation d'un compost<sup>[3,4]</sup>. Néanmoins, ce type de réutilisation conduit à plusieurs risques de pollution :

- une pollution visuelle du tas de boue en attente d'enfouissement en bordure de champ,
- une pollution des eaux si les boues entrent en contact avec un cours d'eau ou par lessivage,
- une pollution olfactive (par des composés soufrés ou azotés), lors des transports, du stockage et de l'épandage,
- une pollution organique, que les bactéries des stations d'épuration ne parviennent pas à dégrader (détergents, pesticides, hydrocarbures chlorés),
- une pollution microscopique vivante, comme certaines souches de bactéries, des virus ou des parasites,
- une pollution par les métaux<sup>[5]</sup>.

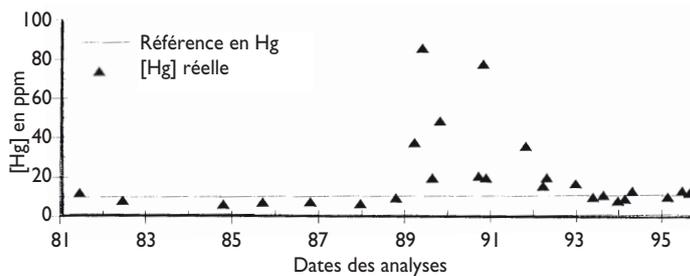
Dans ce dernier cas, il s'agit principalement des phénomènes d'accumulation dans les sols qui pourraient présenter un risque réel. Pour limiter cette nocivité, deux types de normes sont mises en place : l'une concerne les sols destinés à être amendés, et l'autre, directement les boues.

Or, ces normes sont draconiennes et risquent de devenir encore plus sévères à l'avenir. La Sogest désire valoriser ses boues de station d'épuration en agriculture. Toutefois, celles-ci présentent une teneur en mercure trop élevée, ce qui les rend impropres à cette utilisation. Ainsi, cette entreprise a décidé d'agir en localisant les sources de mercure dans le réseau d'assainissement.

### La situation pour la période de 1981 à 1995

La figure 1, qui présente à la fois la norme de référence NF-U en vigueur à ces dates (10 ppm de mercure sur la matière sèche) et la teneur en mercure dans les boues, montre une évolution en trois étapes.

- Juillet 1981 - juillet 1988 : cette phase est caractérisée par une teneur en mercure dans les boues stable, inférieure à la valeur de référence.



**Figure 1 : Évolution de la teneur en mercure dans les boues d'une station d'épuration gérée par la Sogest, comparée à la valeur de référence NF U 44-041, en vigueur à cette période; analyses effectuées selon les normes NF en vigueur**

- Juillet 1988 - mai 1993 : durant cette période la teneur en mercure est anormalement élevée.

- Mai 1993 - juillet 1995 : les valeurs deviennent voisines de la teneur de référence.

Ainsi, il semble que l'augmentation de la teneur en mercure dans les boues ait été un phénomène passager, dû, par exemple, à une erreur de manipulation qui aurait pu mettre le réseau d'assainissement en contact avec une masse contaminée.

Le mercure est le seul métal à présenter un tel profil de concentration au cours du temps. En effet, en étudiant d'autres métaux comme le cadmium, le plomb, le zinc ou le cuivre, on ne remarque pas de pic de pollution. Tout au plus, observe-t-on une régulière augmentation de la teneur en métal dans les boues, comme pour le cuivre ou le zinc.

### Les sources de mercure

Le mercure peut provenir de nombreuses sources, ainsi que le montre le tableau 1.

**Tableau 1 : Principales utilisations du mercure et des composés mercuriels**

Sources	Domestique	Médicale	Industrielle	Agricole
Exemples	Fongicides	Antiseptiques	Peintures	Fongicides
	Antiseptiques	Amalgames	Production de soude	Désinfectants
	Piles	dentaires	ou de potasse	
	Thermomètres		Chimie analytique	

Plusieurs voies d'investigation ont pu être éliminées :

- Celle des ruissellements qui auraient pu entraîner des produits contenant du mercure et servant aux traitements agricoles : en effet, les relevés pluviométriques (fournis par la Sema à Horbourg-Wihr), n'ont pas permis d'établir un lien entre les concentrations en mercure dans les boues et les précipitations.

- Celle des sources domestiques, puisqu'au moment des pics de pollution (juillet 1988 - mai 1993), ce sont plus de 12 kg/an de mercure qui ont abouti dans les boues de la station d'épuration, pour une population de moins de 10000 habitants. Cette estimation ne tient pas compte de la volatilité du mercure et de ses composés organo-mercuriels. En effet, ces derniers sont formés par l'action de certaines bac-

téries sur le mercure métallique et ses ions.

- Celle des sources médicales, puisque les cabinets dentaires et les hôpitaux font, pour la plupart, recycler leurs déchets mercuriels par des entreprises spécialisées en dehors de la localité.

Ainsi, la provenance de la pollution au mercure ne peut être qu'industrielle. Afin d'orienter les recherches de l'origine de cette pollution mercurielle, une première campagne de mesures a été lancée.

## CAMPAGNE DE MESURES PRIMAIRE

### Mode opératoire et résultats

La campagne de mesures primaire a été réalisée 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. Les résultats des analyses, réalisées selon la norme NF en vigueur sur les échantillons d'eau, sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Résultats de la première campagne de mesures**

Lieu de prélèvement	Zone Industrielle	Entreprise d'ennoblissement textile	Entrée des eaux usées urbaines
[Hg] en µg/L	0,3	< 0,2	0,4

### Conclusions de la première campagne de mesures

Cette campagne avait pour but d'orienter les investigations futures. Elle n'a fait que mettre à jour les difficultés du prélèvement dans les eaux usées. En effet, comme le montre le tableau 2, les résultats ne sont guère exploitables, tant ils sont proches de la limite de détection (0,2 µg/L) de l'absorption atomique sans flamme, norme en vigueur pour l'analyse du mercure dans les eaux usées.

Par ailleurs, le principe même du prélèvement ne permet pas d'observer une pollution ponctuelle, qui serait diluée par les échantillons précédents et suivants. En effet, pour obtenir une valeur moyenne de la teneur en mercure dans les eaux usées, l'on prélève de petits volumes (100 ml) régulièrement (toutes les deux heures). Ce mode de prélèvement autorise une autonomie d'environ une semaine.

De plus, pour réaliser une campagne de mesures à grande échelle, il faudrait disposer d'un nombre important de préleveurs automatiques car les échantillons devraient être prélevés en même temps. Effectivement, pour avoir la possibilité de comparer les valeurs, il faut que les prélèvements soient réalisés dans les mêmes conditions afin de ne pas être tributaire de la météorologie ou des variations de débit dans le réseau d'assainissement.

**Tableau 3 : Résumé comparatif de différentes méthodes de concentrations**

Méthodes	Les animaux aquatiques	Les résines échangeuses d'ions	Les matières en suspension	Les végétaux
Avantages	Déjà étudiés [6,7] Prix	Matériel courant Exploitation aisée	Minéralisables aisément Teneur en métaux parfois élevée Prix	Déjà étudiés [6] Minéralisables aisément Phénomène de concentration passif : adsorption Prix
Inconvénients	Concentration lente Survie dans les eaux usées ? Phénomène de concentration actif : filtrage	Sensibles aux MES : risque de colmatage Prix	Non représentatives du lieu de prélèvement	Manque de lumière dans le réseau d'assainissement.

utilisée n'est pas déminéralisée, mais provient du réseau d'eau. Ainsi, l'ion mercurique n'est pas le seul présent car l'eau contient déjà des ions métalliques en concentration élevée (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc.). La présence du mercure, quelle que soit sa forme n'est pas détectée dans le réseau d'eau potable.

Dans ce réacteur nous avons placé, en même temps, l'équivalent de 15 g à 20 g de matières sèches de chacune des mousses. Ces végétaux sont composés d'environ 80 % à 85 % d'eau. L'eau du réacteur a été renouvelée totalement le 3<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup>, 9<sup>e</sup>, 11<sup>e</sup>, 16<sup>e</sup> et le 20<sup>e</sup> jour, afin que la concentration en mercure demeure

Ainsi, en ce qui concerne le mercure, il n'est pas possible de prélever et d'analyser directement les eaux usées urbaines. Il est indispensable d'employer une méthode de concentration *in situ* des micropolluants métalliques.

### Perspectives : la concentration *in situ* des polluants métalliques

Afin de concentrer les polluants métalliques dans les eaux usées, plusieurs solutions nous sont offertes<sup>[6]</sup>, comme le résume le tableau 3.

Le tableau 3 montre que le groupe des végétaux est la méthode de concentration la plus appropriée au milieu des eaux usées. Notre choix s'oriente vers les bryophytes, c'est-à-dire un groupe de plantes n'ayant ni tissu conducteur, ni racine, dont les mousses et les hépatiques font partie. De par ces spécificités, les bryophytes sont des végétaux robustes qui n'ont pas besoin d'un support organique pour survivre. Quatre bryophytes sont retenues pour des essais en laboratoire; le choix de ces quatre espèces a été dicté, d'une part, par la facilité de l'identification et d'autre part, par les quantités disponibles<sup>[8,9]</sup>. Il s'agit du bryum argenté (*bryum argenteum*), du polytric élégant (*polytrichum formosum*), du leucobryum glauque (*leucobryum glaucum*) et de l'anthocéros commun (*anthoceros laevis*).

## ESSAIS EN LABORATOIRE

### But et mode opératoire

L'objectif est de simuler les conditions de concentration en mercure que les bryophytes vont rencontrer dans le réseau d'assainissement. Cela nous permettra de sélectionner les mousses selon leur aptitude à adsorber le mercure.

Le montage expérimental est constitué d'un réacteur agité de 500 L dans lequel on a réalisé une concentration de 1 µg/L de mercure (à partir du nitrate mercurique Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) c'est-à-dire de deux à cinq fois supérieure à celle que l'on a trouvée dans le réseau d'assainissement lors de la première campagne de mesures. L'eau qui a été

voisine de 1 µg/L.

Après une période de contact déterminée, les mousses sont retirées du réacteur et séchées par centrifugation. Une partie de l'échantillon est minéralisée immédiatement grâce à un minéralisateur à micro-ondes avec l'adjonction d'acides nitrique et sulfurique. Un tel matériel permet de minéraliser une mousse en moins de 30 minutes, alors qu'une minéralisation acide classique demande près de 12 heures. L'autre partie de l'échantillon est séchée à 110 °C, afin de déterminer la teneur en matières sèches. Un échantillon témoin de chaque mousse, qui est resté pendant la même durée dans une eau non polluée artificiellement, servira de référence pour les analyses. La valeur obtenue par ces échantillons témoins est toujours inférieure à 100 ppb de mercure sur la matière sèche.

### Résultats et discussion

Le tableau 4 présente les résultats du piégeage du mercure en fonction du temps et du type de bryophyte. Les résultats sont exprimés en µg de mercure par kg de matières sèches (ppb).

Nous observons que deux mousses se démarquent particulièrement : il s'agit du polytric élégant et du leucobryum glauque. Elles présentent un potentiel d'adsorption en mercure de plus de 3000 ppb dans nos conditions opératoires. Or la concentration en mercure dans le milieu n'est que de 1 µg/L (ce qui correspond à 1 ppb). Il en résulte donc un facteur de concentration de 3000 en un peu plus de 2 semaines, et cela dans une eau « réelle ».

**Tableau 4 : Teneur en mercure dans les bryophytes en fonction du temps et de l'espèce**

Temps de contact	Bryum argenté	Polytric élégant	Leucobryum glauque	Anthocéros commun
2 jours	< 100 ppb de Hg	700 ppb de Hg	650 ppb de Hg	300 ppb de Hg
7 jours	< 100 ppb de Hg	1500 ppb de Hg	1300 ppb de Hg	400 ppb de Hg
10 jours	150 ppb de Hg	2100 ppb de Hg	2400 ppb de Hg	700 ppb de Hg
15 jours	200 ppb de Hg	2800 ppb de Hg	2900 ppb de Hg	800 ppb de Hg
20 jours	350 ppb de Hg	3100 ppb de Hg	3000 ppb de Hg	1000 ppb de Hg
22 jours	400 ppb de Hg	3000 ppb de Hg	3050 ppb de Hg	1150 ppb de Hg

Cette caractéristique peut s'expliquer, en partie, pour le polytrich élégant. En effet, cette mousse possède des lamelles spécifiques<sup>[10]</sup> sur ses feuilles qui augmentent considérablement la surface assimilatrice. Et plus cette surface est élevée, plus le potentiel d'adsorption l'est aussi.

Le polytrich élégant a été sélectionné, car en plus de présenter un potentiel d'adsorption intéressant, il offre la possibilité d'un nettoyage aisé grâce à ses feuilles bien découpées. Cela devient un avantage non négligeable lorsqu'il s'agit de débarrasser la mousse des matières en suspension provenant des eaux usées.

La figure 2 montre l'aspect que possède le polytrich élégant dans son milieu naturel.



Figure 2 : Polytrich élégant dans le milieu naturel

La figure 3 présente l'évolution de la teneur en mercure du polytrich élégant lorsqu'il est soumis à nos conditions expérimentales. On observe un phénomène en trois étapes. Dans les premiers jours, on observe un phénomène de forte vitesse d'adsorption du mercure, de l'ordre de 300-350 ppb par jour. Ensuite apparaît une période d'une quinzaine de jours où cette vitesse diminue et se stabilise autour de 150-200 ppb par jour. Finalement, après 20 jours de contact, le maximum de concentration est atteint, dans nos conditions, autour de 3000 ppb : la vitesse d'adsorption devient alors nulle. Grâce à cette courbe, et en sachant que les eaux usées présentent une concentration en mercure inférieure

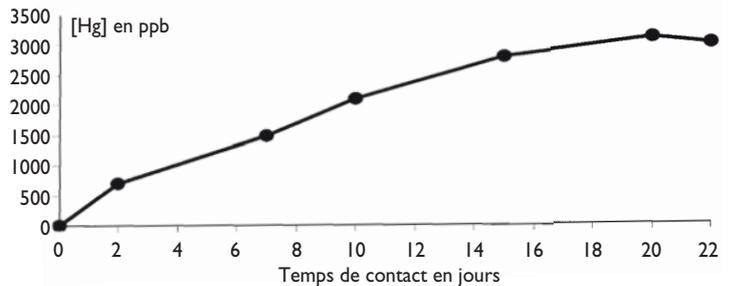


Figure 3 : Évolution de la teneur en mercure dans le polytrich élégant en fonction du temps de séjour de cette mousse dans le milieu artificiellement pollué

à celle de nos essais (tableau 2), nous avons fixé la durée de contact entre les eaux usées et le polytrich élégant à 12 jours. Cette durée, en effet, permet de se situer dans la zone de croissance régulière, et donne une certaine marge de sécurité en cas de pollution ponctuelle.

## SECONDE CAMPAGNE DE MESURES

### Mode opératoire

Les mousses sont placées dans des pièges réalisés en grille d'aluminium, matériau résistant et inerte grâce à la passivation. 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 un séjour de douze jours dans le réseau d'assainissement, le polytrich élégant conserve un aspect proche de son état initial. Le nettoyage de la mousse est indispensable, car elle contient des matières en suspension qui peuvent fausser les résultats. Cette opération se déroule toujours de la manière suivante :

- un lavage grossier destiné à enlever les particules « posées » sur les feuilles,

- un lavage « fin », pour enlever les dernières particules.

Ensuite, l'échantillon de mousse est traité de la même manière que lors des essais en laboratoire. Ainsi, il est séché par centrifugation et scindé en deux parties : la première sert à la détermination en matières sèches et la seconde est minéralisée pour permettre la quantification du mercure en absorption atomique sans flamme.

### Résultats de la seconde campagne de mesures et discussion

Après une série de mesures destinée à l'orientation des recherches, nous avons abouti aux résultats présentés sur la figure 4. Le point A est positionné en entrée d'une zone industrielle et urbaine. Le point B est quant à lui placé à la

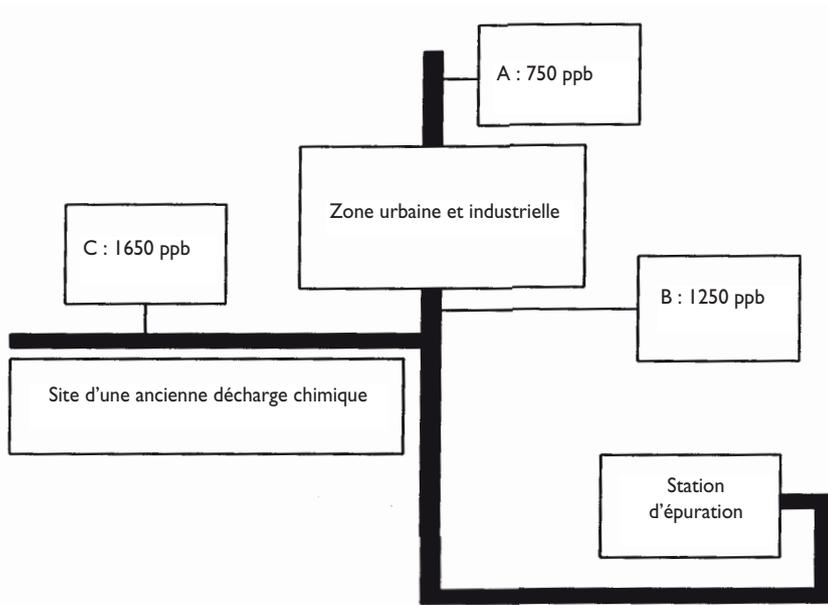


Figure 4 : Positionnement final des pièges, et résultats donnés par ceux-ci.

sortie de la même zone. Le point C est situé sur le site d'une ancienne décharge chimique.

Les résultats présentés dans la figure 4 ont été obtenus lors de la même série de mesures. Ils résument parfaitement les observations qui ont été réalisées lors de cette seconde campagne. En effet, il semble que la pollution au mercure provienne de la zone urbaine et industrielle. Il s'agit d'une pollution diffuse, répartie sur l'ensemble de la vallée, ce qui explique l'augmentation entre le début de la ville (point A) et sa sortie (point B). Cela est assez conforme aux attentes, puisque cette ville héberge de longue date une usine de production de potasse et de chlore, qui employait jusqu'à récemment encore le principe des électrodes à mercure.

Le point C est, quant à lui intéressant, puisqu'il est situé sur une ancienne décharge appartenant à cette même entreprise. On observe à cet endroit une concentration de mercure dans les mousses plus importante qu'ailleurs. Cela est vraisemblablement dû à une usure ou à un défaut du réseau d'assainissement. Ainsi, pour diminuer la teneur en mercure dans les boues de la station d'épuration, il faudrait isoler mieux le réseau d'assainissement du milieu environnant. En effet, le vieillissement du réseau conduit à son affaiblissement, et à la création de micro-fissures : il n'est donc plus totalement étanche et communique avec l'extérieur. De plus, les contacts entre l'eau de ruissellement et les eaux usées devraient être évités afin de ne pas emporter des poussières éventuellement chargées en métaux lourds<sup>[6]</sup> vers la station d'épuration.

Les travaux entrepris par la Sogest depuis 1996 vont dans ce sens.

## CONCLUSION

Le suivi d'un polluant en faible concentration dans un milieu hostile est complexe. Une concentration s'avère souvent

nécessaire, et le choix de la méthode délicat. Les bryophytes terrestres ont montré leur capacité à fixer le mercure et ainsi à faciliter la surveillance d'un niveau de pollution faible dans des conditions défavorables. Grâce au polytric élégant, nous avons montré que la pollution mercurielle en 1995 était résiduelle et diffuse sur l'ensemble du réseau étudié.

De plus, le polytric élégant présente une affinité intéressante avec d'autres métaux, comme par exemple le cuivre : dans certains cas, pour un temps de séjour de sept jours dans une eau concentrée à 0,40 mg/L de cuivre, nous obtenons des mousses chargées à plus de 800 ppm de cuivre sur la matière sèche. Il semblerait, par ailleurs, que certaines bryophytes pourraient aussi concentrer des polluants organiques comme les P.C.B.,

les dioxines, les furanes<sup>[11]</sup>.

La méthode de reconcentration par les mousses terrestres peut donc permettre la localisation d'une pollution de faible ampleur, gênante néanmoins. Elle peut s'appliquer tant en milieu naturel (cours ou plan d'eau...), qu'en milieu clos (système de refroidissement, réseau d'assainissement, château d'eau,...).

\* **Jean-Noël Leichtman,**

Laboratoire GRE - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

\*\* **Laurent De Franceschi**

Sogest - 17, rue Guy de Place - 68800 Vieux-Thann

## Bibliographie

- [1] A. Bessix : *Incinération et co-incinération des boues*. *Environnement et Technique* n° 182, 1998, pp 37-42.
- [2] 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* n° 15, 1999, pp 10-14.
- [3] G. Lambisto : *Boues + fumier de bovin : Inveko produit des fertilisants depuis 1972*. *Environnement et Technique* n° 142, 1994, pp 47-48.
- [4] Y. Kerveno : *Pays-Bas : la tradition du compostage*. *Environnement et Technique* n° 142, 1994, pp 50-52.
- [5] S. Defaye, D. Plumail, E. Vitré : *Les boues d'épuration comportent-elles un risque de pollution des sols?* *Environnement et Technique*, n° 177, 1998, pp 41-44.
- [6] S. Ponsard : *Analyse et mesure dans le contrôle de l'environnement*. *Environnement et Technique*, n° 126, 1993, pp 55-66.
- [7] S. Luoma, C. Johns, N. Fisher, N. Steinberg, R. Oremland, J. Reinfelder : *Determination of selenium bioavailability to a benthic bivalve from particulate and solute pathways*. *Environmental Science and Technology* n° 26, 3, 1992, pp 485-491.
- [8] F. Shuttleworth, H. Zim : *Plantes sans fleurs*. Le petit guide, Hachette, 1968.
- [9] J-C. Rameau, D. Mansion, G. Dume : *Flore Forestière Française*. Vol 1 : plaines et collines, I.D.F., 1989.
- [10] U. Luttge, M. Kluge, G. Bauer : *Botanique : traité fondamental*. Seconde édition, Technique et Documentation, 1996.
- [11] 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<sup>ème</sup> fascicule, Aret actualités, 2000.