

ESTIMATION DE LA POLLUTION METALLIQUE CONTENUE DANS LES BOUES DE LA STATION D'EPURATION D'ANNABA, ALGERIE.

BOUGHERARA Hassina, CHEURFI Wassila et KEBABI Brahim

Laboratoire Pollution et Traitement des Eaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine. Algérie

Reçu le 12/01/2016 – Accepté le 24/12/2016

Abstract

The analysis of the sludge obtained from the biological treatment of wastewater in the Annaba wastewater treatment plant was carried out by X-ray fluorescence spectrometry. It established the presence of the following metal elements: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Ba, Lu, Hg and Pb. None of these elements exceeded the maximum permissible concentration recommended by the EU, thus allowing the spreading of the sludge. Nevertheless, only a fraction of the sludge may possibly be spread on agricultural land, the process being limited by a relatively high copper content and the limited capacity of surrounding lands to fully absorb this element without any threat to crops.

In addition, extraction was carried out on 10 g of sludge by 100 ml of ultrapure water. Three parameters, which indicate different types of pollution, were examined on the isolated aqueous extract: (i) the concentration of nitrate ions (determined by the salicylate method) was 0.09 mg/g, (ii) the chemical oxygen demand (COD) was 1.02 mg/g, (iii) the pH exhibited a value of 7.99.

Keywords: TME, sludge, wastewater treatment plant, XRF, landspreading

Résumé

L'analyse des boues obtenues à l'issue du traitement biologique des eaux usées dans la station d'épuration d'Annaba a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X. Elle a permis d'établir la présence des éléments métalliques suivants : Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Ba, Lu, Hg et Pb. Aucun de ces éléments n'a dépassé la concentration maximale admissible recommandée par l'UE, permettant ainsi l'épandage de ces boues. Néanmoins, une fraction seulement de la boue peut être éventuellement répandue sur les terres agricoles, le procédé étant limité par une teneur en cuivre relativement élevée et l'incapacité des surfaces agricoles avoisinantes à absorber en totalité cet élément sans menace pour les récoltes.

Par ailleurs, une extraction sur 10 g de boue a été effectuée par 100 ml d'eau ultrapure. Trois paramètres, indicateurs de différents types de pollution, ont été examinés sur l'extrait aqueux isolé : (i) la concentration des ions nitrates (déterminée par la méthode au salicylate) était de 0,09 mg/g, (ii) la demande chimique en oxygène (DCO) s'établissait à 1,02 mg/g, (iii) le pH s'affichait à 7,99.

Mots clés : ETM, boues, stations d'épuration, fluorescence X, épandage.

ملخص

تم إجراء تحليل الرواسب التي تم الحصول عليها بعد المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي في مدينة عنابة باستخدام فلورية الأشعة السينية. لقد تم إجراء تحليل الرواسب التي تم الحصول عليها بعد المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي في مدينة عنابة باستخدام فلورية الأشعة السينية. لقد تم إجراء تحليل الرواسب التي تم الحصول عليها بعد المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي في مدينة عنابة باستخدام فلورية الأشعة السينية. لقد تم إجراء تحليل الرواسب التي تم الحصول عليها بعد المعالجة البيولوجية لمياه الصرف الصحي في مدينة عنابة باستخدام فلورية الأشعة السينية. لم يتجاوز تركيز كل هذه العناصر الحد المسموح من طرف الإتحاد الأوروبي مع إمكانية استخدام الحمأة. لكن هذه Pb و Hg و Lu و Ba و Cd و Mo و Zr و Y و Sr و Rb و Br و Se و As و Ga و Zn و Cu و Ni و Fe و Mn و Cr و V و Ti و Cl و S و P و Si و Al و Mg و Na: مكنتنا هذه الطريقة من إثبات وجود العناصر التالية والعملية كانت محدودة بسبب كمية النحاس التي كانت عالية نسبيًا وعدم قدرة الأراضي الزراعية المجاورة لاستيعاب كل هذه العناصر دون تشكيل تهديدا للمحاصيل. وعلاوة على ذلك تم إجراء استخلاص 10 غرام من الحمأة بـ 100 مل من الماء عالي النقاء. وتم تقييم ثلاثة معايير ومؤشرات مختلفة من التلوث. لقد كانت كمية النترات 0,09 mg/g أما طلب الأوكسجين الكيميائي (COD) فكان 1,02 mg/g أما الـ pH فلقد كان 7,99.

الكلمات المفتاحية : نثرات العناصر المعدنية، الحمأة، محطات معالجة مياه الصرف الصحي، فلورية الأشعة السينية. XRF.

1- Introduction

L'Algérie compte aujourd'hui environ 165 stations de traitement des eaux usées et envisage, dans un effort soutenu visant la préservation de l'environnement, d'augmenter ce nombre dans les prochaines années. Cependant, cette augmentation entraînera inévitablement une amplification des difficultés de la gestion des déchets émanant de ces stations. L'élimination de ces déchets peut se faire par la mise en décharge, l'incinération ou l'épandage agricole [1, 2]. Il est notable que la majeure partie du budget de fonctionnement d'une station d'épuration soit consacrée au traitement des boues qu'elle engendre et que de nombreuses études lui aient été consacrées [3].

Ces boues sont constituées de matières organiques complexes, de matières inorganiques et de microorganismes. Leur valorisation agricole semble être la solution la plus propre et la plus rentable et c'est l'un des axes de la politique environnementale de l'office national de l'assainissement en Algérie. Cependant, ces boues contiennent des agents pathogènes et des composés chimiques dangereux [4-8].

De ce fait, leur épandage peut être une source de contamination du milieu récepteur, en surface et en profondeur, surtout dans le cas de sols à texture sableuse [9, 10]. Lorsque les valeurs limites de concentrations en éléments polluants sont atteintes, la valorisation de ces boues en agriculture devient impossible.

Le but de cette étude est la quantification de la pollution métallique contenue dans les boues de la station d'épuration d'Annaba. Cette évaluation est essentielle pour la détermination des quantités maximales de boues qui pourront être épandues sur des terres agricoles. L'analyse des boues a été réalisée par spectroscopie de fluorescence X. La détermination de la concentration en ions nitrate, de la demande chimique en oxygène et du pH a été faite après une extraction en solution aqueuse.

2. Détails expérimentaux :

Les échantillons de boues ont été prélevés après épaissement dans la station d'épuration d'Annaba durant le mois de janvier 2015. Ils ont été utilisés après séchage durant 24 heures à 60°C et broyage.

L'analyse par fluorescence X a été réalisée par un spectrophotomètre Panalytical Epsilon 3 d'une puissance de 9 watts. L'appareil permet de sélectionner des conditions d'excitation optimales. L'analyse a été répétée quatre fois, sous différentes conditions d'excitation. Le premier spectre a été enregistré sans filtre sous une ddp de 5,00 kV et un courant de 1000 μ A. Ces conditions permettent d'explorer la région des énergies allant jusqu'à environ 4 keV. Le deuxième spectre a été enregistré avec un filtre en argent d'une épaisseur de 100 μ m, sous une ddp de 30,00 kV et un courant de 300 μ A. Il permet de détecter les pics de forte énergie. Le troisième spectre a été enregistré avec un filtre en aluminium d'une épaisseur de 50 μ m, sous une ddp de 12,00 kV et un courant de 500 μ A. Le quatrième spectre a

été enregistré avec un filtre en aluminium d'une épaisseur de 200 μ m, sous une ddp de 20,00 kV et un courant de 450 μ A. L'utilisation du filtre en aluminium permet d'explorer la région du spectre comprise entre 1 et 20 keV. La diminution de l'épaisseur du filtre permet de mieux déceler des pics de faible énergie.

Une extraction a été réalisée par agitation de 10 grammes de boue dans 100 ml d'eau ultrapure durant une heure. La solution claire, obtenue par centrifugation, a servi pour la détermination du pH, de la DCO et de la concentration en ions nitrate.

La détermination de la DCO a été réalisée par l'oxydation énergétique de la matière organique en milieu sulfochromique. Le dosage spectrophotométrique de l'oxydant résiduel à 340 nm nous a permis de déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique présente dans notre échantillon. Le DCO-mètre utilisé est de marque Hach model 45600. Le spectrophotomètre est de marque Hach DF/2000. La détermination de la concentration en nitrate a été réalisée après réaction des ions nitrate avec le salicylate de sodium, générant le paranitro-salicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique à 420 nm. La mesure de l'absorbance a été réalisée par un spectrophotomètre UV-visible de marque JENWAY. La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre JENWAY 3505.

3. Résultats :

L'interprétation des spectres de fluorescence X sous différentes conditions a permis d'établir la présence des éléments suivants : Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Eu, Yb, Lu, Os, Hg, Pb (figures 1-4). Ces éléments représentent 59,15 % de la masse totale des boues sèches.

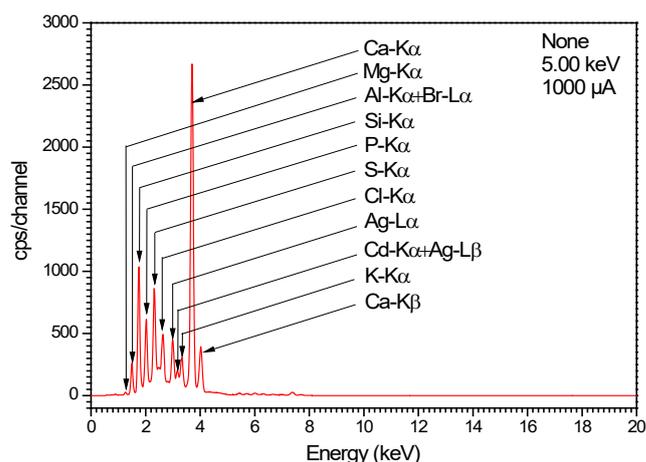


Figure 1. Spectre de fluorescence X des boues de la station d'épuration d'Annaba enregistré sans filtre, 5,00 kV et 1000 μ A

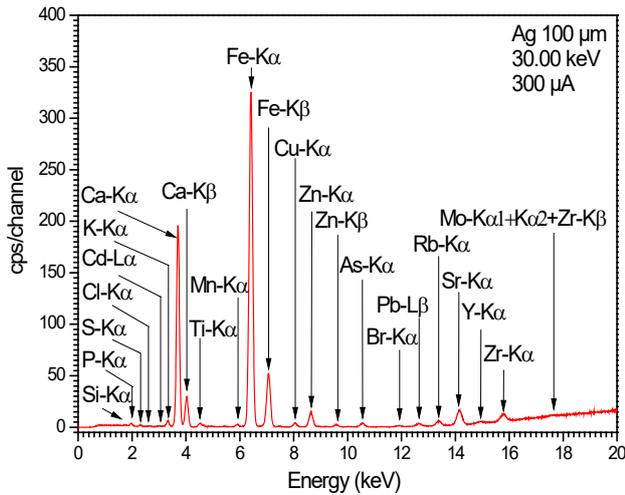


Figure 2. Spectre de fluorescence X des boues de la station d'épuration d'Annaba enregistré avec un filtre d'argent de 100 µm d'épaisseur, 30,00 kV et 300 µA

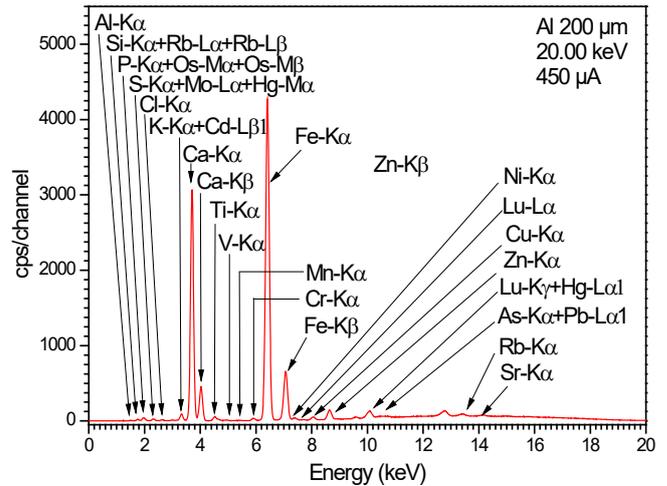


Figure 4. Spectre de fluorescence X des boues de la station d'épuration d'Annaba enregistré avec un filtre d'aluminium de 200 µm d'épaisseur, 20,00 kV et 450 µA

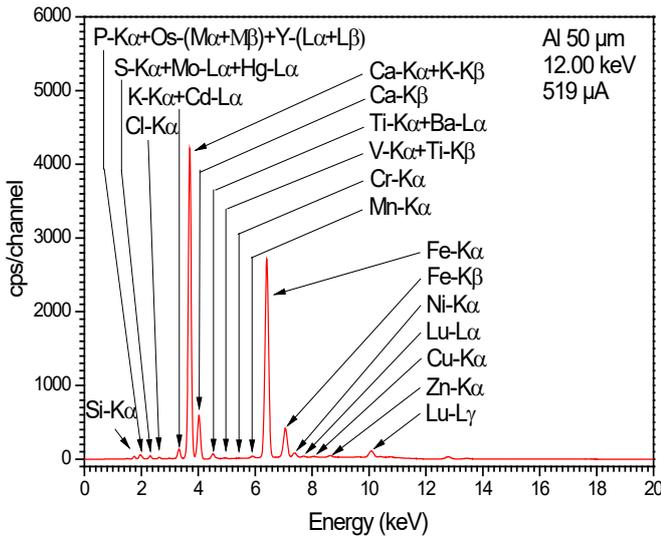


Figure 3. Spectre de fluorescence X des boues de la station d'épuration d'Annaba enregistré avec un filtre d'aluminium de 50 µm d'épaisseur, 12,00 kV et 519 µA

Certains éléments traces métalliques (ETM), tels que le sélénium, le zinc, le molybdène, le nickel, le cuivre, le chrome et l'arsenic, ont été rapportés dans les eaux usées de la ville d'Annaba à de très faibles concentrations [11]. Comme ces ETM sont indispensables à la biologie cellulaire, ils sont bien assimilés par les bactéries des stations d'épuration. Par conséquent, il est naturel de les retrouver dans les boues des stations d'épuration, mais en proportions bien plus élevées, les bactéries des stations d'épurations agissant comme un concentrateur de ces éléments.

Par contre, la présence de certains autres éléments dans les boues est considérée comme une pollution. C'est la conséquence de leur présence dans les effluents urbains [11, 12]. Ils ne sont pas biodégradables et persistent dans l'environnement. Leurs teneurs respectives dans les boues sont limitées par la réglementation. Les boues ne peuvent pas être épandues si les concentrations maximales admissibles sont atteintes ou dépassées.

Nous nous sommes focalisés sur l'analyse quantitative de ces éléments. La hauteur des pics dans les spectres de fluorescence X est proportionnelle à la concentration des éléments contenus dans les échantillons. La concentration des éléments précédents présents dans notre échantillon est représentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : éléments en traces présents dans les boues de la station d'épuration d'Annaba.

Élément	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cr+Cu+Ni+Zn
Concentration (mg/Kg MS)	tra ces	23 0	58 0	5	1 2 0	3 7 0	15 90	2520
Valeur limite autorisée dans les boues (mg/kg MS) [13]	10	10 00	10 00	1 0	2 0 0	8 0 0	30 00	4000

4. Discussion

La pollution des boues d'une station d'épuration est la conséquence de la pollution de la ville [14]. L'étude réalisée par S. Maas et al. a montré que le sol de la ville d'Annaba contient une concentration basse de cadmium. Par contre, la concentration du plomb est élevée dans quelques endroits du centre ville. Elle est la conséquence du dépôt des gaz d'échappements des véhicules utilisant l'essence plombée comme carburant. La présence du cuivre dans le sol de la ville d'Annaba est attribuée aux activités agricoles. Annaba n'est pas une ville polluée par le zinc [15]. Sa présence dans les boues est la conséquence de sa présence naturelle dans la croûte terrestre. Ces quatre polluants (Cd, Pb, Cu et Zn) sont retrouvés dans les boues de la station d'épuration d'Annaba avec des concentrations proportionnelles à celles annoncées dans le sol de la ville. La contamination par le chrome des nappes aquatiques de la ville d'Annaba est d'origine industrielle [16]. Il est normal de le retrouver dans les boues de la station d'épuration d'Annaba. Une relation du même type peut être effectuée entre la pollution du littoral d'une ville et les boues de sa station d'épuration. Nous avons trouvé les polluants (Pb, Hg, Cd, Zn,) dans les boues de la station d'épuration que Bourhane Eddine Belabed et al. [17, 18] ont trouvé dans la chair de moules *Perna perna* récoltées dans le littoral d'Annaba.

Tableau 2 : teneurs limites en éléments-traces dans les boues.

Eléments traces	Valeur limite dans les boues (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans [kg/ha.(10 ans)]
Cd	10	0,15
Cr	1000	15
Cu	1000	15
Hg	10	0,15
Ni	200	3
Pb	800	15
Zn	3000	45
Cr+Cu+Ni+Zn	4000	60

La présence de polluants dans une boue limite sa valorisation agricole. Le flux limite autorisé sur dix ans en cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc est respectivement de 0,15 kg/ha, 15 kg/ha, 15 kg/ha, 0,15 kg/ha, 3 kg/ha, 15 kg/ha et 45 kg/ha. Le facteur limitant dans notre étude est le cuivre. Sa concentration dans les boues est de 580 mg/Kg MS (0,58 Kg/tonne) et l'épandage est limité à un apport inférieur à 15 Kg/ha sur dix ans. La boue produite par la station d'épuration d'Annaba ne peut être utilisée qu'avec une quantité inférieure à 25,9 tonnes/ha sur dix ans (2,59 tonnes/ha sur un an) pour garder la pollution des terres agricoles en dessous des normes [19].

En supposant qu'un équivalent-habitant génère 40 Kg de boue sèche par an, la station d'épuration d'Annaba, qui est conçue pour le traitement de 580 000 équivalent-habitants, produira donc 232 000 tonnes de boue sur dix ans. L'épandage de cette quantité nécessite donc 8 960 hectares. Cette surface est trop grande. Elle pourra être réduite par un contrôle plus strict des rejets industriels et par l'installation de stations de traitements appropriés des eaux usées des installations responsables de la pollution [11, 20-22].

La mesure de la concentration des ions nitrate dissout nous a donné une valeur de 0,09 mg/g (0,09 Kg/tonne). La mesure de la DCO a donné une valeur de 1,02 mg/g (1,02 Kg/tonne). Si nous épandons 25,9 tonnes de boues par hectare [23], les terres bénéficieront d'un apport de 2,33 Kg d'ions nitrate et de 26,4 Kg de matière organique soluble par hectare. Le pH mesuré des boues de la station d'épuration d'Annaba est de 7,99. Il est inoffensif lors de leur épandage.

5. CONCLUSION

L'analyse des boues générées par la station d'épuration des eaux usées d'Annaba par spectrométrie de fluorescence X a permis de déterminer la présence des éléments suivants: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Eu, Yb, Lu, Os, Hg, Pb. Ces métaux représentent 59,15% de la masse totale des boues. Toutes les concentrations des éléments dont l'épandage est réglementé sont inférieures aux normes, rendant possible l'épandage de ces boues. Le cadmium se trouve à l'état de trace dans les boues. Les concentrations du chrome, du cuivre, du mercure, du nickel, du plomb et du zinc sont respectivement de 230 mg/Kg MS, 580 mg/Kg MS, 5 mg/Kg MS, 120 mg/Kg MS, 370 mg/Kg MS et 1590 mg/Kg MS. Le cuivre est l'élément limitant de l'épandage. Il ne peut être épandu qu'avec une quantité inférieure à 25,9 tonnes/ha sur dix ans. Cela revient à limiter les apports de nitrate et de matière organique à respectivement 2,33 Kg/ha et 26,4 Kg/ha sur dix ans. Le pH des boues est inoffensif. La surface nécessaire pour l'épandage des boues de la station d'épuration d'Annaba est de 8960 hectares.

Références :

- [1] Yiying Jin, Yangyang Li, Fuqiang Liu, "Combustion effects and emission characteristics of SO₂, CO, NO_x and heavy metals during co-combustion of coal and dewatered sludge", *Frontiers of Environmental Science and Engineering.*, Vol 8 (2014), pp. 153-162.
- [2] Margallo M., Massoli Taddei M.B., Hernández-Pellón A., Aldaco R., Irabien A., "Environmental sustainability assessment of the management of municipal solid waste incineration residues: a review of the current situation", *Clean Technologies and Environmental Policy.*, Vol 17, (2015), pp. 1333-1353.
- [3] Paul E., Camacho P., Sperandio M., Ginestet P., "Technical and economical evaluation of a thermal, and two oxidative technique for the reduction of excess sludge production", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol B4, (2006), pp. 247-252.
- [4] Harder R., Peters Gregory M., Sverker M., Ashbolt Nicholas J., Svanstrom M., "Including pathogen risk in life cycle assessment: the effect of modelling choices in the context of sewage sludge management", *International journal of life cycle assessment*, Vol 21, (2016), pp. 60-69.
- [5] Kyle B., Jordan P., "Identification of Viral Pathogen Diversity in Sewage Sludge by Metagenome Analysis", *Environmental science & technology*, Vol (2013), pp. 1945-1951.
- [6] Sahlstrom L., Aspan A., Bagge E., Danielsson-Tham M.L., Albiñá A., "Bacterial pathogen incidences in sludge from Swedish sewage treatment plants", *Water research*, Vol 38, (2004), pp. 1989-1994.
- [7] Nelson K.L., Cisneros B.J., Tchobanoglous G., Darby J.L., "Sludge accumulation, characteristics, and pathogen inactivation in four primary waste stabilization ponds in central Mexico", *Water research*, Vol 38, (2004), pp. 111-127.
- [8] Lumsden R.D., Lewis J.A., Millner P.D., "Effect of composted sewage-sludge on several soilborne pathogens and diseases", *Phytopathology*, Vol 73, (1983), pp. 1543-1548.
- [9] Legret M., Divet L., Juste C., "movement and speciation of heavy metals in a soil amended with sewage sludge containing large amount of Cd and Ni", *Water research*. Vol. 22, (1988), pp. 953-959.
- [10] Proust D., "Sorption and distribution of Zn in a sludge-amended soil: influence of the soil clay mineralogy", *Journal of Soils and Sediments*, Vol 15, (2015), pp. 607-622.
- [11] Oliveira A.S., Bocio A., Tânia M. Trevilato B., Angela M. Takayanagui M., Domingo J.L., Segura-Muñoz S.I., "Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant", *Environmental Science and Pollution Research-International*, Vol 14, (2007), pp. 483-489.
- [12] Souza, L.C.F., Canteras, F.B., Moreira, S. 2014. Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence, *Radiation Physics and Chemistry*. 95. 342-345.
- [13] Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (NOR : ATEE9760538A), *Journal Officiel de la République Française* n° 26, 31 Janvier 1998, 1563-1571
- [14] Smiri M., Elarbaoui S., Missaoui T., Ben Dekhil A., "Micropollutants in Sewage Sludge: Elemental Composition and Heavy Metals Uptake by *Phaseolus vulgaris* and *Vicia faba* Seedlings", *Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol 40, (2015), pp. 1837-1847.
- [15] Maas S., Scheifler R., Benslama M., Crini N., Lucot E., Brahmia Z., Benyacoub S., Giraudoux P., "Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria", *Environmental pollution* Vol 158, (2010), pp. 2294-2301.
- [16] Khérici-Bousnoubra H., Khérici N., Derradji E. F., Rousset C., Caruba R., "Behaviour of chromium VI in a multilayer aquifer in the industrial zone of Annaba, Algeria", *Environmental Geology*, Vol 57, (2009), pp. 1619-1624.
- [17] Belabed B.E., Djabourabi A. et Bensouilah M., "Teneurs en Plomb, Cadmium, Mercure et Zinc relevées dans la chair de la moule, *Perna perna*, dans le littoral d'Annaba", *Revue synthèse des sciences et de la technologie de l'université Badji Mokhtar-Annaba*, N° 18, (2008), pp. 12-22.
- [18] Belabed B.E., Laffray X., Dhib A., Fertouna-Belakhal M., Turki S., Aleya L., "Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria)", *Marine Pollution Bulletin* Vol 74, (2013), pp. 477-489.
- [19] Binggan W., Linsheng Y., "A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China", *Microchemical Journal*, Vol 94 (2010) pp. 99-107.
- [20] Ackmez M., Vinod Kuma G., Shaobin W., "Heavy Metals: Toxicity and Removal by Biosorption", *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, (2012), pp. 379-442.
- [21] Bhupinder Dhir, "Potential of biological materials for removing heavy metals from wastewater", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 21, (2014), pp. 1614-1627.
- [22] Iram S., Shabbir R., Zafar H., Javaid M., "Biosorption and bioaccumulation of copper and lead by heavy metal-resistant fungal isolates", *Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol 40, (2015) pp. 1867-1873.
- [23] Idder A., Cheloufi H., Idder T., Mahma S.A., "Action des boues résiduaires de la station d'épuration des eaux usées de Touggourt (Algérie) sur un sol sableux cultivé", *Algerian journal of arid environment* vol. 2, (2012), pp. 77-81.