

Fractionnement et caractérisation de la matière organique des lixiviats de décharges d'ordures ménagères

Fractionation and characterization of the organic matter in sanitary landfill leachates

R. MEJBRI¹, G. MATEJKA¹, P. LAFRANCE², M. MAZET¹

Reçu le 25 octobre 1994, accepté le 6 mars 1995*.

SUMMARY

Landfill leachates represent an obvious source of pollution for the environment and many studies have attempted to analyze organic pollutants found in leachates. A number of methods have been described in the literature for the isolation and concentration of dissolved organic matter from landfill leachate samples. Membrane ultrafiltration, gel permeation and high performance liquid chromatography are commonly used because these techniques can be easily adapted to separate soluble organic substances from large volumes of leachate. The objective of this study was to fractionate and characterize dissolved organic matter found in leachates collected from sanitary landfills.

The discharges are defined with regard to the geological context from which they are situated and the nature of the waste. The discharges are classed in three categories, based upon the value of the permeability coefficient K , the substratum and its continuity.

- class 1; impermeable site ($K < 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ minimal thickness of 5 m).
- class 2; semi permeable site ($10^{-9} \text{ ms}^{-1} < K < 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$).
- class 3; permeable site ($K > 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$).

The studied leachates come from landfill of class 2

- Crezin (Haute-Vienne) of compacted type: it was used for household rubbish and assimilated ordinary wastes.
- Foussais-Payre (Vendée): leachate coming from the fermentation area of a composting plant and from the compost refuse.

Fractionation of dissolved organic matter was applied on three leachates samples. The first sample was the raw leachate collected from the Crézin landfill and the

1. Laboratoire de Génie chimique, Traitement des eaux et des déchets, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, tél. : 55.45.72.03.
2. INRS-EAU, 12800 rue Einstein, Ste Foy, Québec (Canada), G1 V4 C7, tél. : 1.418.654.2643, fax : 1.418.654.2600.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 24 janvier 1996.

two others came from Foussais-Payre (a raw sample and a sample treated in an aerated lagoon for 52 days). Because of the wide variety of organic compounds that can be found in such leachates, classified and isolated the different groups of organic constituents using an XAD resin adsorption procedure. The experimental method consisted of acidifying samples to pH 1 to isolate the first fraction (F1) and then treating the remaining supernatant with XAD-7 and XAD-4 resins. The adsorption on XAD resins allowed the isolation of the other organic fractions (F2, F3, F4, F5 and F6). Various analytical techniques were applied to characterize the isolated fractions such as elementary analysis, infrared spectroscopy, ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C CP/MAS NMR), gas chromatography (GC/FID) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS). Results showed that more than 90% of the total organic carbon (TOC) in leachates can be recovered by the isolation procedure. Most of the isolated compounds corresponded to humic substances (76% to 90% of the chemical oxygen demand). Hydrophobic and hydrophilic neutral compounds were found only in small concentrations.

Key-words : sanitary landfills, leachate, XAD resins, fractionation, dissolved organic matter, characterization.

RÉSUMÉ

Les lixiviats de décharge constituent une source de nuisance qui vient s'ajouter aux nombreux problèmes de contamination du milieu environnant s'ils ne sont pas traités avant leur rejet. La matière organique, principale composante de ces effluents, doit retenir une grande attention dans la mesure où il est difficile d'éviter la propagation et la diffusion de cette pollution dans les sols et vers les nappes phréatiques. Cette étude vise à fractionner et à caractériser la matière organique présente dans des lixiviats de décharges d'ordures ménagères afin de prévoir et d'orienter le choix des traitements les plus adaptés compte tenu de leur biodégradabilité.

La méthode de fractionnement utilisée comprend une adsorption spécifique sur résines macroporeuses Amberlite XAD (combinaison de XAD-7 et XAD-4) pour séparer les composés hydrophobes et hydrophiles qui sont ensuite extraits à la soude (composés acides) et au dichlorométhane (composés neutres). Le fractionnement de la matière organique par filtration sur résines XAD-7 et XAD-4, après une première étape de précipitation en milieu acide (pH = 1), a permis de répartir l'ensemble des composés organiques du lixiviat dans six fractions de spécificités différentes fonction de la taille et/ou du caractère hydrophile ou hydrophobe des molécules.

Les résultats montrent que ce protocole expérimental permet d'extraire au moins 98 % de la matière organique totale (pourcentage relatif aux teneurs de la demande chimique en oxygène ou DCO), dont la plus grande proportion est constituée des substances humiques (76 % à 90 % en DCO). Diverses méthodes analytiques ont été proposées en vue de caractériser les fractions isolées telles que l'analyse élémentaire, la spectrophotométrie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire C^{13} (RMN C^{13}) et la chromatographie CG/FID et CG/SM.

Mots clés : lixiviats, décharges d'ordures ménagères, résines XAD, fractionnement, matières organiques dissoutes, caractérisation.

INTRODUCTION

Le problème de la gestion des déchets urbains, et en particulier des ordures ménagères, prend une ampleur importante d'année en année. Si la mise en décharge demeure le moyen le plus économique et donc le plus utilisé pour l'élimination des déchets comparativement à d'autres modes, elle présente cependant des risques potentiels de dégradation de l'environnement. En effet et quel que soit son mode d'exploitation, une décharge peut être à l'origine de plusieurs sources de nuisances : émission d'odeurs, production de biogaz et surtout de lixiviat ou « jus de décharge ».

La masse des déchets enfouis se comporte en effet comme un milieu poreux plus ou moins perméable qui permet aux eaux météoriques qui s'infiltrent à la surface de la décharge, et aux eaux présentes initialement dans les déchets, d'atteindre le fond de la décharge. Ces eaux se chargent autant en matière minérale qu'en matière organique et peuvent contaminer les nappes phréatiques, les retenues d'eau, les rivières et les sols si elles ne sont pas récupérées et traitées avant leur rejet dans le milieu naturel.

La composition des lixiviats est fonction de paramètres tels que la nature et l'âge de la décharge, le type de déchets et la méthode d'enfouissement, la nature du site et les conditions climatiques, etc. (LECLERC et BONNEAU, 1982 ; JOLY, 1988 ; NAVARRO *et al.*, 1988 ; BLANCHARD *et al.*, 1989). Les mesures analytiques des principaux paramètres physico-chimiques (COT, DCO, DBO₅,...) effectuées sur les échantillons du lixiviat indiquent généralement une importante pollution organique. Il est donc apparu intéressant de caractériser cette pollution par l'application d'un protocole permettant de fractionner et d'identifier les grandes classes de composés organiques.

Devant la diversité des composés organiques présents dans les lixiviats, il est difficile de connaître d'une manière précise et exhaustive la nature de chaque constituant. Les méthodes de classification généralement utilisées pour les composés organiques se basent le plus souvent sur la différence des masses molaires des composés. Le fractionnement de la matière organique est effectué soit par ultrafiltration (SLATER *et al.*, 1985) soit par perméation sur gel de type Séphadex G (CHIAN, 1977 ; CHIAN et DEWALLE, 1977 ; GOURDON, 1987 ; GOURDON *et al.*, 1989 ; GRANET *et al.*, 1985 ; LAURET *et al.*, 1989 ; MILLOT, 1986), ou encore à l'aide des solvants organiques (CHIAN et DEWALLE, 1977 ; HARMSEM, 1983 ; MURRAY et BECK, 1990 ; SHAWNEY et KOZLOSKI, 1984). La séparation des composés peut être effectuée également par chromatographie liquide à haute pression CLHP (GOURDON *et al.*, 1989) ou par adsorption sur résine macroporeuse Amberlite XAD-4 (LAURET *et al.*, 1989).

Plusieurs auteurs ont utilisé l'adsorption sur résine macromoléculaire non ionique du type Amberlite XAD pour extraire et concentrer certains composés dissous dans l'eau (AIKEN *et al.*, 1979 ; BECKETT *et al.*, 1992 ; THURMAN et MALCOLM, 1981 ; NAUMCZYK *et al.*, 1989). Cette méthode a été retenue dans la présente étude pour fractionner la matière organique dissoute dans les lixiviats de décharges d'ordures ménagères en utilisant deux types de résines XAD (XAD-7 et XAD-4). L'utilisation de ces résines permet de séparer et de classer les composés organiques en six fractions en fonction de leurs masses molaires apparentes et du caractère hydrophobe ou hydrophile des molécules.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les décharges sont définies en fonction du contexte géologique dans lequel elles sont situées et de la nature des déchets. Les décharges sont classées en trois catégories sur la base de la valeur du coefficient de perméabilité K , de la constitution du substrat et de sa continuité :

- classe 1 ; site imperméable ($K < 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ sur une épaisseur minimale de 5 m),
- classe 2 ; site semi-perméable ($10^{-9} \text{ ms}^{-1} < K < 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$),
- classe 3 ; site perméable ($K > 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$).

Les lixiviats étudiés proviennent de décharges de classe 2 :

- la décharge de CREZIN (Haute-Vienne) ; de type compacté, elle est destinée aux ordures ménagères et aux déchets banaux assimilés (les eaux de percolation sont drainées dans une bache au fond de la décharge) ;
- la décharge de FOUSSAIS-PAYRE (Vendée) ; le lixiviat est composé de jus provenant d'une usine de compostage, surtout de l'aire de fermentation et de refus de compostage.

Les caractéristiques moyennes des lixiviats (moyenne sur huit mois pour les lixiviats de CREZIN et sur un an et demi pour les lixiviats de FOUSSAIS-PAYRE) sont rassemblées dans le tableau 1.

La méthode de fractionnement utilisée comprend une adsorption spécifique sur résines macroporeuses Amberlite XAD (combinaison de XAD-7 et XAD-4) pour séparer les composés hydrophobes et hydrophiles qui sont ensuite extraits à la soude (composés acides) et au dichlorométhane (composés neutres). Cette méthode a déjà été utilisée dans le cas des eaux

Tableau 1 Caractéristiques moyennes des lixiviats bruts étudiés.

Table 1 Average characteristics of studied leachates.

Paramètres		CREZIN*	FOUSSAIS-PAYRE**
pH	u pH	7,3	7,4
DCO	mg O ₂ .L ⁻¹	1016	5370
DBO ₅	mg O ₂ .L ⁻¹	291	1172
DCO/DBO ₅	-	3,49	2,84
COT	mg C.L ⁻¹	406	1433
MES	mg.L ⁻¹	34	287
TAC	mg.L ⁻¹	52	320
Pt	mg.L ⁻¹	5,6	21,6
NTK	mg.L ⁻¹	527	331
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	4	< 10
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	438	228
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	-	876
Cd	mg.L ⁻¹	0,08	0,2
Cu	mg.L ⁻¹	4,72	1,1
Pb	mg.L ⁻¹	0,12	1,1
Fe	mg.L ⁻¹	3,32	20,6

* Caractéristiques moyennes des lixiviats bruts de CREZIN d'après MATEJKA et al., (1994).

** Caractéristiques moyennes des lixiviats bruts de FOUSSAIS-PAYRE d'après BAPTISTE (1992).

naturelles par THURMAN et MALCOLM (1981). Le fractionnement est effectué par percolation sur résines XAD-7 et XAD-4, après une première étape de précipitation en milieu acide (pH = 1). Il a permis de répartir l'ensemble des composés organiques du lixiviat dans six fractions de spécificités différentes en fonction de la taille et/ou du caractère hydrophile ou hydrophobe des molécules.

- F1 : fraction précipitée à pH = 1 : précipité (acides humiques).
- F2 : fraction XAD-7 éluée à la soude : hydrophobes acides.
- F3 : fraction XAD-7 éluée au dichlorométhane : hydrophobes neutres.
- F4 : fraction XAD-4 éluée à la soude : hydrophiles acides.
- F5 : fraction XAD-4 éluée au dichlorométhane : hydrophiles neutres.
- F6 : restes non adsorbés.

Le protocole de fractionnement (*fig. 1*) a été appliqué à trois échantillons de lixiviat :

- Le premier est l'échantillon brut prélevé au niveau de la décharge de CREZIN (LBC).

- Les deux autres correspondent au lixiviat de la décharge de FOUSSAIS-PAYRE (échantillon brut : LBFP) et au lixiviat traité par lagunage aéré de 52 jours (LTFP).

Les conditions opératoires sont les mêmes pour les trois échantillons étudiés ; le volume du lixiviat est de 2 litres, le débit de percolation est fixé à 100 mL.h⁻¹ sur 1 litre de résine XAD (XAD-7 et XAD-4). Le tableau 2 rassemble les caractéristiques des résines XAD-7 et XAD-4.

Tableau 2 Caractéristiques des résines utilisées.

Table 2 Characteristics of the resins used in this study.

Résines	Origine	Nature	Polarité	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Diamètres des pores (nm)
Amberlite XAD-7	ROHM et HAAS	Ester	Légèrement polaire	450	8
Amberlite XAD-4	ROHM et HAAS	Polystyrène	Non polaire	750	5

Les fractions F1 et F2 ont été lyophilisées et ensuite caractérisées par analyse des éléments (carbone (C), hydrogène (H), azote (N), oxygène (O), soufre (S) et phosphore (P), par spectrophotométrie infrarouge (IR) et par analyse de la résonance magnétique nucléaire du C¹³ (RMN C¹³) ; les fractions F3 et F5 concentrées ont été analysées par la méthode de couplage CG/SM.

Pour la spectrophotométrie infrarouge, les enregistrements des spectres ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER 1310 avec des pastilles de KBr (150 mg de KBr + 5 à 10 mg de produit) ou par dépôt d'un film du produit entre deux pastilles de NaCl.

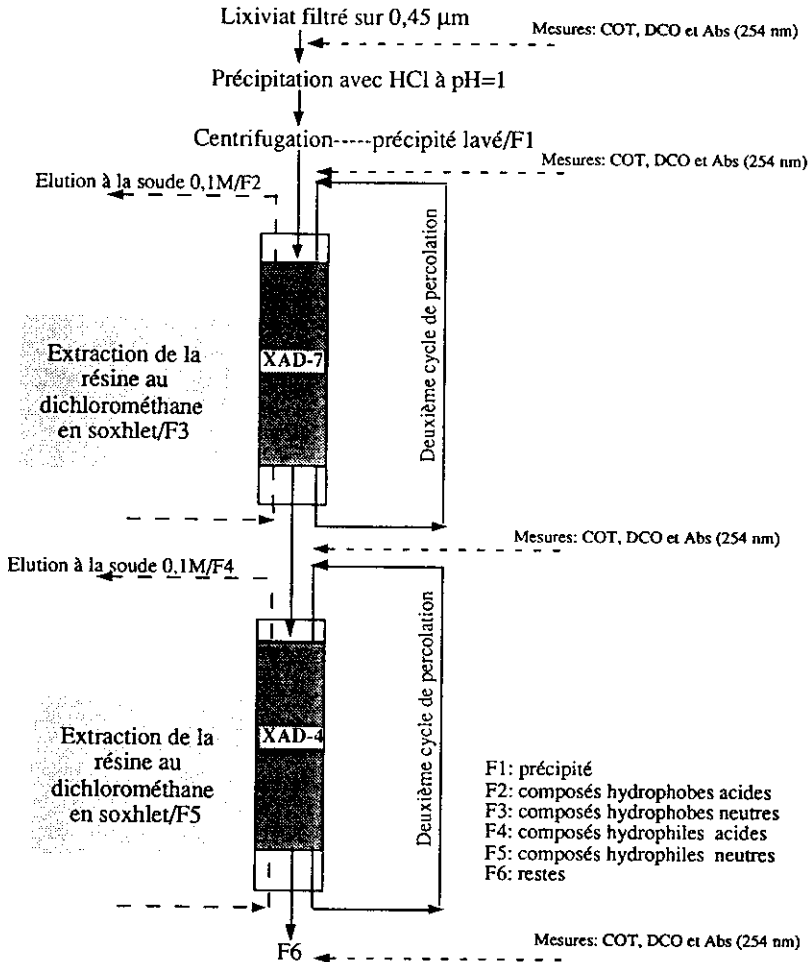


Figure 1 Protocole expérimental.

Experimental protocol.

Les mesures de carbone organique total (COT) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de carbone DOHRMAN DC 80 dont le principe est basé sur l'oxydation de la matière carbonée en bioxyde de carbone (CO_2) en présence d'oxygène, d'une solution de peroxydisulfate de potassium et d'irradiation par UV, le dosage du CO_2 a été effectué par spectrophotométrie infrarouge. La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la norme AFNOR T 90-101 d'octobre 1988. L'absorbance en UV (Abs) a été effectuée à l'aide d'un appareil UV/Visible SHIMADSU 160 A à 254 nm ; les mesures d'absorbance ont nécessité une dilution de 1:10.

Deux méthodes de chromatographie ont été utilisées : CG/FID et CG/SM.

– CG/FID : conditions opératoires : chromatographe Sigma 2000 de PERKIN-ELMER, injecteur à 250 °C, détecteur à 350 °C. Colonne de type phényl méthyl silicone à 5 % de phényl (DB5 de JW) de 60 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de film. Four à 80 °C (1 min), programmation de température de 8 °C/min jusqu'à 320 °C.

– CG/SM : conditions opératoires : chromatographe FISONS GC 8000 couplé au spectromètre de masse TRIO 1000. Ionisation par impact électronique à 70 eV. Température de la source : 200 °C. La colonne est du type phényl méthyl silicone à 5 % de phényl (BP x 5 SGE) de 50 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de film. Programmation de température à 4 °C/min, four à 80 °C (1 min) jusqu'à 320 °C (10 min).

RMN C¹³ : les spectres de RMN du solide sont enregistrés à 45,28 MHz sur un appareil Bruker CXP-180 RMN équipé d'une sonde à circulation d'air. La durée de contact en polarisation croisée est de 1 milliseconde avec un réglage de fréquence de 60 KHZ. La collection de la FID (256 ou 512 W) a lieu avec une largeur de fenêtre de 20 KHZ et un temps de répétition de 1 seconde. Avec un traitement « Zéro-filling » de 4K, les vitesses de rotation sont de 4 KHZ pour l'angle magique SCHNITZER (1991).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Fractionnement de la matière organique dissoute

Comme on peut le remarquer aux figures 2a, 2b et 2c, les fractions majoritaires des composés organiques correspondent aux fractions F1, F2 et F3. Les fractions F4, F5 et F6 sont présentes en plus faibles quantités. Les histogrammes des figures 2a et 2c ne présentent pas la même allure, ceci peut s'expliquer par deux hypothèses :

– L'appareil utilisé pour doser le COT (DOHRMAN DC 80) a permis de mesurer seulement une partie de la matière organique (difficultés du dosage des composés complexes) qui semble ne pas être affectée par le traitement du lagunage aéré (les valeurs du COT et d'absorbance UV de la fraction F1 sont constantes avant et après traitement).

– La méthode de détermination de la DCO emploie des conditions d'oxydation plus efficaces, elle permet donc de mettre en évidence un abattement important de la DCO des fractions F1 et F2+F3 dû au lagunage. Cet abattement peut être dû à des processus biologiques (présence de composés biodégradables) et/ou physico-chimiques (phénomène de précipitation de la fraction F1 dans la lagune).

L'examen de ces résultats montre que :

– Le lixiviat de CREZIN contient 12 % (150 mg O₂.L⁻¹) de la DCO en précipité F1 ; les composés hydrophobes correspondent à 57 % (699 mg O₂.L⁻¹) de la DCO alors que 4 % (50 mg O₂.L⁻¹) de la DCO sont constitués de composés hydrophiles (F4 et F5) susceptibles de s'adsorber sur la résine XAD-4.

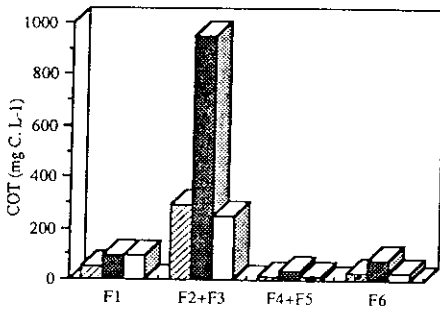


Figure 2a

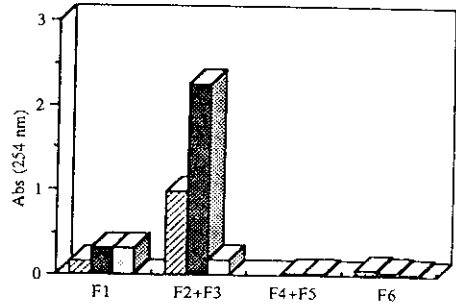


Figure 2b

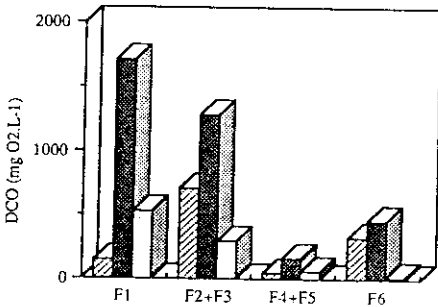
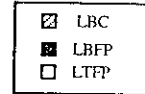


Figure 2c



Figures 2 Répartition des différentes fractions de la matière organique dissoute.

LBC : Lixiviât brut de CREZIN.

LBFP : Lixiviât brut de FOUSSAIS-PAYRE.

LTFP : Lixiviât traité (par lagunage) de FOUSSAIS-PAYRE.

Distribution of the different fractions of dissolved organic matter.

LBC : Raw leachate from CREZIN.

LBFP : Raw leachate from FOUSSAIS-PAYRE.

LTFP : Treated leachate from FOUSSAIS-PAYRE.

– La distribution des pourcentages de la DCO contenue dans le lixiviât brut de FOUSSAIS-PAYRE donne les résultats suivants : 47 % (1 700 mg O₂.L⁻¹) de la DCO correspond à F1 ; les fractions F2 et F3 représentent 35 % (1 276 mg O₂.L⁻¹) de la DCO et les composés hydrophiles (F4 et F5) ne constituent que 5 % (167 mg O₂.L⁻¹) de la DCO.

– Le lixiviât de FOUSSAIS-PAYRE traité par lagunage est constitué pour 59 % (529 mg O₂.L⁻¹) de la DCO en fraction F1 ; pour 33 % (301 mg O₂.L⁻¹) de la DCO en fractions F2 et F3 et pour 6 % (57 mg O₂.L⁻¹) de la DCO en fractions F4 et F5.

– L'ensemble des résultats révèle une importante fraction réfractaire à la biodégradation constituée essentiellement par les fractions F1, F2 et F3.

Le tableau 3 indique le pourcentage de récupération cumulé de la matière organique obtenu au niveau de chacune des étapes du fractionnement. Au vu de ces résultats, on constate que l'on peut extraire jusqu'à 93 % du COT et

jusqu'à 99 % de la DCO et de l'absorbance à 254 nm. L'acidification des lixiviats à pH = 1 a entraîné un abattement de 8 à 24 % en COT, de 12 à 59 % en DCO et de 9 à 30 % en absorbance (le maximum est observé pour le lixiviat traité de FOUSSAIS-PAYRE). La filtration sur résine XAD-7 a permis de récupérer près de 64 à 81 % du COT, environ 33 à 64 % de la DCO et jusqu'à 85 % de l'absorbance. Cependant, la résine XAD-4 a permis d'isoler une faible partie de la matière organique dissoute (au maximum 10 %), laissant suggérer que les lixiviats étudiés contiennent peu de composés hydrophiles de faible masse molaire.

Tableau 3 Pourcentage d'élimination cumulé à chaque étape du fractionnement.

Table 3 Cumulative percentage of elimination for each fractionation stage.

	% d'élimination (COT mg C.L ⁻¹)			% d'élimination (DCO mg O ₂ . L ⁻¹)			% d'élimination (Abs à 254 nm)		
	LBC	LBFP	LTFP	LBC	LBFP	LTFP	LBC	LBFP	LTFP
Précipitation à pH = 1	13	8	24	12	47	59	9	12	30
Filtration sur XAD-7	80	90	88	69	83	92	93	97	95
Filtration sur XAD-4	89	96	92	73	87	98,6	97	99	98

Les calculs des pourcentages sont données à ± 3 %.

La figure 3 suscite les réflexions suivantes : la qualité des fractions F2 + F3 est constante de l'échantillon brut à l'échantillon traité (rapport DCO/Abs constant), mais il apparaît une modification qualitative des fractions F1, F4 + F5 et F6 suite au lagunage. Cette modification de la nature des fractions peut être expliquée par deux hypothèses :

- une disparition ou apparition de certains composés due à l'activité bactérienne ;
- une modification des cycles aromatiques et de l'oxydabilité et un processus de transformation de la matière organique en matière humique de haut poids moléculaire, ce qui est vérifié par les résultats de la RMN C¹³.

Caractérisation de la matière organique dissoute

La caractérisation a concerné uniquement les fractions majoritaires, soit F1, F2 + F3 et F5.

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur les fractions F1 et F2 et comparées à celles des substances humiques (*tabl. 4 et 5*). On remarque, dans le cas du lixiviat de CREZIN que la fraction F1 contient une quantité importante de soufre et est pauvre en carbone, alors que les taux des éléments hydrogène et azote sont comparables à ceux d'autres acides humiques (AH) contenus dans différentes eaux naturelles.

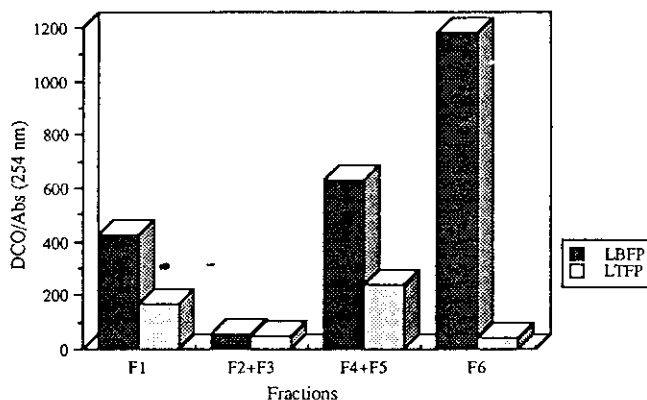


Figure 3 Comparaison des rapports DCO/Abs des différentes fractions des lixiviats de FOUSSAIS-PAYRE.

Comparison of COD/Abs ratio for different leachate fractions from FOUSSAIS-PAYRE.

Tableau 4 Analyses élémentaires de la fraction F1 précipitée à pH = 1.

Table 4 Elementary analyses for the F1 fraction precipitated at pH = 1.

F1	% C	% H	% N	% O	% S	% P	% Résidu
LBC	38	4	3	34	9,6	< 0,5	< 10,9
LBFP	38	5,5	4	35,3	0,4	1,3	15,5
LTFP	45,7	5,8	6,6	33,3	3,3	0,3	5
AH naturels*	57-62	4-5	1-3	23-40	0,6-1,4	0,2-0,5	0,5-5 (cendres)

* Acides humiques naturels extraits d'eaux par la méthode de THURMAN et MALCOLM (1981).

Tableau 5 Analyses élémentaires de la fraction F2 : éluat sodique de la résine XAD-7.

Table 5 Elementary analyses for the F2 fraction: NaOH elution of XAD-7 resin.

F2	% C	% H	% N	% O	% S	% P	% Résidu
LBC	49	5,3	2,4	35,6	3,4	0,2	4,1
LBFP	39,5	5,7	5,4	37,3	4,4	1,2	6,5
LTFP	32	3,6	1,4	37,8	1,2	0,2	25
AH naturels*	55-63	3,7-6,6	0,4-1,8	30-39	0,4-1	0,2	0,4-1,1 (cendres)

* Acides fulviques naturels extraits d'eaux par la méthode de THURMAN et MALCOLM (1981).

Les fractions F1 et F2 (tabl. 4 et 5) du lixiviat brut de FOUSSAIS-PAYRE semblent être pauvres en carbone (C = 38 % et 39 %) comparativement à d'autres substances humiques (SH) naturelles (C = 57 à 62 %) ; elles sont également très riches en azote et en soufre par rapport à d'autres SH. Le résidu présente par ailleurs un pourcentage important. Les éléments oxygène et hydrogène sont présents aux mêmes proportions que pour d'autres SH naturelles.

Globalement, la composition élémentaire de la matière organique des fractions F2 est comparable à celle d'autres acides fulviques (AF) extraits d'eaux naturelles, mais on note que ces fractions sont pauvres en carbone, riches en soufre et présentent des résidus importants. Les résultats des analyses élémentaires permettent de discerner une diminution des résidus après le traitement par lagunage aéré.

Spectrophotométrie IR

Les spectres IR des fractions F1 et F2 obtenus présentent tous l'allure classique des substances humiques. La méthode de spectrophotométrie IR n'a pas permis de discerner un effet du traitement par lagunage sur l'évolution des principales fonctions des composés des différentes fractions, ceci est dû au manque de précision de cette méthode dans le cas des composés complexes.

RMN C¹³

L'analyse en RMN C¹³ a été effectuée sur les lixiviats bruts et traités (échantillons complets, fractions F1 et F2) de FOUSSAIS-PAYRE (fig. 4, 5 et 6).

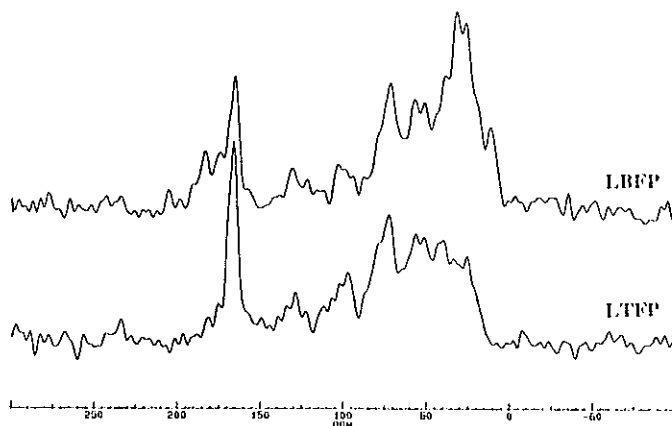


Figure 4 Spectres RMN C¹³ du lixiviat brut de FOUSSAIS-PAYRE (LBFP) et traité (LTFP).

¹³C CP/MAS NMR spectra for raw leachate (RLFP) and treated (TLFP) from FOUSSAIS-PAYRE.

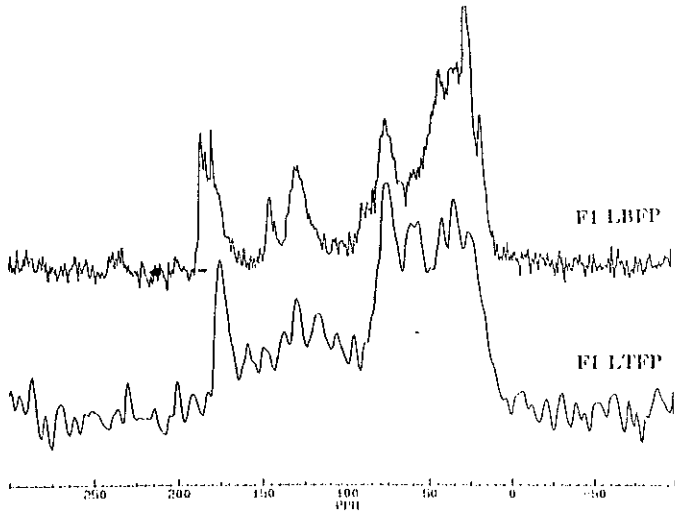


Figure 5 Spectres RMN C^{13} des fractions F1 du lixiviat brut de FOUSSAIS-PAYRE (F1 LBFP) et traité (F1 LTFP).

^{13}C CP/MAS NMR spectra for F1 fractions : raw (F1 LBFP) and treated (F1 LTFP) from FOUSSAIS-PAYRE.

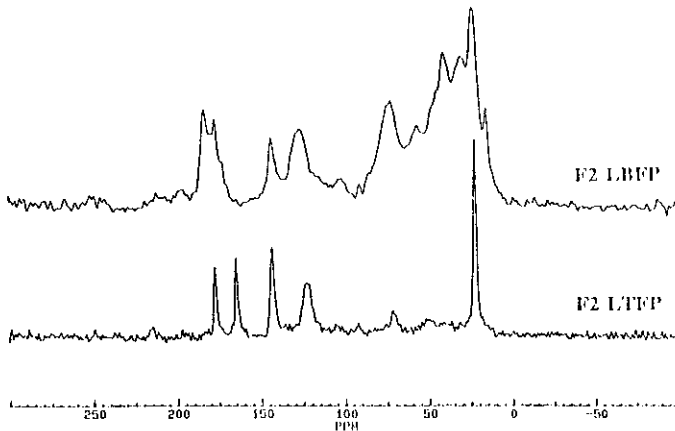


Figure 6 Spectres RMN C^{13} des fractions F2 du lixiviat brut de FOUSSAIS-PAYRE (F2 LBFP) et traité (F2 LTFP).

^{13}C CP/MAS NMR spectra for F2 fractions : (F2 LTFP) and treated (F2 LTFP) from FOUSSAIS-PAYRE.

Le tableau 6 représente le pourcentage de la surface totale des pics correspondant aux différents intervalles SCHNITZER (1991) :

- 0-40 ppm : C-aliphatiques, alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques ou acides alcanoïques ;
- 41-60 ppm : C-aliphatiques ramifiés, amino acides et groupement méthoxy ;

Tableau 6 Répartition du carbone (%) dans les échantillons.**Table 6** Carbon distribution (%) in leachate samples.

Intervalles (ppm)	LBFP	LTFP	F1 LBFP	F1 LTFP	F2 LBFP	F2 LTFP
0-40	34	20	39	27	38	31
41-60	18	19	16	16	14	8
61-105	24	30	21	28	20	12
106-150	8	10	15	17	16	32
151-170	10	15	0	5	2	9
171-190	6	6	8	7	10	8

61-105 ppm : C-carbohydrates, C-OH ou éther oxydes ;

106-150 ppm : C-aromatiques ;

151-170 ppm : C-phénoliques ;

171-190 ppm : C-carboxyliques.

Au vu de ces résultats, on remarque que le traitement par lagunage aéré s'accompagne généralement d'une diminution de la fraction aliphatique et d'une augmentation de l'aromaticité. Pour le lixiviat complet lyophilisé, les chaînes aliphatiques (% chaînes aliphatiques = $100 \times (0-105 \text{ ppm}) / (0-170 \text{ ppm})$) passent de 81 à 73 % et l'aromaticité (% aromaticité = $100 \times (106-170 \text{ ppm}) / (0-170 \text{ ppm})$) augmente de 19 à 27 %. Par ailleurs, le même phénomène d'augmentation de l'aromaticité apparaît pour les fractions F1 (F1 LBFP = 17 %, F1 LTFP = 24 %) et F2 (F2 LBFP = 20 %, F2 LTFP = 45 %). L'analyse des spectres RMN C^{13} du lixiviat complet (LBFP, LTFP) a conduit aux constatations suivantes :

– Quand on compare le spectre du LBFP à celui du LTFP, on observe une baisse du taux de carbone aliphatique (région 0-40 ppm) et une augmentation du taux de carbohydrate et de carbone phénolique. Le taux de carbone aliphatique total (0-105 ppm) dans l'échantillon LTFP est plus faible que celui détecté dans l'échantillon LBFP, mais le carbone phénolique est plus important dans l'échantillon traité. Ceci est également indiqué par l'importante aromaticité de l'échantillon LTFP. Le faible taux de carbone aliphatique serait dû à la disparition du carbone du type C-alkyl (-CH₂-CH₂-CH₂-) et non pas à la perte des C-carbohydrates.

– Les fractions F1 LBFP et F1 LTFP sont pauvres en aromaticité totale (C-aromatique + C-phénolique voisin de 20 %) comparativement aux AH naturels extraits d'eaux dont l'aromaticité est souvent voisine de 40 %. Comme dans le cas du lixiviat complet, la perte probable du carbone du type C-alkyl ne s'accompagne pas d'une disparition des C-carbohydrates.

– La fraction F2 LBFP se compare aisément aux acides fulviques naturels extraits d'eaux avec une aromaticité de 20 % MALCOLM (1990). Cependant, le spectre RMN C^{13} de la fraction F2 LTFP présente l'allure d'un « composé pur » (groupement(s) méthyl, cycle aromatique et carboxylate(s)) peu caractéristique de la diversité des acides fulviques naturels. Cette fraction pourrait, en toute hypothèse, être une fraction très précise de produits de dégradation de polyphénols.

– Les substances humiques naturelles contiennent généralement 15 à 20 % de carbone sous forme de -COOH : les fractions F2 (-COOH < 10 %) et F1 (-COOH < 8 %) sont pauvres en groupements carboxyles (matières peu oxydées).

– Les fractions F1 et F2 extraites des lixiviats de FOUSSAIS-PAYRE sont riches en C-aliphatiques dans l'intervalle 0-60 ppm (C-aliphatiques voisins de 55 % et 52 % respectivement) comparativement à d'autres AH et AF naturels (C-aliphatiques voisins de 30 % et 45 % respectivement). Ils ont un faible contenu en C-carbohydrates (F1 LBFP : 21 %, F2 LBFP : 20 %) comparativement à d'autres AH naturels (25 à 35 %) et AF naturels (30 à 35 %). Ces comparaisons avec d'autres SH extraites d'eau de surface ou souterraines MALCOLM (1990) sont faites à titre indicatif. En effet, la composition de la matière organique peut être très variable selon son origine (déchets, sol, eau) et ses processus de transformations (dégradation, polymérisation, etc.). De plus, certaines méthodes de fractionnement de la matière organique peuvent modifier la composition des fractions obtenues (ex. : hydrolyse de composés en milieu basique, fractionnement spécifique de classes de composés, etc.).

CG/FID

La comparaison (*fig. 7*) des chromatogrammes obtenus en CG (détecteur FID) des échantillons F3 et F5 (F3 LBC et F5 LBC) montre que les composés de la fraction F3 se trouvent tous dans la fraction F5 en faible quantité (entre 14 et 40 min), une fuite en composés organiques en sortie de XAD-7 peut expliquer ce résultat. C'est pourquoi le couplage avec la spectrométrie de masse a été effectué uniquement sur la fraction F5 LBC (*fig. 8*) ; la liste des composés identifiés est donnée aux tableaux 7a et 7b.

CG/SM

On note la présence de plusieurs hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, dont certains hydrocarbures aromatiques polycycliques à deux anneaux avec dérivés (ex : naphthalène). La polydispersité des masses molaires obtenues ainsi que la grande diversité des composés identifiés mettent en évidence une importante hétérogénéité dans la composition organique du lixiviat. L'identification des composés organiques par une telle méthode analytique ne peut être appliquée en routine sur de nombreux lixiviats de différentes décharges. L'approche utilisée dans cette étude (fractionnement des grandes classes de composés organiques) présente ainsi l'avantage d'étudier un ensemble de composés répartis en classes. L'application de la méthodes CG/SM serait, par ailleurs, davantage adaptée pour l'identification et le suivi de micropolluants organiques prioritaires et indicateurs de contamination.

Figure 7 Chromatogrammes en détecteurs à ionisation de flamme (FID) des fractions F3 et F5 des lixiviate étudiés.
Gas chromatograms of the F3 and F5 fractions (flame ionization detection).

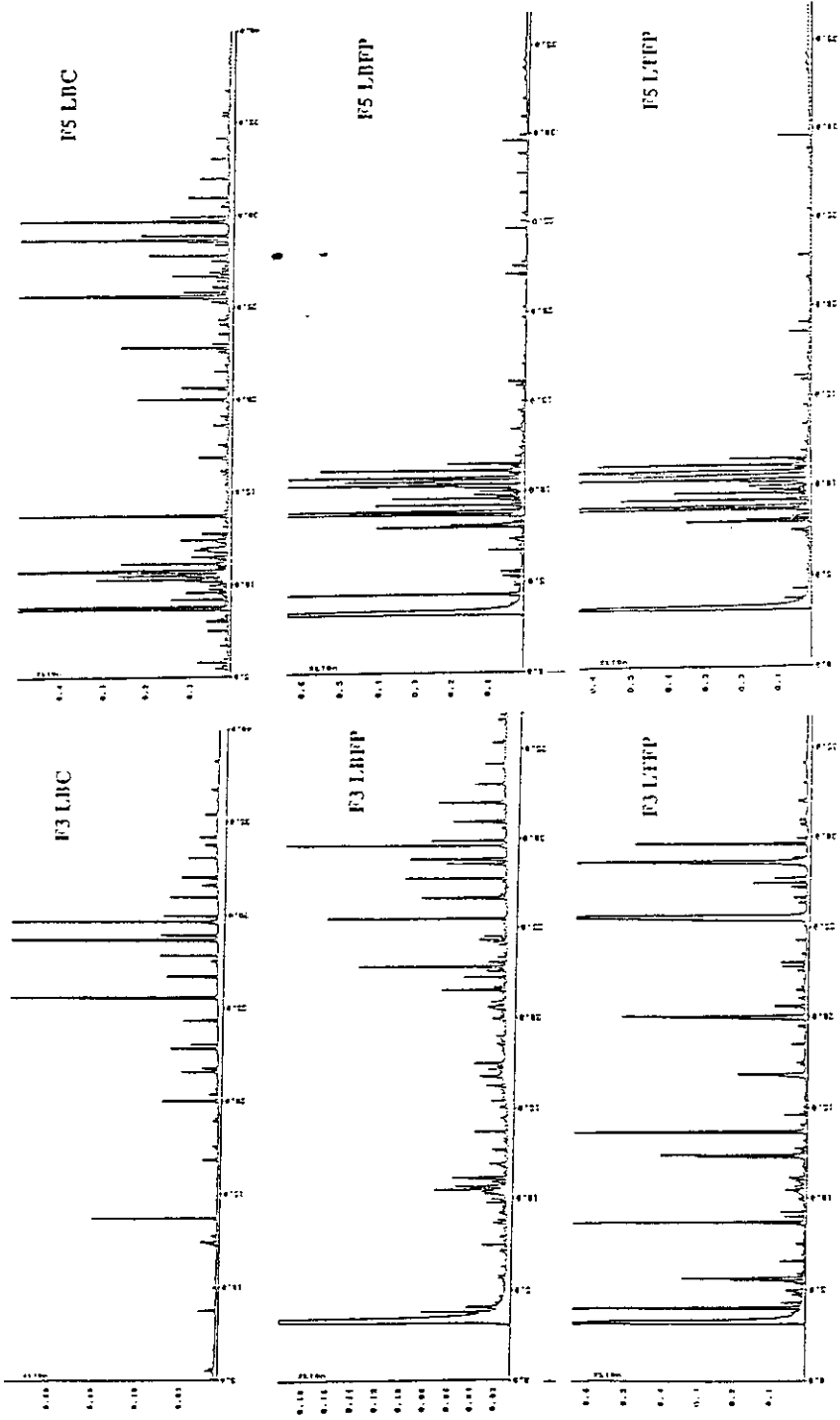


Figure 8 Chromatogramme CG/SM de la fraction F5 LBC.
GC/MS Chromatogram of the F5 LBC fraction.

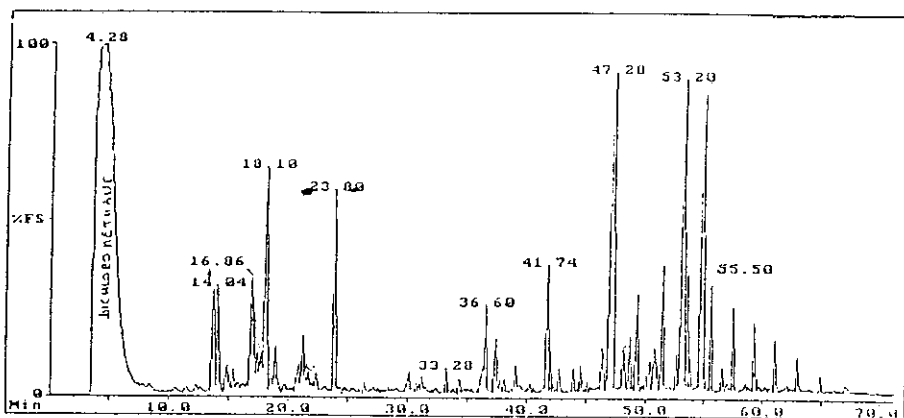


Tableau 7a Composés identifiés par CG/SM dans la fraction F5 LBC.

Table 7a Compounds identified by GC/MS in the F5 LBC fraction.

Temps de rétention CG/FID (min)	Temps de rétention CG/MS (min)	Masse	Formule brute	Composés proposés
8,70	13,64	132	C ₁₀ H ₁₂	m Ethyl Styrene
8,86	14,04	132	C ₁₀ H ₁₂	p Ethyl Styrene
9,23	14,80	130	C ₁₀ H ₁₀	1,3 Divinyl Benzène
9,62	15,30	148	C ₁₁ H ₁₆	3,5 Diéthyl Toluène
		132	C ₁₀ H ₁₂	1,2,3,4 Tetrahydronaphtalène
		+ 134	+ C ₉ H ₁₀ O	+ 2,4 Diméthyl Benzène
10,11-10,26	16,78-16,98	+ 162	+ C ₁₂ H ₁₈	+ 1,4 Diméthyl 2 Isobutyl Benzène
10,31	17,30	166	C ₁₂ H ₂₂	2,3 Diméthyl Decahydronaphtalène
10,51	17,72	162	C ₁₂ H ₁₈	2,4 Diméthyl Méthyl Propyl Benzène
10,57	17,92	128	C ₁₀ H ₈	Naphtalène
10,76	18,14	162	C ₁₂ H ₁₈	1,2,4 Triéthyl Benzène
12,65	21,62	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	N Propyl propanoate
13,75	23,70-23,82	172	C ₁₁ H ₂₄ O	Undecanol
16,88	30,16	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Acide laurique

Tableau 7b Composés identifiés par CG/SM dans la fraction F5 LBC.**Table 7b** Compounds identified by GC/MS in the F5 LBC fraction.

Temps de rétention CG/FID (min)	Temps de rétention CG/MS (min)	Masse	Formule brute	Composés proposés
18,63	33,28	210	C ₁₆ H ₁₈	1,2,3 Triméthyl 4 Propényl Naphtalène
20,06	36,60	157	C ₉ H ₁₉ NO	Nonanamide
20,68	37,38	154	C ₁₀ H ₁₈ O	3,7 Diméthyl 2,6 Octadienol Trans
21,56	39,06	-	-	Phtalate
22,85	41,74	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Dibutyl Phtalate
25,64	47,02-47,28	310	C ₂₂ H ₄₆	Docosane
26,65	49,24	324	C ₂₃ H ₄₈	Tricosane
27,85	51,42	338	C ₂₄ H ₅₀	Tetracosane
28,71	53,06-53,22	354	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	Undecyl Laurate
28,94	53,52	352	C ₂₅ H ₅₂	Pentacosane
29,73	54,70-54,84	390	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	Bis 2 Ethylhexyl Phtalate
29,90	55,50	366	C ₂₆ H ₅₄	Hexacosane

CONCLUSION

Fractionnement de la matière organique dissoute

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude permet de dégager les principales constatations suivantes relatives au fractionnement de la matière organique des lixiviats de décharge :

- La méthode de fractionnement utilisée a permis d'extraire plus de 93 % de COT et environ 99 % de DCO et d'absorbance à 254 nm. Elle a également permis de répartir la matière organique dissoute en six fractions en fonction de la taille et/ou du caractère hydrophobe ou hydrophile des molécules et de noter qu'un pourcentage important de la matière organique est représenté par les substances humiques (relativement stables).

- La fraction réfractaire à la biodégradation par le lagunage aéré est constituée par les substances humiques.

- Le traitement par lagunage aéré entraîne un abattement important des composés de faibles masses molaires contenus dans les fractions F4, F5 et F6 et élimine surtout les chaînes aliphatiques.

- Il apparaît clairement que le traitement utilisé a provoqué un changement au niveau de la structure apparente des substances humiques, et ceci en augmentant le taux d'aromaticité et en diminuant le taux des chaînes aliphatiques des substances humiques (fractions F1 et F2).

Caractérisation de la matière organique dissoute

La fraction F1 : les méthodes d'analyse utilisées permettent de penser que cette fraction est constituée en grande partie par des acides humiques qui précipitent à $\text{pH} = 1$.

La fraction F2 peut contenir en majorité des acides fulviques.

La fraction F3 est constituée d'un grand nombre d'hydrocarbures qui se trouvent dans la fraction F5.

La fraction F4, attribuable aux composés hydrophiles acides, se présente en très faibles quantités. En effet, l'éluat sodique de la résine XAD-4 ne contient presque pas de matière organique. Le spectre UV de cette fraction est le même que celui de l'eau distillée, de même que les mesures du COT, et ceci a été observé dans le cas des trois lixiviats. Ainsi les lixiviats étudiés ne contiennent pas ou très peu de composés hydrophiles acides.

La fraction F5 contient tous les composés présents dans la fraction F3, mais en plus faibles quantités.

La fraction F6 correspond à la fraction restante contenant au plus 10 % de COT : elle peut être attribuée aux pertes d'échantillon au cours des expériences ou aux composés non retenus par les résines.

La comparaison des résultats concernant les lixiviats étudiés ne montre pas une différence significative au niveau de la caractérisation qualitative des différentes classes de la matière organique. En effet, les lixiviats de CREZIN sont collectés à partir d'une décharge qui reçoit des ordures ménagères brutes et les jus FOUSSAIS-PAYRE proviennent à la fois du centre d'enfouissement des refus de compostage d'ordures ménagères et de l'aire de fermentation du compost (apport riche en matière organique), ce qui explique la similitude entre ces deux types de lixiviats ; en revanche, on peut observer des différences quantitatives sur les mesures de DCO, de COT et d'absorbances dans l'UV.

La méthode de fractionnement et de caractérisation de la matière organique utilisée dans cette étude pourrait constituer un outil d'évaluation du devenir des lixiviats de décharge, soit au niveau de leur évolution naturelle incluant leurs impacts potentiels sur l'environnement, soit au niveau de leurs traitements par voie biologique ou chimique.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. Ph. BAPTISTE de la SAUR pour sa collaboration. Nos remerciements s'adressent également à M. SCHNITZER, Ottawa, Canada, pour les informations portant sur l'interprétations des spectres RMN C^{13} .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AIKEN G.R., THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1979. Comparison of XAD macroporous resins for fulvic acid from aqueous solution. *Analytical Chem.*, 51 (n° 11), 1799-1803.
- BAPTISTE Ph., 1992. Traitement des lixiviats d'ordures ménagères : étude expérimentale sur le site de FOUSSAIS PAYRE. Journée Information Eau 92, 35.
- BECKET R., WOOD F.J., DIXON D.R., 1992. Size and chemical characterization of pulp and paper mill effluent by flow field-flow fractionation and resin adsorption techniques. *Environ. Technol.*, 13, 1129-1140.
- BLANCHARD J.M., NAVARRO A., REVIN Ph., VERON J., CYRCLEWSKI J., VOVAR D., PILLARD G., 1989. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères II. Utilisation en traitement de lixiviats de décharge. *TSM L'EAU*, 3, 133-140.
- CHIAN E.S.K., 1977. Stability of organic matter in landfill leachates. *Wat. Res.*, 11 (n° 9), 225-232.
- CHIAN E.S.K., DEWOLLE F.B., 1977. Characterisation of soluble organic matter in leachate. *Environ. Sci. Technol.*, 11 (n° 2), 158-162.
- GOURDON R., 1987. Traitement d'un lixiviat en filtre bactérien anaérobie - Etude cinétique de l'épuration de la fraction organique facilement biodégradable (acides gras volatils) : - Analyse de la fraction non biodégradable. Thèse de doctorat de l'INSA LYON.
- GOURDON R., COMEL C., VERMANDE P., VERON J., 1989. Fractionation of the organic matter of a landfill leachate before and after aerobic or anaerobic biological treatment. *Wat. Res.* 23(n° 2), 167-173.
- GRANET C., MILLOT N., WICKER A., NAVARRO A., VERON J., 1985. Application de la chromatographie de perméation sur gel aux lixiviats de décharge contrôlée. *TSM L'EAU*, 223-229.
- HARMSEM J., 1983. Identification of organic compounds in leachate from waste tip. *Wat. Res.* 17, 699-705.
- JOLY P.L., 1988. Théorie et pratique du traitement aérobie des lixiviats de décharge en lit bactérien. Thèse de doctorat de l'INSA LYON.
- LAURET J.M., PRUD'HOMME E., SALMON Ph., 1989. Recherche sur le traitement biologique des lixiviats des centres d'enfouissements techniques. *TSM L'EAU*, (n° 3), 149-158.
- LECLERC G., BONNEAU A., 1982. La lixiviation : Source, Composition et Atténuation. *Eau Québec*, 15(n° 1), 37-45.
- MALCOLM R.L., 1990. Variation between humic substances isolated from soils, stream waters, and groundwaters as revealed by ¹³C-NMR spectroscopy. In: Humic substances in soil and crop, MacCarty, P., Clapp, C. E., Malcolm, R. L. and Bloom, P. R (Eds), *Am. Soc. Agro., Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, chap 2*, 13-35.
- MATEJKA G., RINKE M., MEJBRÍ R., BRILL H., 1994. Pollution engendrée par un lixiviat de décharge d'ordures ménagères : Bilan hydrique et caractérisation. *Environ Technol.*, 15, 313-322.
- MILLOT N., 1986. Les lixiviats de décharge contrôlée. Caractérisation analytique. Etude des filières de traitement. Thèse de doctorat de l'INSA LYON.
- MURRAY H.E., BECK J.N., 1990. Concentrations of synthetic chemicals in leachate from a municipal landfill. *Environ Pollut.*, 67,195-203.
- NAUMCZYK J., SZPYRKOWICZ L., GRANDI F ZILIO., WALTON H.F., 1989. Organic isolation from fresh and drinking waters by macroporous anion-exchange resins. *Wat. Res.* 23(n° 12), 1593-1597.
- NAVARRO A., BERNARD D., MILLOT N., 1988. Les problèmes de pollution par les lixiviats de décharges. *TSM L'EAU*, (n° 3), 541-545.
- SCHNITZER M., 1991. Soil organic matter - The next 75 year. *Soil Sci.*, 151 (n° 1), 41-58.
- SHAWHNEY B.L., KOZLOSKI R.P., 1984. Organic pollutants in leachates from landfill sites. *J. Env. Qual.*, 13(n° 3), 349-352.

- SLATER C.S., UCHRIM C.G., AHLERT R.C., 1985. Ultrafiltration processes for the characterization and separation of landfill leachates. *J. Env. Sci. HEalth A* 20, 97-111.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ Sci and Technol.*, 15(n° 4), 463-466.