

**INRA Unité d'Agronomie**

Equipe BGETA

Centre de Recherche Bordeaux-Aquitaine BP 81

F-33883 Villenave d'Ornon cedex, France

Responsable des travaux : Dr. V. Sappin-Didier

☎ 05 57 12 25 08



**ADEME** Centre d'Angers  
 Direction Agriculture et Bioénergies  
 2, square Lafayette  
 BP 406  
 F-49004 Angers cedex 01, France

**RAPPORT FINAL**


---

**Etude en essais de longue durée de l'accumulation par deux végétaux d'éléments traces issus d'apports cumulés de boues de station d'épuration d'eaux usées à un sol sableux.**

**Evolution du transfert sol- plante à court terme dans la période suivant l'arrêt des apports, adéquation des produits aux critères de sureté alimentaire**

---

Long term study of sludge-borne metal uptake by 2 plant species in a sandy soil. Changes in soil plant transfer in the short and long term period following the termination of sewage sludge application, adequation of trace element concentration in plant products with permissible values.

**Sappin-Didier V., Denaix L., Solda P., Mench M.**

**Morandi C., Perez-Gabillard D., Chassagne S, Bussière S., Karnay F.**

(avec la collaboration de l'équipe USRAVE, INRA Bordeaux)

Convention n° 95 750 36

**Confidentialité : oui**

**Responsable Ademe : Mme Feix Isabelle**

**Date de contrat : novembre 1996**

Septembre 2002

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
<b>MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>6</b>
Présentation des essais expérimentaux.....	6
Pratiques culturales.....	8
Cultures effectuées.....	8
Prélèvement des échantillons.....	9
Analyses des échantillons.....	9
Végétaux.....	9
Sols.....	9
Mesure de paramètres pédologiques .....	10
Etude de la phytodisponibilité des éléments traces.....	11
Extraction sélective (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).....	11
Modèle statistique.....	11
Régression linéaire en fonction des paramètres du sol.....	11
Régression linéaire en fonction de la concentration en élément dans la solution du sol.....	11
Méthodes pour les régressions linéaires multiples.....	12
Points finaux pris en compte.....	13
Méthodes statistiques.....	13
Analyse de variance.....	13
<b>RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>16</b>
Caractéristiques du sol suite à l'apport d'amendements organiques.....	16
pH.....	16
Teneurs en éléments traces dans l'horizon de surface.....	16
Essais Ambarès et Louis Fargues.....	16
Essai Saint Denis de Pile.....	19
Teneurs en éléments traces dans l'horizon profond.....	22
Teneurs en éléments traces en fonction de la quantité d'éléments apportés	22
Essais Ambarès.....	23
Essais Louis Fargues.....	23
Contamination des parcelles témoins.....	24
Accumulation des éléments traces dans les végétaux.....	25
Culture de maïs.....	25
Essais Ambarès.....	25
Essais Louis Fargues.....	27
Essai Saint Denis de Pile.....	30
Culture de pommes de terre.....	31
Essais Ambarès.....	31
Essais Louis Fargues.....	32
Essai Saint Denis de Pile.....	32
Réglementation.....	36
Evaluation de la phytoaccumulation.....	38
Régressions à partir des paramètres pédologiques.....	38
Régressions à partir de la teneur en éléments traces dans la solution du sol	43
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>54</b>

## INTRODUCTION

Les stations d'épuration urbaines assurent le traitement des eaux usées des habitants et des industriels raccordés au réseau d'assainissement. Ce traitement produit un résidu, constitué des substances extraites des eaux par l'épuration que l'on désigne sous le terme de « boues d'épuration ». L'élimination des boues se fait par incinération avec mise en décharge des cendres ou par épandage sur les sols agricoles (Martin *et al*, 1998).

Les boues des stations d'épuration sont composées de particules minérales, débris organiques grossiers, biomasse morte, de polymères organiques issues de l'activité de la biomasse (Dudkowski, 2000), mais également d'éléments traces (ET), de composés traces organiques (CTO) et de germes de micro-organismes pathogènes. Les boues d'épuration sont utilisées pour leur composition en matières fertilisantes. Une fois épandues sur les sols agricoles, elle contribue à augmenter le rendement des cultures. L'ajout de boue d'épuration sur les cultures agricoles constitue une alternative intéressante pour les stations de traitement des eaux usées, qui s'est considérablement développé durant ces dernières décennies. Ce débouché utilise les capacités épuratrices du sol, tout en apportant des apports organiques aux sols agricoles (Adriano, 1992).

La France produit entre 700 000 et 850 000 tonnes de boues plus ou moins déshydratées par an (valeur exprimée en matières sèches MS). L'application des directives européennes sur l'assainissement devrait amener d'ici 2004 cette production de boues à 1 300 000 tonnes au moins. Au niveau européen, la production devrait passer à 15-20 millions de tonnes si les directives sont réellement appliquées. Une directive européenne interdit depuis 1998 le rejet en mer et une autre directive interdira la mise en décharge sauf à l'état de cendres ou de mâchefers inertes. Déjà la loi française de 1992 avait prévu la fermeture des décharges pour 2002. Sauf à innover en matières de débouchés, il ne reste que l'épandage agricole ou l'incinération (Bedin, 1994).

La qualité des eaux usées détermine la qualité des boues. Les stations d'épuration recueillent des rejets contenant un très grand nombre de polluants (ET, CTO et les germes pathogènes) selon les activités raccordées au réseau d'assainissement. Les boues d'épuration peuvent contenir des composés dont les effets sont indésirables, soit pour la conservation des sols, soit pour la qualité alimentaire des cultures. Ces composés, au-dessus d'un certain seuil, peuvent rendre certaines boues impropres à l'épandage agricole (Dudkowski, 2000).

Des épandages mal gérés de boues peuvent avoir des conséquences négatives sur l'environnement, par exemple la pollution des nappes phréatiques par des nitrates ou des apports de micro-organismes pathogènes. Mais les risques principaux sont relatifs aux micro-polluants organiques (xéno biotiques) et aux ET.

Les seules réglementations françaises sur les ET dans les sols concernent l'épandage de boues de traitement des eaux usées, l'arrêté d'application du 8 janvier 1998 fixe les teneurs limites en ET pour les boues destinées à l'épandage et dans les sols qui les reçoivent. Il rend possible l'interdiction d'épandre des boues sur un sol agricole dont la teneur en un ou plusieurs éléments dépassent, ou dépasseraient après apport, la valeur limite fixée par l'arrêté d'application. Cette réglementation fixe des seuils d'épandage des boues sur les sols, à des fins agricoles, en fonction de la teneur totale en ET de la boue et du sol, et d'autres caractéristiques. Elle va dans le sens d'une amélioration de la qualité du sol et d'une volonté de ne pas dégrader celle des sols amendés (Juste, 1995).

A court terme, il est facile d'évaluer l'impact de l'épandage de boue de station d'épuration dans les sols sur la teneur en ET des sols, il est beaucoup plus difficile d'évaluer ceci sur le long terme. Dans la littérature, il est difficile de trouver des études de longue durée sur l'épandage de boues, car ces observations sont souvent effectuées l'année suivant l'épandage,

2-3 ans après. Dans ces essais, les effets agronomiques des boues, les teneurs en ET et leur extractibilité sont pris en compte.

Certaines de ces études mettent en évidence une augmentation significative de la teneur en ET dans les sols, qui sont généralement proportionnelles aux quantités de boues apportées (Chang et al., 1987). Cette accumulation d'ET dans les sols se produit souvent au niveau de l'horizon de surface, avec peu de migration en profondeur (Chang et al., 1987 ; McGrath, 1987 ; Krebs et al, 1998). Mais d'autres études montrent que les teneurs en ET dans le sol n'augmentent pas forcément de façon significative après les épandages. Werner et Warnusz (1997) ont montré dans un essai expérimental en Allemagne, que les teneurs en ET dans les sols après 30 ans d'apports, n'augmentent pas de façon significativement, ils notent seulement une légère augmentation des teneurs. D'après 13 études de longue durée en Allemagne, Sauerbeck (1991) montre que les teneurs en ET dans les sols restent en deçà des valeurs limites si les apports de boues restent modérés (5t MS/ha/an), résultats aussi mentionné par Van Erp et al. (1991) en Hollande (10 et 20 t/ha pendant 10 ans), et par Sauerbeck et Styperék (1988) avec des apports de 2 à 30 t/ha/an/ pendant 25 ans.

Les essais à long terme permettent également d'étudier le devenir des ET apportés aux sols après l'arrêt des épandages de boues. Chang et al. (1997) ont étudié l'hypothèse d'une libération des ET fixés sur la matière organique (MO) apportée par les boues (minéralisation de la MO) ou sur les différentes fractions organiques ou minérales des sols, après l'arrêt des épandages. Ces auteurs n'ont pu confirmer ou infirmer cette hypothèse, mais il semble que la seconde option soit la plus probable. Sur les parcelles dont les apports de boues ont cessé il y a 10 ans, les concentrations en ET dans le sol n'ont pas changé.

L'Unité d'Agronomie de Bordeaux a mis progressivement en place depuis 1974 le suivi de trois essais de longue durée avec application de boues résiduaires d'épuration des eaux usées sur un sol sableux des Landes de Gascogne (essais Ambarès, Louis Fargues et Saint Denis de Pile). Deux de ces essais ont été conduits en monoculture intensive de maïs, le dernier en monoculture de pommes de terre. Ces essais ont été différenciés en jouant sur des apports de boue croissants, des origines de boues différentes et certains facteurs agronomiques.

La continuité de l'acquisition de l'ensemble des données sol-plante sur ces essais de longue durée et leur interprétation interannuelle permet de répondre aux objectifs suivants :

### **1. Etude de l'évolution du transfert du sol à la plante des ET apportés par les boues en fonction du temps écoulé pendant et depuis le dernier apport et des doses cumulées.**

Ce point est renseigné par les données relatives aux essais Ambarès, Louis Fargue et Saint Denis de Pile. Au terme de l'étude proposée, le temps écoulé depuis le dernier apport sera respectivement égal à 5 ans et 18 ans. Le traitement avec apport de boues 10 t MS/ha de l'essai Ambarès et l'ensemble de l'essai Saint Denis de Pile sont particulièrement intéressants car les concentrations totales en éléments traces dans le sol sont proches des valeurs limites imposées par l'arrêté du 8 janvier 1998.

### **2. Adéquation entre les valeurs seuils des ET dans le sol et les concentrations en ET dans les parties consommables des végétaux au regard des critères de sûreté alimentaire.**

Pour un même sol, l'accumulation des ET dans les organes consommables varie considérablement selon les végétaux cultivés; aussi, fixer une teneur seuil sur la base de la concentration totale d'un métal dans le sol n'est souvent pas un critère pertinent. Par ailleurs, les teneurs en ET non-essentiels tels que Cd, Pb, As et Hg dans les céréales, les tubercules et les légumes-feuilles (ex: épinard, laitue) sont dans de nombreux pays européens sous surveillance (Ewers, 1991; Mench, 1993; Chaudri et al., 1995), avec pour objectif la mise en place d'une réglementation.

L'accumulation des ET dans le tubercule de pomme de terre (cas de l'essai Saint Denis de Pile) est fréquemment utilisée comme un modèle du transfert des ET vers l'homme, ce légume étant une des deux composantes majeures de la ration alimentaire en France avec la farine de blé. Différents pays imposent des teneurs en ET dans les aliments. Ceci peut poser un problème au niveau de l'exportation. En France, le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (CSHHPF) a publié des teneurs recommandées en Cd, Pb et Hg à ne pas dépasser dans différents aliments. Ces valeurs ont été fixées en matière fraîche (MF) qu'il faut traduire en fonction de l'humidité des céréales et des légumes étudiés. Ces valeurs sont généralement égales aux valeurs MPC adoptées par de nombreux pays.

Pour disposer d'informations supplémentaires au regard des critères de sûreté alimentaire, nous effectuerons la deuxième année la rotation de deux cultures (pomme de terre, maïs) sur l'ensemble des dispositifs. Cette rotation aura pour but de comparer les concentrations obtenues dans ces aliments avec les valeurs recommandées notamment pour alimentation humaine en fonction des niveaux de contamination croissants atteints dans les parcelles (ex: valeurs OMS/WHO, valeurs ZEBS (norme Allemande; BGA, 1976), valeurs NHMRC (norme Australienne; NHMRC, 1987) valeurs ANZFA, 1997 (nouvelles normes Australienne et Nouvelle-Zélande). L'essai Bordeaux III permet également d'étudier l'interaction dose d'azote/apport de boues urbaines ou de compost d'ordures ménagères.

### **3. Evaluer à l'aide de modèles statistiques la phytoaccumulation des ET dans différents végétaux à partir de paramètres pédogéochimiques.**

Ce travail sera réalisé sur l'essai Saint Denis de Pile. La phytoaccumulation sera évaluée à partir de modèles statistiques basés sur les paramètres pédogéochimiques mesurés sur l'essai, ou à partir de modèles existant dans la littérature utilisant la concentration en élément dans la solution du sol.

L'ensemble des résultats permettra d'obtenir un jeu de données pluriannuel dans une étude de cas en situation particulièrement à risque (à savoir: culture intensive, sol sableux à faible capacité d'échange, et climat océanique doux et humide favorable à la minéralisation de la matière organique). Ce travail contribue à l'élaboration d'un protocole d'étude, qui a pour but d'identifier et de renseigner les risques liés au devenir des métaux après les derniers apports de boues.

## MATERIELS et METHODES

### Présentation des essais expérimentaux

L'Unité d'Agronomie du centre Bordeaux-Aquitaine a mis progressivement en place depuis 1974, des essais de longue durée avec application de boues résiduaires d'épuration des eaux usées. Ces dispositifs sont développés sur des graves alluviales à texture sableuse (luvisols dystrique), sur le domaine de Couhins (Gironde). Deux des ces essais ont été conduits de leur réation à 1999 en monoculture intensive de maïs, le troisième en monoculture de pommes de terre. Après 1999, différentes cultures maraîchères et céréalières ont été réalisées. Les caractéristiques de ces 3 essais sont les suivantes (**Tableau 2**).

#### 1. Essai "Ambarès" installé en 1974. Quatre traitements :

- Fertilisation minérale (F. Minérale : témoin) : 200 U d'ammonitrate 33% , 50 U de sulfate de magnésium et une quantité de Super Phosphate et de sulfate de potassium compensant les apports dus aux boues.
- Fumier de bovin compensé par une fertilisation minérale (Fumier)
- Apport de boues (Ambarès) 10t MS/ha/an compensé par une fertilisation minérale (Quantité cumulée de boues apportée au cours de l'essai : 200 t MS/ha) (B10)
- Apport de boues (Ambarès) 100t MS/ha/2 ans (Quantité cumulée de boues apportée au cours de l'essai : 1 000 t MS/ha) (B100)

L'ensemble du dispositif est constitué de 20 parcelles correspondant à 5 répétitions par traitement.

Les boues de la station d'Ambarès sont des boues biologiques, digérées par voie anaérobie, puis partiellement déshydratées au filtre bande après addition d'un polyélectrolyte de floculation. Ces boues ont des teneurs importantes en eau (75%) et ont donc une consistance pâteuse. Les éléments traces majoritaires dans la boue sont Zn, Mn.

Le choix des valeurs des différents amendements s'explique par le contexte dans lequel on se trouvait en 1974. Les terres agricoles étaient, amendées avec du fumier avec des quantités de l'ordre de 40 à 50 t de matière fraîche/ha/an, soit environ 10 t de matière sèche/ha/an. Pour rester dans ces normes d'utilisation et avoir une comparaison immédiate, le choix des Boues 10T s'est naturellement fait. Pour ce qui est des Boues 100T, la volonté de voir les effets d'un amendement réalisé à l'excès a justifié leur application ; l'objectif premier étant d'accélérer les processus existants avec les amendements cités précédemment (phytotoxicité des boues, baisse du rendement, dégradation des caractéristiques pédologiques du sol...).

L'arrêt des amendements organiques sur cet essai a eu lieu en 1993 pour la boue 10T (B10T) et le fumier, et en 1992 pour la boue 100T (B100T). Cela s'est justifié par les valeurs démesurées obtenues pour les apports cumulés depuis 1974 (200 t de MS/ha/an pour les Fumiers et Boues 10T et 1000 t de MS/ha/2 ans pour les boues 100T) et par un souci scientifique d'étudier le devenir des éléments traces dans le sol au cours du temps.

#### 2. Essai "Louis Fargue" installé en 1976. Quatre traitements répartis en blocs disposés aléatoirement dans la parcelle et espacés de 1 mètre :

- Fertilisation minérale (F. Minérale : témoin), identique à celle pratiquée dans l'essai Ambarès
- Fumier de bovin compensé par une fertilisation minérale (Fumier)
- Apport de boues (Louis Fargue) 10t MS/ha/an compensé par une fertilisation minérale (Quantité cumulée de boues : 50 t MS/ha) (B10)
- apport de boues (Louis Fargue) 100t MS/ha/2 ans (Quantité cumulée de boues : 300 t MS/ha) (B100)

L'ensemble du dispositif est constitué de 20 parcelles correspondant à 5 répétitions.

La boue d'épuration Louis Fargues provient d'une station située au lieu dit Louis Fargue qui traite la quasi-totalité des effluents de l'agglomération bordelaise. L'analyse des boues effectuée au début de l'expérience a mis en évidence des concentrations importantes en éléments traces, particulièrement en cadmium et en nickel. Ces éléments provenaient principalement d'effluents d'une usine de fabrication de piles et d'accumulateurs. Les boues Louis Fargue utilisées sont des boues biologiques digérées par voie anaérobie, mais déshydratées par voie thermique sous haute pression (procédé Porteus). La boue est ainsi moins riche en eau (50% MS) que la boue d'Ambarès. Elle se présente après séchage sur le terrain sous forme d'agrégats solides de diverses dimensions, délitables avec le temps.

L'arrêt des apports de boues et de fumier est intervenu en 1980, suite à une phytotoxicité visible sur le maïs.

En 1995, des apports de grenaille d'acier ou de béringite (un alumino-silicate modifié), traitements immobilisants les éléments traces, ont été effectués sur 7 parcelles :

- grenaille d'acier : parcelle F. Minérale, Fumier, B10 et B100
- béringite : parcelles Fumier, B10 et B 100.

**3. Essai Saint Denis de Pile** " Matière organique/Pomme de terre " installé en 1981. Trois traitements :

- Fertilisation minérale (F. Minérale : témoin) identique à celle pratiquée dans l'essai Ambarès
- Apport de boues (boue Ambarès) 10t MS/ha/ 2 ans et fertilisation minérale compensée (Boue)
- Apport de compost d'ordure ménagère 10t MS/ha/2 ans (compost de la commune de Saint Denis de Pile) et fertilisation minérale compensée(Compost).

Pour chaque traitement, des doses croissantes d'azote ont été apportées : 0, 50, 100, 200 et 400 kg N/ha.

Les apports de boues et de compost ont été arrêtés en 1998.

L'ensemble du dispositif comprend 60 parcelles correspondant à 4 répétitions pour 3 traitements et 5 doses d'azote. Les éléments traces majoritaires dans la boue sont Zn, et Mn.

**Tableau 1 : quantités cumulées d'éléments traces incorporés dans les dispositifs (Ambarès et Louis-Fargue) par les amendements organiques (en kg/ha).**

	Ambarès			Louis-Fargue	
	Fumier (10 t/ha) <b>FYM</b> 1974-93	Boue (10 t/ha) <b>B10</b> 1974-93	Boue (100 t/ha) <b>B100</b> 1974-92	Boue (10 t/ha) <b>B10</b> 1976-80	Boue (100t/ha) <b>B100</b> 1976-80
<b>Cd</b>	0,15	5,82	31	92	641
<b>Cr</b>	3,64	15,1	77,9	11	63
<b>Cu</b>	5,64	45	215	24,4	170
<b>Fe</b>		5640	31400	1825	11340
<b>Mn</b>	65	1138	6700	35	234
<b>Ni</b>	4,8	21	129	204	1336
<b>Pb</b>	3,5	150	752	36	231
<b>Zn</b>	29	863	5053	153	975

Tableau 2 : Caractéristiques et objectifs des trois essais :

	<b>Bordeaux I Essai Ambarès</b>	<b>Bordeaux II Essai Louis-Fargue</b>	<b>Bordeaux III Essai St Denis de Pile</b>
- Mise en place de l'essai	1975	1976	1981
- Nombre de parcelles	20	20	60
- Nombre de traitements	4	4	3 × 5
- Type d'amendements	fertilisation minérale (ou témoin) fumier ---	fertilisation minérale(ou témoin) fumier ---	fertilisation minérale(ou témoin) --- compost boue 10 t MS/ha/an ---
- Dose d'azote	boue 10 t MS/ha/an boue 100 t MS/ha/2ans au total 200 kg N/ha	boue 10 t MS/ha/an boue 100 t MS/ha/2ans au total 200 kg N/ha	0, 50, 100, 200, 400 kg N/ha
- Origine du déchet : boue compost	Ambarès	Louis-Fargue	Ambarès St Denis de Pile
- Principaux ET contaminant la boue	Zn, Mn	Cd, Ni	Zn, Mn
- Arrêt des apports de boue et de fumier	1992 : boue B100 1993 : boue B10 1993 : fumier	1981 : boue et fumier	1998 : boue 1998 : compost
- Cultures	maïs (INRA 260) pomme de terre (BEA) laitues (Appia) blé (Soisson)	maïs (INRA 260) pomme de terre (BEA) laitues (Appia) blé (Soisson)	pomme de terre (B.E.A) maïs (INRA 260) carottes (Boléro) laitues (Appia) blé (Soisson)
<b>Objectif</b>			
- phytoaccumulation éléments traces	oui	oui	oui
- Arrière effet	oui	oui	oui
- caractérisation de l'exposition			
- Immobilisation <i>in-situ</i> des éléments traces	non	oui grenaille d'acier béringite	non

## Pratiques culturales

Celles-ci sont identiques pour chaque parcelle des 3 essais. Elles incluent le travail du sol (enfouissement des résidus organiques et/ou apport de déchets, préparation du lit de semence), fertilisation, semis, désherbage, irrigation, traitement phytosanitaire, et récolte.

## Cultures effectuées

Les essais Ambarès et Louis Fargue ont été cultivés en maïs (variété INRA 260) de leur mise en place à 1996, et de 1998 à 2000. En 1997, une culture de pomme de terre (variété B.E.A.) a été réalisée, en 2001 une culture de laitue (variété Appia), et en 2002 une culture de blé (variété Soisson).

L'essai St Denis de pile a été cultivé en pomme de terre (variété B.E.A.) de 1981 à 1996 et de 1998 à 1999. En 1997, une culture de maïs a été réalisée, en 2000 une culture de carotte

(variété Boléro), en 2001 une culture de laitue (variété Appia) et en 2002 une culture de blé (variété Soisson).

## Prélèvement des échantillons

Le prélèvement des échantillons de végétaux a été effectué chaque année pour les trois essais. Actuellement, les échantillons de végétaux sont stockés à partir des prélèvements de 1985. Les années précédentes ne sont plus conservées.

Pour le maïs, l'échantillonnage a porté sur la sixième feuille au stade 12 feuilles, la feuille de l'épi au stade 50% floraison mâle et le grain à la récolte. L'échantillonnage à la récolte a porté pour les pommes de terre aux tubercules, pour la carotte à la racine, pour la laitue aux feuilles et pour le blé aux tiges et aux grains.

Pour l'essai Ambarès, les horizons de sols 0-20 cm, 20-40 cm et 40-60 cm ont été prélevés de 1974 à 1979, en 1981, 1986, 1989, 1993, 1997 et 1999. Pour l'essai Louis Fargues, les horizons de sol 0-20 m, 20-40 cm, 40-60 cm et 60-80 cm ont été prélevés de 1976 à 1979, en 1981, 1983, 1986, 1989, 1993, 1997 et 1999. Pour l'essai St Denis de Pile, les horizons de sol 0-20 cm et 20-40 cm ont été prélevés de 1980 à 1981, en 1987, 1991, 1996 et 1999.

## Analyses des échantillons

### Végétaux :

Mise en solution des végétaux : une aliquote de 1g MS d'échantillon végétal est introduite dans un tube en pyrex avec 5 ml d' $\text{HNO}_3$  14N. 4 heures plus tard, 10 ml d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sont ajoutés. Après digestion à température ambiante pendant 12 heures au minimum, le mélange est porté à ébullition sous reflux et sous hotte aspirante suivant 4 étapes :

- 1- température 60°C pendant 50 mn
- 2- température 90°C pendant 35 mn
- 3- température 150°C pendant 35 mn
- 4- température 250°C pendant 2h 30 mn

La solution froide est ensuite filtrée (filtre sans cendre) et recueillie dans une fiole complétée à 100 ml avec de l'eau distillée.

### Sols :

Les échantillons de sols ont été séchés à l'air, puis broyés et tamisés à 2 mm. Une homogénéisation des échantillons est réalisée dans un flacon en polyéthylène avec des billes en matériau inerte de densité élevée ; le tout est agité par retournement circulaire pendant deux heures. A l'issue de cette phase, il est versé sur une surface adaptée, de manière à constituer un cône, celui-ci est divisé en quatre quartiers (technique dite du coning and quartering). Un sous-échantillon de 20 grammes environ, est réalisé en prélevant successivement dans chaque quartier. Il est broyé (broyeur en Agate) puis tamisé (tamis en nylon) à 0,3 mm. L'échantillon est ensuite réhomogénéisé et stocké dans un flacon en polyéthylène.

La matière sèche a été mesurée sur une aliquote de terre tamisée à 0,3 mm après séchage jusqu'à poids constant à 105°C.

Minéralisation : *de 1975 à 1989* : Trois grammes de terre sont introduits dans un ballon à fond rond placé dans un bain de glace, puis sont mouillés avec deux gouttes d'eau ; on ajoute successivement 7,5 ml d'acide nitrique concentré (65 % qualité Merck pro analysi) et 21,5 ml d'acide chlorhydrique concentré (37 % qualité Merck pro analysi). On laisse agir une nuit à

température ambiante. Le ballon est muni d'un réfrigérant à reflux, on place le tout sur un chauffe-ballon et on amène à ébullition légère pendant deux heures. Après refroidissement à température ambiante, le réfrigérant est lavé à l'eau distillée en récupérant l'eau de lavage dans le ballon. On filtre sur filtre sans cendres lavé aux acides et l'on ajuste à 100 ml avec de l'eau distillée.

*En 1997* : Un aliquote de terre de 1 g MS est introduite dans un tube en pyrex avec 2,5 ml d' $\text{HNO}_3$  14N et 7,5 ml HCl 12N. Après digestion à température ambiante pendant une nuit, le mélange est porté à ébullition sous reflux et sous hotte aspirante suivant 3 étapes :

- 1- température 50°C pendant 35 mn
- 2- température 90°C pendant 35 mn
- 3- température 180°C pendant 2h 20 mn

Après refroidissement, la solution est filtrée (filtre sans cendres) et recueillie dans une fiole complétée à 100 ml avec de l'eau distillée. Pour les analyses de As et Se, le protocole utilisé est le même que pour les végétaux.

**Dosage** : Les éléments majeurs analysés dans les matrices sont N, P, K. Les éléments traces suivis sont : Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, As, Hg et Se. De 1975 à 1985, les dosages ont été réalisés en spectrophotométrie d'absorption atomique flamme (SPECTRAA 20 Varian); de 1986 à 1994, ceux-ci ont été réalisés en spectrophotométrie d'absorption atomique, par flamme pour les concentrations élevées ou par électrothermie four graphite pour les faibles concentrations (SPECTRAA 300 ou 400 Varian); et à partir de 1995, les échantillons contenant des concentrations élevées en métaux ont été analysés en ICP AES (liberty 200 Varian).

Les analyses de sol ont été effectuées soit à l'unité d'Agronomie de Bordeaux, soit par un laboratoire national d'analyse des sols à Arras (LAS). Les analyses les plus récentes ont été effectuées par l'USRAVE ( Unité de Service et de Recherche en Analyse végétale et Environnementale), à l'INRA de Bordeaux.

### **Mesure de paramètres pédologiques :**

Une caractérisation des principales caractéristiques du sol (pH, CEC, rapport C/N) ont été effectuées dans l'horizon 0-20 cm de l'essai St Denis de Pile (60 parcelles) pour les années suivantes (tableau 3) et dans l'horizon 0-20 cm de l'essai Ambarès (20 parcelles) pour les années suivantes (tableau 4) :

**Tableau 3 : analyses effectuées dans le sol St Denis de Pile selon les années**

années	pH	CEC et C/N	Eléments traces
1981	pH	/	Cd, Cu, Zn, Mn, Fe
1987	pH	/	Cu, Zn, Mn, Fe
1991	/	/	Cd, Pb, Cu, Zn, Mn
1996	pH	/	/
1999	pH	CEC et C/N	Zn, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb, Cd

**Tableau 4 analyses effectuées dans le sol Ambarès selon les années**

années	pH	CEC et C/N	Eléments traces
1977	pH	Oui	Cu, Zn, Mn, Fe
1985	pH	Oui	Cu, Zn, Mn, Fe
1993	pH	Oui	Cd, Pb, Cu, Zn, Mn
1999	pH	Oui	Cd, Pb, Cu, Zn, Mn

Les analyses ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyses des Sols (LAS) d'Arras. La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée par la méthode METSON, le dosage du carbone organique par la méthode NF 10694 et l'azote total par la méthode NF 13878.

## Etude de la phytoaccumulation des éléments traces

### Extraction sélective : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , $10^{-1}\text{M}$

Les extractions sélectives ont été réalisées sur les sols de quelques parcelles de l'essai Ambarès. Les parcelles sélectionnées sont celles à priori où les phénomènes de contamination par les parcelles adjacentes étaient les plus limités :

- Témoin bloc 5
- Boues 10 T bloc 3
- Boues 100T bloc 4

Zn et Cd extrait au  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ont été analysés sur les échantillons de sols des années 1977, 1985, 1993 et 1999. Ce réactif est généralement adapté pour ces éléments. Pour chaque échantillon de sol, trois répétitions ont été effectuées.

Protocole expérimental : Les échantillons de sol ont été tamisés à 2 mm et séchés à l'étuve à vide ( $50^\circ\text{C}$ ). 5 g de sol ont été mis en contact avec 25 ml d'une solution saline non tamponnée de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à 0,1 M. Les échantillons, placés dans des tubes à centrifuger, ont été agités pendant 2 heures puis centrifugés à 10 000 tours/minutes pendant 13 minutes et filtrés à  $0,22\ \mu\text{m}$  (Minisart, SARTORIUS). Les filtrats ont été acidifiés à 5 % d'acide nitrique 14N, puis conservés à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse de Zn et Cd.

Dosage : les dosages ont été réalisés en spectrophotométrie d'absorption atomique flamme (SPECTRAA 20 Varian) pour Zn et en spectrophotométrie d'absorption atomique en four graphite (SPECTRAA 300 Varian) pour Cd.

### Modèle statistique

Le manque de données dans les mécanismes de transfert des ET du sol vers la plante, la prise de conscience de la fragilité du sol, et le maintien de sa qualité, ont favorisé, depuis plusieurs années, de nombreuses études statistiques pour prévoir ce transfert.

#### Régression linéaire en fonction des paramètres du sol

L'étude du transfert sol/plante des ET a été réalisée en fonction de paramètres pédologiques (pH, CEC, Matière Organique, rapport C/N). Afin d'avoir la même unité pour les différents paramètres, l'unité des données a été modifiée en moles, puis l'ensemble de celles-ci a été transformé en logarithme base 10 afin de normaliser la distribution. La concentration en moles représente le rapport entre la teneur en mg/kg et la masse moléculaire de l'élément considéré. Les teneurs en ET étaient exprimées en mg/kg et la CEC en cmoles. Le pH est le logarithme en base 10 de la concentration en moles en ions  $\text{H}^+$ .

La phyto-accumulation des ET dans les végétaux (pomme de terre, grain de maïs) a été évalué sur la base de données de l'essai Saint Denis de Pile, à partir des paramètres du sol mesurés en 1999 (pH, CEC, C/N, matière organique, teneur en ET dans le sol).

Les données concernant le traitement « dose 400 unités d'azote » ont été éliminées car la CEC, le carbone et le rapport C/N n'ont pas été mesuré en 1999 pour cette dose d'azote.

#### Régression linéaire en fonction de la concentration en éléments dans la solution du sol

Römken et Salomons (1998), Sauvé et al (2000), ont développé des outils statistiques permettant d'estimer la composition de la solution du sol en élément total ou libre, en fonction de données pédologiques d'acquisition simple. Il n'existe en effet pas de modèle mathématique, de relation statistique qui traduise fidèlement les relations entre les caractéristiques du sol, la dynamique des métaux et leur impact sur l'environnement.

Les équations de Römken et Salomon (1998) (équations 1, 2, 3) tiennent compte de paramètres caractéristiques majeurs du sol, pouvant influencer les échanges, comme la CEC, le pH, la teneur en matière organique, afin d'évaluer des teneurs totales en éléments traces présentes dans la solution du sol, et ceci sans tenir compte de la spéciation. Leur utilisation peut faciliter la prévision de modifications (pH, déforestation..), et implicitement permettre la réalisation de cartes de risques qui s'appuieraient sur la recherche de fonctions de pédotransfert.

#### Equation 1 : pour le Cd

$$pCd^{2+} = 4,39 + 0,69 \cdot pH - 0,97 \cdot \log_{10}(Total\ Soil\ Cd), \quad R^2 = 0,736, p < 0.001, n = 102$$

#### Equation 2 : pour le Cu

$$pCu^{2+} = 3,20 + 1,47 \cdot pH - 1,84 \log_{10}(Total\ Soil\ Cu), \quad R^2 = 0,921, p < 0.001, n = 94$$

#### Equation 3 : pour le Zn

$$pZn^{2+} = 4,70 + 0,95 \cdot pH - 1,71 \cdot \log_{10}(Total\ Soil\ Zn), \quad R^2 = 0,760, p < 0.001, n = 30$$

Les équations de Sauvé et al. (2000) (équations 4, 5, 6) estiment l'activité en ions libres d'ET dans la solution du sol à partir de paramètres du sol. Ces équations sont les suivantes :

#### Equation 4 : pour le Cd

$$pCd^{2+} = 4,39 + 0,69 \cdot pH - 0,97 \cdot \log_{10}(Total\ Soil\ Cd), \quad R^2 = 0,736, p < 0.001, n = 102$$

#### Equation 5 : pour le Cu

$$pCu^{2+} = 3,20 + 1,47 \cdot pH - 1,84 \log_{10}(Total\ Soil\ Cu), \quad R^2 = 0,921, p < 0.001, n = 94$$

#### Equation 6 : pour le Zn

$$pZn^{2+} = 4,70 + 0,95 \cdot pH - 1,71 \cdot \log_{10}(Total\ Soil\ Zn), \quad R^2 = 0,760, p < 0.001, n = 30$$

L'estimation de la teneur en ET dans la solution du sol a été réalisée à partir des paramètres pédologiques de 1999 pour l'essai Ambarès (équation de Römken et Salomon (1998), pour la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain de maïs) et pour l'essai Saint Denis de pile (les deux séries d'équation, pour les végétaux pomme de terre et grain de maïs). Puis les teneurs ont été transformées de façon identique au cas précédent (c'est à dire en logarithme base 10 de la teneur en moles).

Les limites de ces équations ne sont applicables que pour les sols pour lesquels elles ont été établies et ne semblent pas être des lois générales. Elles ne sont pas exhaustives et leur application sur les essais étudiés induira certainement des approximations. D'autre part, les protocoles d'échantillonnages des sols et les techniques d'analyses, ne sont pas rigoureusement identiques à celles que nous avons utilisées, ce qui constitue une source non négligeable d'erreurs.

#### Méthodes pour les régressions linéaires multiples

- Variables indicatrices : La variable « traitement » a 3 niveaux : témoin, boue, compost. Le codage de cette variable catégorielle par des valeurs numériques n'a aucun sens quantitatif ; il ne servira qu'à désigner les différents groupes. Pour traiter ce problème, une variable catégorielle à 3 classes doit être transformée en 2 variables indicatrices permettant de caractériser les classes, comme indiqué ci-dessous :

Traitement	Boue	Compost
0 (témoin)	0	0
1 (boue)	1	0
2 (compost)	0	1

On prend un groupe de référence, ici c'est le traitement témoin qui n'apparaît pas dans le modèle. On compare les groupes au groupe de référence.

- Etapes de l'analyse.

Etape 1 : Sélection des variables envisagées dans le modèle. Des procédures univariées permettent de conserver les variables dépendantes dont la « p-value » est inférieure ou égale à 0,25.

Etape 2 : Simplification du modèle complet sans termes d'interaction. Une stratégie d'élimination descendante pas-à-pas a été effectuée à partir du modèle avec toutes les variables sélectionnées lors de l'étape précédente. Les variables les moins significatives ont été exclues, c'est à dire celles dont  $p < 0,05$ , à condition que la variation des coefficients ne soit pas importante d'un modèle à l'autre. Le meilleur modèle réduit a ainsi été sélectionné.

Etape 3 : Simplification du modèle complet après introduction des termes d'interaction. Les interactions ayant une importance pratique ont été testées.

Si le modèle final comportait une interaction alors le modèle stratifié a été présenté.

Etape 4 : Vérification des hypothèses sous-jacentes au modèle linéaire. Tout comme pour l'analyse de variance, la normalité des résidus, l'homoscédasticité et l'indépendance des résidus ont été vérifiées. Pour cette dernière, bien que l'hypothèse doit être vérifiée sous les conditions expérimentales, un test de Durbin-Watson a tout de même été réalisé.

La normalité de la variable dépendante a été vérifiée, ainsi que la nullité de l'espérance des résidus.

- Significativité : Le niveau statistique de significativité est le suivant :

\* pour  $p < 0,05$  , \*\* pour  $p < 0,01$  et \*\*\* pour  $p < 0,001$

- Logiciel : Les régressions linéaires multiples ont été effectuées à l'aide du logiciel SAS, en utilisant la procédure REG.

## Points finaux pris en compte

L'interprétation des résultats utilise les critères habituels liés au développement des végétaux (nombre de pied de maïs /ha, nombre d'épi, poids des épis, poids des grains frais et sec et rendement en grain /ha) et à leur biomasse, ainsi que la concentration en éléments dans les organes échantillonnés (feuilles, grains, tubercules pelés).

## Méthodes statistiques

Pour comparer l'effet des traitements sur la composition en éléments traces dans les sols et les végétaux, des analyses de variances ont été réalisées, sur les données du dispositif Saint Denis de Pile.

### Analyse de variance

Les analyses de variance permettent de tester si les effets des facteurs « traitement », « azote », « bloc » et « année » sont significatifs, sur l'accumulation en ET dans les sols et les végétaux, au seuil d'un risque d'erreur de 5%. C'est à dire de savoir s'il existe des différences significatives entre les moyennes de la variable quantitative (teneur en ET) pour un facteur ou

bien s'il s'agit d'une dispersion aléatoire. Un facteur fixe est un facteur dont les modalités ne changent pas quand l'expérience considérée est réalisée à plusieurs reprises.

#### Les blocs

Le bloc est considéré comme un effet aléatoire. Ceci permet de prendre en compte la variabilité due au bloc et de généraliser les résultats.

#### L'année :

Les années sont considérées comme un échantillon issu d'une longue suite d'années où seraient prises en compte toutes les conditions climatiques. Il s'agit donc d'un facteur aléatoire. L'effet année représente les sources de variabilité possible dans la période telles que les conditions climatiques, les problèmes de culture, les erreurs analytiques...

#### Le modèle :

Les quatre facteurs constituant le modèle sont :

« Le traitement » composé de  $n_3$  modalités : boue, compost et témoin.

« La dose d'azote » composé de  $n_5$  modalités : 0, 50, 100, 200 et 400 pour les sols et l'ensemble des végétaux, sauf la laitue où les doses sont : 0, 50, 100, 150 et 200.

« Le bloc » composé de  $n_4$  modalités : bloc 1 à bloc 4.

« L'année » composé de  $n_A$  modalités, pour les expériences sur les pommes de terre ( $A=1, \dots, 5$ ) et le sol ( $A=1, \dots, 4$ ).

Les blocs sont des facteurs contrôlés. Ils constituent des répétitions de l'expérience puisqu'ils introduisent des facteurs de variation qui sont soumis au contrôle et éliminés de l'erreur. Dans l'expérience en blocs, répétée plusieurs années de suite, toutes les interactions qui contiennent à la fois blocs, traitements et/ou dose interviennent pour constituer l'erreur expérimentale.

Si du point de vue mathématique il est possible de tester globalement l'effet des blocs, du point de vue pratique cela n'a pas d'intérêt. Les autres termes de l'analyse peuvent être testés séparément.

Pour effectuer correctement un test de comparaison de moyenne, les résidus doivent être distribués normalement, avec une moyenne nulle et une variance constante.

#### Logiciel :

Les analyses de variance ont été effectuées à l'aide du logiciel SAS (version 6.2 sous Unix), en utilisant la procédure GLM, car elle permet de tenir compte des données manquantes et s'adapte aux modèles mixtes.

#### Étapes de l'analyse de variance

**Étape 1 :** Vérification de la validité du modèle retenu : test des interactions et des effets principaux. Il y a interaction entre deux facteurs lorsque les effets d'un facteur ne sont pas les mêmes selon les modalités de l'autre facteur. Quand l'un des facteurs est aléatoire, l'interaction est aléatoire. Lorsqu'il existe une interaction significative entre deux facteurs, les moyennes marginales ne suffisent plus pour décrire l'ensemble des facteurs. Dans ce cas, il convient de stratifier l'analyse, c'est-à-dire de considérer le dispositif expérimental comme la juxtaposition de plusieurs expériences.

**Étape 2 :** Vérification des hypothèses de l'analyse de variance. Les hypothèses à vérifier sont de trois ordres :

- La normalité des résidus : Lorsque l'hypothèse de normalité n'est pas satisfaite (distribution est dissymétrique), une transformation logarithmique des données peut être mise en œuvre ou l'utilisation d'un test non-paramétrique.
- L'homoscédasticité ou constance de la variance. En cas d'hétéroscédasticité, une transformation de la variable à expliquer  $Y$  ( $\ln(Y)$ ,  $1/Y$ , ...) peut permettre de réduire l'hétéroscédasticité.
- L'indépendance des résidus.

**Étape 3 :** Le tableau d'analyse de variance. Après avoir effectué une stratégie descendante à partir du modèle complet afin de trouver le meilleur modèle, on peut interpréter les résultats.

Etape 4 : Test de comparaison de moyennes. Si lors de l'analyse de variance on rejette l'hypothèse d'égalité de l'ensemble des moyennes, alors il est utile de poursuivre l'analyse en recherchant quelles moyennes sont significativement différentes deux à deux et lesquelles ne le sont pas. De nombreux tests et procédures dans la littérature répondent à cette question.

La procédure de Tukey, valable que dans le cas équiréparté, définit des intervalles « studentisés » fournissant des valeurs critiques spécifiques qui sont calculées par le logiciel.

La méthode de Scheffe est la plus conservatrice (intervalles plus grands).

Pour comparer toutes les moyennes dans le cas équiréparté, les méthodes de Tukey et de Scheffe sont utilisées. Dans le cas déséquilibré, la méthode de Bonferroni convient.

La méthode de Tukey détecte davantage les différences quand le nombre de comparaison est très large. Par contre quand on effectue peu de comparaison, la méthode de Bonferroni est plus sensible. Pour comparer les moyennes à celle d'une classe ou traitement témoin, la méthode de Bonferroni est utilisée. La méthode de Scheffe a été utilisée pour comparer toutes les moyennes dans le cas équi-réparté, et celle de Bonferroni dans le cas déséquilibré.

## RESULTATS et DISCUSSION

### Caractéristiques du sol suite à l'apport d'amendements organiques

#### pH

Pour les essais *Louis Fargues* et *Ambarès*, le pH est constant au cours du temps quels que soient les traitements appliqués au sol. Sur la durée de l'expérimentation, les pH sont légèrement acides à neutre : 5,5 à 6,5 pour les parcelles de l'essai Ambarès et 5,5 à 7 pour les parcelles de l'essai Louis Fargue. Dans les deux cas, le pH des parcelles témoin est plus faible (en moyenne 6). Les deux types de boues employées sont des boues non chaulées. La boue Louis Fargue conduit tout de même à augmenter légèrement le pH du sol (en moyenne 7). L'apport de fumier augmente le pH de 0,5 unité pH par rapport au témoin pendant la durée des apports de fumier, ceci pour les deux essais.

Pour l'essai *Saint Denis de Pile*, le pH du sol est compris entre 4,28 et 7,03. Les pH des sols témoins et des sols amendés par la boue ne sont pas significativement différents. Le traitement compost augmente le pH du sol par rapport aux traitements témoin et boue. Mais cette augmentation n'est significative qu'en 1999 pour les apports de plus de 100 unités d'azote. Quelle que soit l'année et le traitement, le pH diminue quand la dose d'azote augmente. L'apport d'azote acidifie le sol, le pH diminue, ce qui peut augmenter la solubilité et la mobilité des ET dans le sol.

Compte tenu de la réglementation en matière d'épandage de boue de station d'épuration en sols agricoles, une boue ne peut être épandue sur des sols dont le pH est inférieur à 6. Actuellement et en considérant seulement le critère pH, une boue peut être épandue sur toutes les parcelles des essais Louis Fargues et Ambarès. Par contre, pour l'essai Saint Denis de Pile, pour les parcelles boues et témoin, une boue ne peut pas être épandue sur les parcelles dont l'apport d'azote est supérieur à 100 unités. Pour les parcelles compost, seules les parcelles de 400 unités d'azote ne peuvent recevoir de boue.

Différentes études montrent soit une augmentation du pH dans le cas de boues chaulées, qui diminue en général quand les apports cessent (Luo et Christie, 1998), soit une diminution du pH après apport de boue d'une unité pH (Kelling et al., 1979). Ceci dépend donc fortement de la boue utilisée.

#### Teneurs en éléments traces dans l'horizon de surface

##### *Les essais Ambarès et Louis Fargues*

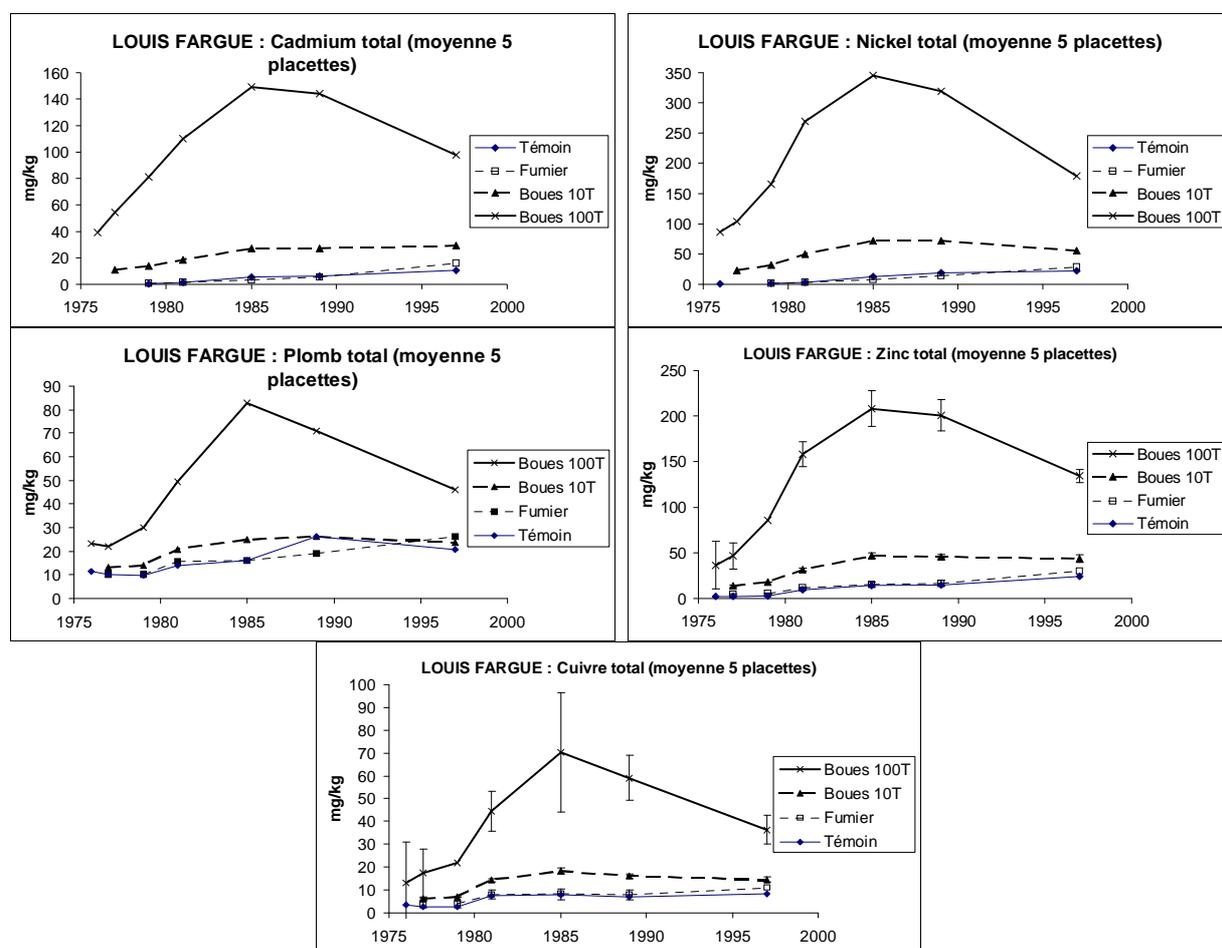
Pour ces deux essais, les teneurs en Zn, Mn, Ni, Cu, Cd et Pb dans les parcelles amendées par le fumier sont identiques à celles des parcelles témoins. Le fumier apporte des quantités négligeables d'ET. Les teneurs en métaux dans ces parcelles augmentent pourtant depuis le début de l'expérience. Pour l'essai Louis Fargue, cette augmentation est très nette après l'arrêt des apports. Il semble donc que l'on ait une contamination en métaux sur ces parcelles, provenant vraisemblablement des parcelles amendées par des boues. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Pour les parcelles amendées par des boues, nous avons d'une part le cas d'un arrêt ancien des apports (Louis Fargue, 1981), et d'autre part, un arrêt récent (Ambarès, 1992 et 1993).

Pour l'essai **Louis Fargue** (figure 1), les teneurs en Cd, Ni, Cu, Zn et Pb augmentent très rapidement entre le premier (1976) et le dernier apport (1981) de boue B100, notamment pour

Cd et Ni, dont les fortes teneurs sont caractéristiques de la boue Louis Fargues. Entre 1981 et 1985, les teneurs en métaux dans les horizons de surface de ces parcelles augmentent. On constate une diminution à partir de 1989, qui se poursuit significativement en 1997. Par contre, pour les parcelles amendées par la boue B10, les teneurs en métaux augmentent légèrement jusqu'en 1985, puis restent constantes jusqu'en 1997.

Les teneurs en As sont très variables d'une parcelle à l'autre et cela pour un même traitement. Il n'y a pas d'augmentation significative des teneurs en As en fonction des amendements (de 2,0 à 3,0 mg/kg MS). Les méthodes d'analyses employées pour analyser Se ne sont pas assez sensibles. Une analyse en ICP-MS serait nécessaire. Les teneurs en Hg dans les sols témoin et fumier ne sont pas significativement différents (en moyenne 0,047 mg/kg). L'apport de boue augmente significativement la teneur en Hg (0,086 mg/kg pour la boue B10 et 0,243 mg/kg pour la boue B100). Les teneurs en Hg dans tous les sols sont inférieures à la valeur fixée par l'arrêté du 8 janvier 1998.

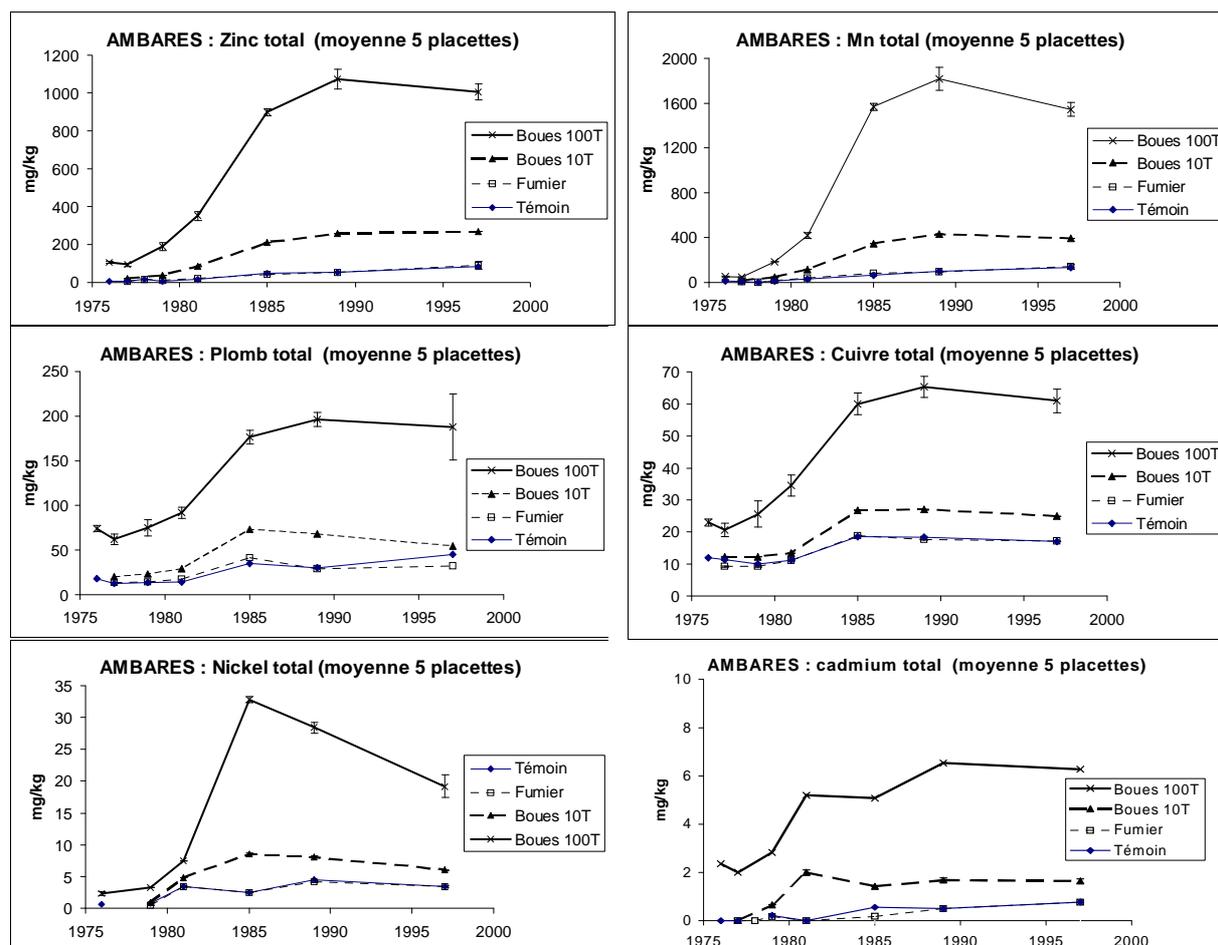


**Figure 1** : Essai Louis Fargue : concentration moyenne en cadmium, nickel, plomb, zinc et cuivre (mg/kg sol MS) en surface dans les 5 parcelles pour les traitements témoin, fumier, boue B10 et boue B100 en fonction du temps.

Pour l'essai Ambarès (figure 2), les apports de B10 et B100 augmentent légèrement les teneurs en Zn, Mn, Ni, Cu, Cd et Pb entre 1976 et 1980. Puis ces teneurs augmentent considérablement jusqu'en 1985, pour n'augmenter ensuite que légèrement en 1989, avant de diminuer non significativement en 1997 (notamment pour les parcelles B100). Ceci s'explique par des quantités très importantes de métaux dans la boue en 1982. Dans le cas de Ni, on note une diminution très importante de la teneur en 1985 et 1997, pouvant être

expliquée par une faible concentration en Ni dans les boues. Pour cet essai, les concentrations de Mn et Zn sont très importantes, ces éléments étant présents en fortes concentrations dans la boue Ambarès.

Les méthodes d'analyses employées pour analyser Se sur les parcelles témoin, fumier et boue B10, et Hg ne sont pas assez sensibles. Une analyse en ICP-MS serait nécessaire. L'apport de boues B100 augmente significativement les teneurs en Se dans les sols (en moyenne 15,5 mg/kg). Les teneurs en As sont très variables d'une parcelles à l'autre, quel que soit le traitement (de 0,6 mg/kg à 8 mg/kg).



**Figure 2** : Essai Ambarès : concentration moyenne en zinc, manganèse, plomb, cuivre et nickel (mg/kg sol MS) en surface dans les 5 parcelles pour les traitements témoin, fumier, boue B10 et boue B100 en fonction du temps.

**En résumé**, on constate pour l'essai Louis Fargue, une augmentation des teneurs en ET dans les parcelles 4 ans après le dernier apport de boue B100, puis une diminution. Celle-ci est plus importante 16 ans après l'arrêt des apports de boue B100, qu'après l'arrêt des apports de boue B10. Pour l'essai Ambarès, on ne note pas d'augmentation de la teneur en métal après l'arrêt des apports de boue. Quatre ans après ceux-ci, les teneurs en ET diminuent légèrement. Pour confirmer cela, il serait nécessaire d'effectuer une analyse de sol après 1993.

Le sol et le climat étant identiques pour les deux essais, cette différence de comportement peut s'expliquer par la nature de la boue et par le protocole d'analyse du sol :

- La boue Louis Fargue, de part son procédé de fabrication, se présente après séchage sur le terrain sous forme d'agrégats de diverses dimensions, solides et délitables avec le temps. La dégradation biologique et physique de la boue se fera donc progressivement, d'où une incorporation des ET dans le sol également progressive. Par contre, la boue Ambarès a des teneurs plus importantes en eau. La dégradation biologique et physique de la boue se fera plus rapidement, d'où une incorporation des métaux dans le sol rapide. La nature de la boue est donc un point très important.

On peut également se poser la question du choix de la date de prélèvement de l'échantillon de sol pour une analyse minérale (combien de temps après l'apport de l'amendement ?). Mais même une durée de quelques mois après l'apport n'est pas suffisante pour que l'incorporation soit complète.

- L'analyse chimique du sol a été réalisée sur la terre fine (<4 mm). Or il est possible que des particules de boues de taille supérieure à 4 mm échappent à l'analyse l'année n. Par contre, la désagrégation de ces particules se poursuivant dans les sols, elles seront présentes en compte les années suivantes dès que leur taille deviendra inférieure à 4 mm. Cela peut donc expliquer que, dans le cas d'une boue se désagrégant difficilement, les analyses montrent une augmentation des teneurs en métaux dans les sols alors que les apports de métaux ont cessé.

### *L'essai Saint Denis de Pile*

L'évolution des teneurs en ET dans l'horizon de surface des sols de cet essai, au cours des apports de boue et de compost, est étudiée en fonction du temps et des doses croissantes d'azote.

**Tableau 1 : teneur moyenne en Mn en fonction du traitement, de l'année et de la dose d'azote (en mg/kg MS)**

	Boue				Compost				Témoin			
	1981	1987	1991	1999	1981	1987	1991	1999	1981	1987	1991	1999
<b>Dose 0</b>	183,7	175,2	151,4	183,3	65,5	63,9	39,7	57,7	51,5	63,1	41,8	49,5
<b>50</b>	204,2	178,4	171,7	189,1	67,6	89,9	62,1	74,4	50,9	58,1	40,4	50,5
<b>100</b>	193,7	176,8	168,2	175,5	61,4	60,8	39,3	51,5	55,6	69,1	46,1	60,9
<b>200</b>	214,4	211,9	192,9	189,5	64,6	78,7	62,7	82,5	44,7	66,2	45,7	55,1
<b>400</b>	189,3	142,5	105,7	126,8	67,8	75,8	48,2	70,3	42,4	46,6	20,2	27,6

**Tableau 2 : Teneur moyenne en Zn en fonction du traitement, de l'année et de la dose d'azote (en mg/kg MS)**

	Boue				Compost				Témoin			
	1981	1987	1991	1999	1981	1987	1991	1999	1981	1987	1991	1999
<b>Dose 0</b>	91,5	89,5	98,9	114,3	33,8	30,3	35,3	45,4	10,3	20,5	28,1	24,8
<b>50</b>	101,1	90,6	110,9	112,3	36,4	47,3	48,5	51,8	11,9	19,0	26,6	28,2
<b>100</b>	96,8	91,9	108,3	100,9	30,7	29,2	41,1	38,7	14,6	24,7	28,6	31,9
<b>200</b>	104,4	106,3	115,5	97,4	34,3	39,8	53,2	55,7	12,7	24,3	26,8	26,5
<b>400</b>	90,9	67,8	73,4	70,7	36,7	37,6	45,1	43,7	10,1	14,2	13,9	14,4

Les teneurs moyennes en Mn dans le sol sont comprises entre 16,34 et 264,05 mg/kg MS. Les teneurs en Zn dans le sol sont comprises entre 6,46 et 131,98 mg/kg MS.

Pour toutes les années, quelle que soit la dose d'azote, l'apport de boue augmente la teneur en Mn et en Zn dans le sol par rapport aux sols témoin et aux sols amendés par le compost ( $p < 0,0001$ ). L'augmentation de ces éléments dans les sols s'explique par le fait que cette boue a des teneurs importantes en Mn et Zn.

L'apport de compost n'augmente pas significativement la teneur en Mn par rapport au traitement témoin. Par contre, le même amendement augmente non significativement la teneur en Zn dans le sol par rapport au témoin.

Quelle que soit la dose d'azote, les teneurs en Mn et Zn dans le sol témoin et compost ne sont pas significativement différentes selon les années.

Pour la boue, l'apport de 400 unités d'azote diminue la teneur en Mn et en Zn dans le sol, ceci est significativement en 1991 et 1999. Ce résultat peut s'expliquer, car l'apport de 400 unités d'azote acidifie le sol, le Mn et le Zn sont alors plus mobiles et peuvent migrer dans les horizons plus profonds. Les teneurs en Mn et Zn dans les 20 premiers centimètres diminue par rapport aux autres parcelles.

Les teneurs en Zn dans les sols des parcelles étudiées sont proches de celles trouvées communément dans les sols français, qui sont comprises entre 10 et 100 mg/kg. Ces teneurs sont inférieures à la valeur limite de la teneur en Zn dans le sol (300 mg/kg MS) pour épandre des boues (arrêté d'application du 8 janvier 1998) (Baize, 1997). Cependant les valeurs des parcelles ayant reçu des boues dépassent le seuil de 60 mg/kg MS, fixée par le projet européen (Thevenet G., 2001) en matière d'épandages de boues.

Pour le Cd, seules les données de 1981 et 1991 sont disponible. En 1981, les teneurs en Cd dans le sol sont comprises entre 0,07 et 3,27 mg/kg MS. En 1991, ces teneurs sont comprises entre 0,08 et 2,46 mg/kg MS.

La concentration limite en Cd dans les sols à ne pas dépasser pour épandre des boues, fixée par l'arrêté du 8 janvier 1998, est de 2 mg/kg MS. Trois parcelles ont des valeurs qui dépassent cette limite. Il s'agit de parcelles ayant reçu des boues et de fortes doses d'azote.

De plus, les concentrations dans les parcelles ayant reçu des boues dépassent toutes le seuil de 0,5 mg/kg MS fixée par le projet européen (Terce M., 2001).

**Tableau 3 : teneur moyenne en Cu en fonction du traitement, de l'année et de la dose d'azote (en mg/kg MS)**

	Boue				Compost				Témoin				
	1981	1987	1991	1999	1981	1987	1991	1999	1981	1987	1991	1999	
<b>Dose</b>	<b>0</b>	22,9	15,8	13,8	22,6	18,6	13,8	12,1	20,9	15,5	11,4	8,7	15,2
	<b>50</b>	24,1	17,4	14,3	23,2	19,5	15,7	13,4	22,9	16,7	11,1	8,9	17,1
	<b>100</b>	22,7	17,6	15,1	22,5	18,5	9,7	12,4	21,9	18,1	12,4	8,8	16,9
	<b>200</b>	21,7	16,5	16,8	24,5	18,3	13,9	13,7	23,5	17,7	12,6	8,7	15,8
	<b>400</b>	21,4	14,5	14,7	23,0	17,7	14,5	12,2	22,9	15,1	11,2	8,	16,4

En 1981, 1991 et 1999, les teneurs en Cu dans les sols amendés sont supérieurs à ceux des sols témoin, mais cette augmentation n'est pas significative. En 1987, les teneurs en Cu dans les sols ne sont pas significativement différentes. Les teneurs en Cu dans les amendements et dans les sols sont faibles, d'où l'absence ou la faible différence entre les traitements.

Pour toutes les années et tous les traitements, les diverses doses d'azote n'entraînent pas de différence significative de la teneur en Cu dans le sol.

Les teneurs en Cu dans le sol sont supérieures à celles trouvées communément dans les sols français, qui sont comprises entre 2 et 10 mg/kg. Ces teneurs sont inférieures à la valeur limite de la teneur en Cu dans le sol (100 mg/kg MS), pour épandre des boues (arrêté du 8 janvier 1998) (Terce M., 2001). Cependant les valeurs moyennes des parcelles ayant reçu des boues en 1981 et 1999 et celles ayant reçu du compost en 1999 dépassent le seuil de 20 mg/kg MS fixée par le futur projet européen (Terce M., 2001).

**Tableau 4 : Teneur moyenne en Fe en fonction du traitement et de l'année (en mg/kg MS)**

		Boue	Compost	Témoin
Année	1981	2288	1913	1601
	1987	2260	1905	1674
	1999	2300	1712	1621

Les teneurs en Fe dans le sol sont comprises entre 1020 et 2989 mg/kg MS, avec une moyenne de 1919 mg/kg MS.

Quelle que soit l'année, la boue augmente significativement la teneur en Fe dans le sol par rapport aux sols amendés par le compost et aux sols témoins. Le compost augmente significativement la teneur en Fe dans le sol par rapport à un sol témoin, sauf en 1999 où les teneurs ne sont pas significativement différentes. Il n'y a pas d'effet azote sur l'accumulation du Fe dans les différents sols.

Les teneurs en Fe des parcelles boues ou témoin ne sont pas significativement différentes en fonction de l'année. Dans les parcelles composts, les teneurs en Fe dans les sols en 1981 et 1987 sont significativement supérieures à celles de 1999. La teneur diminue donc au cours du temps.

**Tableau 5 : Teneur moyenne en Pb en fonction du traitement (en mg/kg MS)**

Traitement	Teneur moyenne en Pb
Boue	32,7
Compost	31,7
Témoin	20,3

Les teneurs en Pb dans le sol sont comprises entre 16,52 et 44,70 mg/kg MS, avec une moyenne de 28,21, un écart-type de 6,74 et une médiane de 29,12 mg/kg MS.

Pour les traitements boue et compost, les teneurs en Pb dans le sol sont significativement supérieures à celles du sol témoin. La contribution du Pb atmosphérique étant la même pour toutes les parcelles, la boue et le compost apportent donc du Pb.

Les teneurs du Pb dans le sol sont conformes à celles trouvées communément dans les sols français qui sont comprises entre 9 et 50 mg/kg, et inférieures à la valeur limite de la teneur en Pb dans le sol (100 mg/kg MS), pour épandre des boues (Baize, 1997). De plus, elles sont inférieures à la teneur fixée par le projet européen qui est de 70mg/kg MS pour un sol dont le pH est compris entre 5 et 7 (Thevenet G., 2001).

**Résumé** : Le pH est plus élevé dans les parcelles ayant reçu du compost que dans les autres parcelles ; il diminue lorsque la dose d'azote augmente. Les amendements augmentent la CEC, la teneur en M.O. et le rapport C/N (résultats non montrés).

Les teneurs en Zn, Mn et Fe sont plus importantes dans les sols amendés par des boues que dans les parcelles témoin. Cette augmentation s'explique par l'importance des teneurs en Mn et en Zn dans la boue.

L'effet du facteur « dose d'azote » est faible. Il est significatif pour le Zn et le Mn où les fortes doses d'azote diminuent la teneur en ET dans le sol. L'apport de fortes quantités d'azote acidifie le sol, le Mn et le Zn sont alors plus mobiles et peuvent migrer vers les horizons plus profonds.

Les teneurs en ET dans les sols ne dépassent pas les valeurs réglementaires fixées par l'arrêté d'application du 8 janvier 1998 sauf dans le cas du Cd pour trois parcelles amendées par des boues (la teneur maximale dépassant de 40% la valeur limite).

### Teneurs en éléments traces dans l'horizon profond (figure 3)

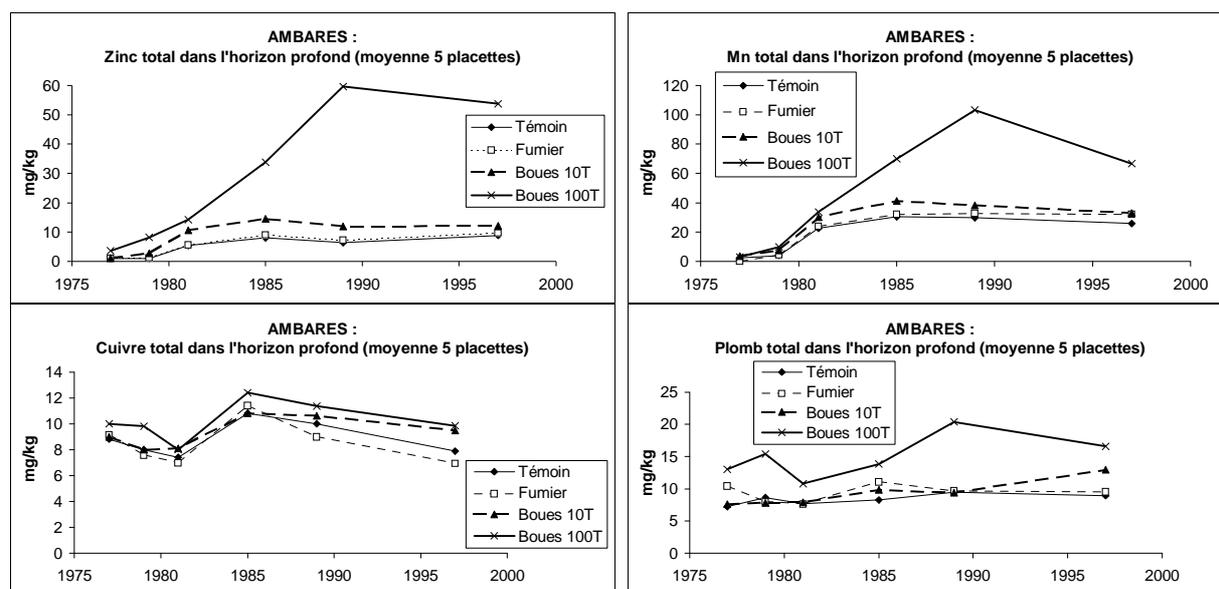
Afin de tester une éventuelle migration des métaux, les teneurs dans les horizons profonds (40-60 cm) ont été analysées. Le travail du sol n'affectant que les 20 à 30 premiers centimètres du sol, un enrichissement de cet horizon ne pourra être attribué qu'à un transfert, soluble ou particulaire (colloïdes), via la solution du sol.

#### *Ambarès*

Pour les traitements B10, fumier et témoin, les teneurs en Zn et Mn augmentent de 1976 à 1985, puis sont constantes après cette date. Il semble qu'il y ait une migration verticale de Zn et Mn dans toutes les parcelles en début d'expérience mais que cette migration s'estompe au cours du temps ou que les apports des horizons supérieurs soient compensés par des départs vers les horizons plus profonds. Ceci pourra être testé en étudiant le long du profil de sol la migration des ET, les colloïdes, par la collecte des eaux gravitaires (dipositif de lysimètre à plaque).

Pour le traitement B100, les teneurs en Zn et Mn augmentent très rapidement de 1976 à 1989, c'est à dire tant que l'on apporte de la boue. Il y a donc migration verticale de ces éléments. En 1997, ces teneurs diminuent notamment pour le Mn.

Les teneurs en Pb et Cu varient peu en fonction du temps, on note seulement une augmentation de la teneur en Pb en 1989 pour le traitement B100.

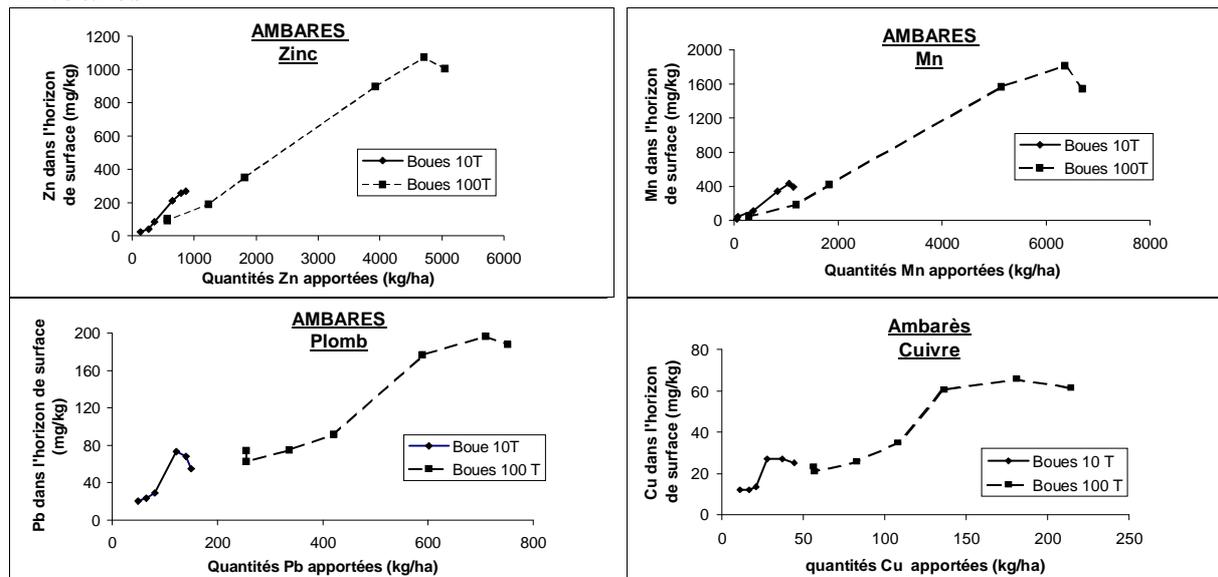


**Figure 3** : Essai Ambarès : concentration moyenne en zinc, manganèse, cuivre et plomb (mg/kg sol MS) dans l'horizon profond des 5 parcelles pour les traitements témoin, fumier, boue B10 et boue B100 en fonction du temps.

### Teneurs en éléments traces dans l'horizon de surface en fonction de la quantité de métaux apportée par les boues (figures 4 et 5)

Les graphes représentent les teneurs en métal dans l'horizon de surface en fonction des quantités de métal apportées par la boue. La teneur en métal dans le sol est donc apportée soit par un apport annuel faible (B10), soit par un apport massif tous les deux ans (B100).

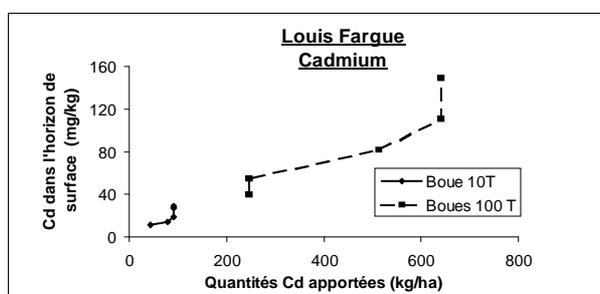
## Ambarès



**Figure 4** : Essai Ambarès : teneurs en zinc, manganèse, plomb et cuivre (mg/kg sol MS) dans l'horizon de surface en fonction de la quantité de zinc apportées (kg Zn/ha) par les boues B10 et B100.

Pour les apports de boues B10 et B100, la teneur en Zn ou Mn est linéairement croissante avec la quantité de métal apportée par la boue. Par contre, les deux droites ne sont pas parallèles. Pour une même quantité de métal apporté dans le sol par la boue, il y a un accroissement plus important en métal dans l'horizon de surface après plusieurs petits apports de boue (B10), qu'après un ou deux apports massifs de boue (B100). La boue étant la même, le climat et le sol étant identique, la dose d'apport est donc importante sur la dégradation biologique et physique de la boue et donc son incorporation au sol et l'éventuelle lixiviation des métaux associés. Le sol ne semble pas avoir la même capacité à retenir les ET après un apport faible ou massif de boue, l'apport massif entraînant une migration proportionnellement plus importante. Ceci peut influencer les réactions physico-chimiques dans le sol, la lixiviation des ET dans le profil, la toxicité métallique sur la microfaune ou la microflore. En ce qui concerne Pb, Cu et Ni, les courbes sont croissantes sans être aussi linéaires, et toujours non parallèles.

## Louis Fargue

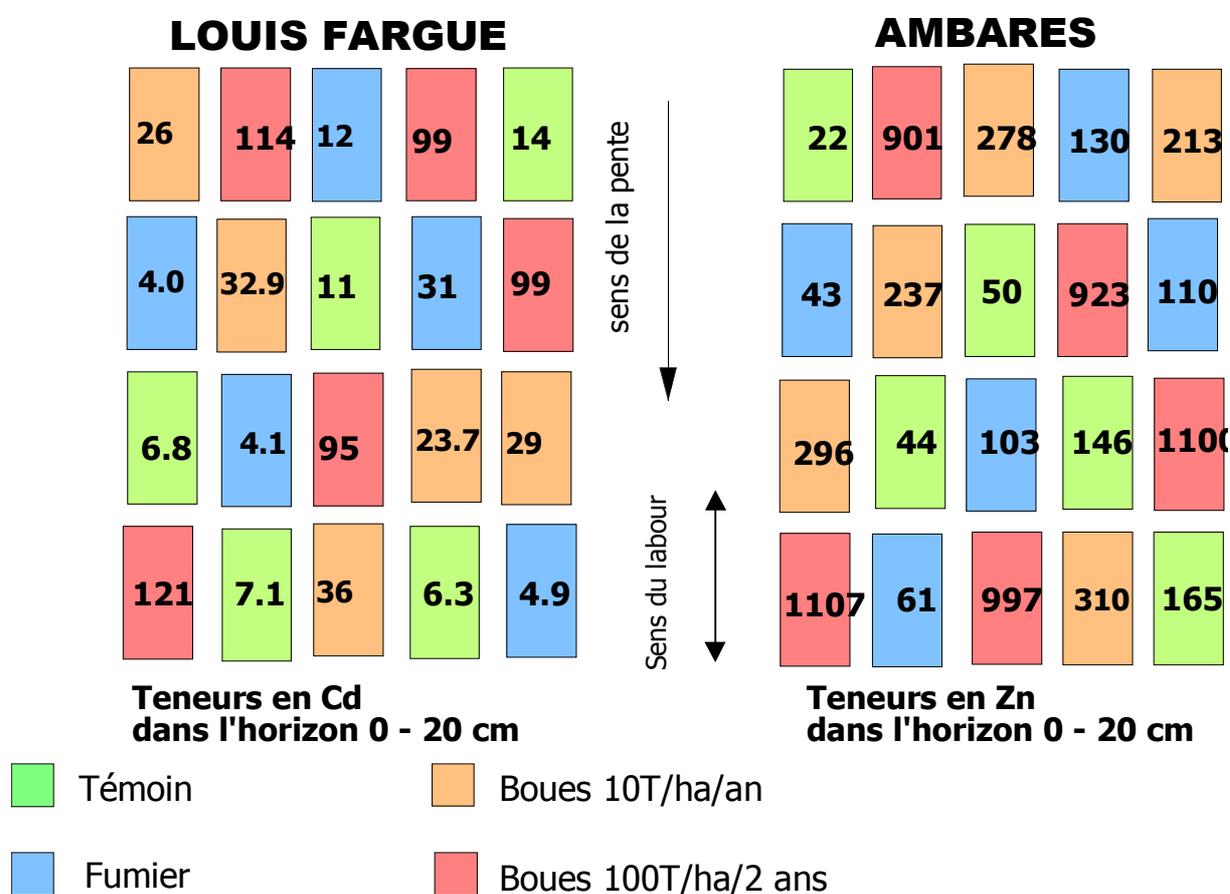


**Figure 5** : Essai Louis Fargue : teneur en cadmium (mg Cd/kg sol MS) dans l'horizon de surface en fonction de la quantité de cadmium apportée (kg Cd/ha) par les boues B10 et B100.

Pour cet essai, il y a eu peu d'apport de boue, donc peu de résultats. Dans le cas de Cd, il y a de plus un écart important entre les quantités de métal apportées par les boues, on peut donc difficilement comparer les deux courbes.

### Contamination des parcelles témoins

Les parcelles témoins se sont enrichies en ET au cours du temps, d'abord en surface puis en profondeur. Cet enrichissement est trop important pour être attribué aux seules retombées atmosphériques. Par contre, un transfert particulaire en surface est évident. Il est à rappeler que les essais se situent sur une parcelle légèrement en pente (2% de pente). Les particules de boues hydrophobes, encore visibles sur les placettes B100 de Louis Fargue migrent lors des forts orages sur les parcelles en contre-bas. Lors de ces épisodes pluvieux une migration particulaire est également observée. La figure 6 présente le plan des parcelles de ces différents essais avec indiquées les teneurs mesurées en surface pour les métaux majoritaires, à savoir le



Zn sur Ambarès et le Cd sur Louis Fargue. Il apparaît ainsi clairement que les témoins les plus contaminés se situent à proximité immédiate d'une parcelle B100. Mais la contamination semble se faire soit dans le sens de la pente et dans ce cas la simple érosion de surface peut être invoquée pour expliquer cette contamination, soit à contre-pente. Dans ce dernier cas, il est probable que la contamination intervient lors du labour, qui se fait toujours dans le même sens mais soit en descendant soit en remontant la pente.

**Figure 6 :** Plan des parcelles des deux essais, récapitulant les teneurs en surface (horizon 0-20 cm) mesurées en 1997.

## Accumulation des éléments traces dans les végétaux

### Culture de maïs (données, tableaux et graphes, présentées dans le rapport 1)

#### *Ambarès*

Depuis la mise en place de l'essai Ambarès, le rendement en grain sec de maïs a légèrement diminué quels que soient les traitements appliqués au sol. Mais les résultats ont une importante variabilité annuelle depuis 1975. Cette variabilité peut résulter des pratiques culturales effectuées à des dates légèrement différentes, des conditions climatiques variables (jouant sur l'alimentation en eau, l'enracinement, ...), de la diminution du stock de matière organique, de la concurrence avec les adventices, des insectes ravageurs, ...

Dans les parcelles amendées par des boues, la quantité de  $P_2O_5$  accumulée dans le maïs a diminué par rapport aux traitements témoin et fumier. Pour chaque traitement, les pourcentages d'azote dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain sont constants au cours du temps; ils sont respectivement de 4 à 5 %, de 3,5 à 4,5 % et de 1,5 à 2 %. Pour la feuille de l'épi et le grain, le traitement B100 augmente la teneur en azote dans ces organes par rapport aux autres traitements.

*Manganèse* : Les teneurs en Mn dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain diminuent au cours du temps pour les traitements témoin (200 à 4 mg/kg pour les feuilles et de 10 à 4 mg/kg pour le grain), fumier (130 à 4 mg/kg pour les feuilles et de 9 à 6 mg/kg pour le grain) et boue B10 (115 à 4 mg/kg pour les feuilles et de 10 à 4 mg/kg pour le grain). Pour les parcelles boues B100, les teneurs en Mn dans le maïs sont très variables d'une année sur l'autre (360 à 43 mg/kg pour les feuilles et de 9 à 4 mg/kg pour le grain). Les boues B100 sont introduites dans la parcelle tous les deux ans. L'année de l'apport, la teneur en Mn dans le maïs est équivalente aux maïs cultivés sur les autres parcelles traités. Par contre, l'année qui suit l'apport et de 1975 à 1993, la teneur en Mn est significativement supérieure (jusqu'à 7 fois). Ceci s'explique par le changement de spéciation de Mn dans les boues et dans le sol. Des études en EXAFS montrent que la boue Ambarès contient un manganate qui peut être de la todorokite, de la chacolphanite ou de la birnessite hexagonale associée éventuellement à de la birnessite monoclinique (Hargé, 1997). L'année qui suit l'apport de boue, celle-ci se décompose en partie et libère du manganèse  $Mn^{2+}$  dans le sol, qui sera absorbé par le maïs. Dans le sol de Couhins, le Mn est également sous forme de manganate(s).

*Zinc* : Les teneurs en Zn dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain sont constantes pour les parcelles témoin et fumier. Elles augmentent légèrement de 1975 à 1988 dans les maïs cultivés sur les parcelles boues B10 (de 71 à 330 mg/kg de MS), puis diminuent jusqu'en 1994 (121 mg/kg de MS). Pour les parcelles boues B100, les teneurs en Zn dans le maïs sont significativement supérieures aux teneurs des autres traitements; elles augmentent jusqu'en 1990 (de 131 à 910 mg/kg de MS dans la 6<sup>ème</sup> feuille, de 155 à 507 mg/kg de MS dans la feuille de l'épi et de 25 à 59 mg/kg de MS dans le grain). Les teneurs en Zn dans le grain sont supérieures aux valeurs observées dans la littérature.

La spéciation de Zn dans la boue et dans le sol a été étudiée en EXAFS par Hargé (1997). Dans la boue, 30% du Zn est sous forme oxydée et 70 % sous forme de sphalérite ( $ZnS$ ). La forme oxydée correspondrait à des complexes métallo-humiques. La sphalérite est oxydée dans le sol, libérant Zn qui se fixe en partie sur des oxydes de manganèse lamellaire de structure locale proche de la chalcophanite, dans laquelle le zinc est localisé au-dessus et au-dessous de lacunes présentes dans le feuillet octaédrique. Ce phyllomanganate provient

vraisemblablement de la transformation du manganate apporté par la boue. La boue contient donc des éléments traces et donne naissance à une phase solide capable de les piéger en milieu oxydant, et ainsi d'éviter une exposition élevée en zinc chez le maïs.

*Cuivre* : Pour les trois parties végétales analysées, il y a une variabilité annuelle importante. Les teneurs en Cu dans la 6<sup>ème</sup> feuille et la feuille de l'épi sont identiques au cours du temps (11 à 20 mg Cu/kg de MS) pour les traitements témoin, fumier et boue B10. L'apport de boue B100 augmente la teneur en Cu dans ces organes, et également avec le temps (de 15 à 30 mg Cu/MS). Dans le grain, les quantités de Cu sont faibles (de 0,5 à 2 mg Cu/MS) et elles sont identiques entre les quatre traitements.

*Fer* : Pour chaque partie végétale analysée, les teneurs en fer sont identiques entre les quatre traitements et elles restent constantes au cours du temps. Celles-ci sont comprises entre 81 et 187 mg Fe/MS pour la 6<sup>ème</sup> feuille, 87 et 191 mg Fe/MS pour la feuille de l'épi, et 15,8 à 37,8 mg Fe/MS pour le grain.

Les concentrations en Cd, Cr, Ni et Pb sont très faibles dans le maïs et notamment dans le grain. Jusqu'en 1985, les dosages étaient effectués en spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme (d'où des concentrations égales à 0,5 mg/kg de MS, limite de détection). Après 1985, les dosages ont été réalisés en spectrophotométrie d'absorption atomique équipée d'un système d'atomisation par électrothermie, d'un système de correction de fond non spécifique à lampe deutérium et fonctionnant en double faisceau. Cet appareillage, plus sensible, a permis de doser des concentrations plus faibles que 0,5 mg/kg de MS.

*Cadmium* : De 1985 à 1996, les teneurs en Cd dans la 6<sup>ème</sup> feuille sont en moyenne de 1 mg/kg de MS pour les parcelles témoin, fumier et boue B10, et en moyenne le double pour les parcelles boue B100. Pour la feuille de l'épi, la teneur en Cd diminue de 0,9 à 0,3 mg/kg de MS pour les parcelles témoin, fumier et boue B10; elle varie de 0,5 à 2,62 mg/kg de MS pour les sols amendés par la boue B100. Dans le grain, les concentrations en Cd sont très faibles et identiques pour les quatre traitements (0,5 mg/kg de MS de 1975 à 1985 (seuil de détection) et en moyenne de 0,045 mg/kg de MS jusqu'en 1996).

Le conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPPF) recommande une teneur de 0,1 mg/kg matière fraîche dans les céréales à ne pas dépasser, soit 0,125 mg/kg matière sèche de grain de maïs. Les teneurs mesurées en Cd dans les grains de maïs, toutes parcelles confondues, ne dépassent pas cette valeur recommandée.

*Chrome* : Les teneurs en Cr dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain sont très faibles et identiques pour les quatre traitements (de 0,26 à 1,44 mg/kg de MS dans la 6<sup>ème</sup> feuille, de 0,15 à 0,5 mg/kg de MS dans la feuille de l'épi et de 0,01 à 0,12 mg/kg de MS dans le grain).

*Nickel* : Les concentrations en Ni dans le maïs sont identiques entre les différents traitements et elles diminuent au cours du temps (de 15 à 2 à 0,3 mg/kg de MS selon les traitements pour la 6<sup>ème</sup> feuille, de 4,2 à 0,2 mg/kg MS pour la feuille de l'épi, de 0,5 à 0,07 mg/kg MS pour le grain).

*Plomb* : Les apports de boue et de fumier ne modifient pas la concentration en Pb dans le maïs par rapport à une fertilisation minérale. Les teneurs en Pb diminuent au cours du temps dans la 6<sup>ème</sup> feuille et la feuille de l'épi, de 10 à 1 mg/kg de MS et dans le grain la concentration en Pb est inférieure à 1 mg/kg de MS. La diminution des dépôts atmosphériques

contenant du Pb ces dernières années peut être à l'origine de la décroissance du Pb dans le maïs. Les teneurs en Pb dans les grains sont inférieures à la valeur recommandée par le CSHPF.

*Arsenic, Sélénium et Mercure dans les grains de maïs en 1996* : Quel que soit le traitement appliqué au sol, l'analyse n'indique pas la présence de As dans le grain (compte tenu de la limite de détection de l'appareil). Les concentrations en Se dans les grains sont comprises entre 3,7 et 4,4 µg/g MS, tous traitements confondus. Il n'y a pas de différences significatives entre les traitements.

**Résumé** : Depuis l'arrêt des épandages de fumier et de boue, le rendement a légèrement augmenté de 1993 à 1996. Les concentrations en Mn et Zn dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain ont diminué depuis l'arrêt des apports de boues. Les concentrations en Mn dans le maïs cultivé sur les parcelles B10 et B100 sont à partir de 1994 similaires à celles recueillies sur les parcelles témoin. En ce qui concerne les concentrations en Zn dans le maïs, à partir de 1993 les résultats des parcelles B10 sont identiques avec ceux obtenus pour une fertilisation minérale. Par contre, sur les parcelles B100, les concentrations en Zn dans le maïs ont diminué mais sont encore supérieures à celles recueillies dans le cas d'une fertilisation minérale. Pour Cu, on note une diminution de la concentration de ce métal seulement dans la 6<sup>ème</sup> feuille du maïs, sans pour cela revenir aux concentrations obtenues après une fertilisation minérale. Pour Cd, Cr, Ni et Pb, il n'existe pas ou très peu de variation de la concentration de ces ET dans le maïs entre les sols amendés ou non avec des apports organiques. Ces résultats devront être confirmés en 1998, après la culture du maïs.

### *Louis Fargue*

Depuis le début de l'essai, le rendement en grain sec a diminué quels que soient les traitements appliqués au sol. L'ajout massif de boue (traitement B100) dans les sols de 1976 à 1980 est à l'origine des effets dépressifs enregistrés sur la récolte de 1980, avec une chute de près de 50 % des rendements. Bien que fortement atténué par la suite en raison de l'interruption de l'apport de boues, cet effet négatif, qui a été attribué principalement à l'effet phytotoxique de Ni contenu dans les boues, continue à se manifester.

De 1976 à 1989, l'apport de boues (B10 et B100) a diminué le pourcentage de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le maïs par rapport aux traitements témoin et fumier. Pour chaque partie végétale analysée, le pourcentage d'azote est identique entre chaque traitement.

L'apport de boue Louis Fargue dans les parcelles a augmenté essentiellement la teneur en Cd et en Ni dans le sol (tableau 10). Les quantités de Cd et Ni incorporées au sol par l'épandage massif de boue (traitement B100) sont exceptionnellement élevées.

*Cadmium* : La concentration en Cd dans le végétal augmente légèrement avec le temps sur les parcelles témoin et celles amendées par du fumier. Cette augmentation est probablement due en partie à un entraînement particulière du Cd provenant des parcelles amendées par les boues sur tout le dispositif, dû lui-même à l'érosion ou au déplacement de terre lors des travaux culturaux. Une autre explication est l'apport, pendant la fertilisation, de phosphates contenant du Cd. Mais les engrais n'ont pas été analysés. Les concentrations en Cd sont identiques, de 1976 à 1996, entre les traitements témoin et fumier : dans la 6<sup>ème</sup> feuille de 1 à 60 mg/kg MS ; dans la feuille de l'épi de 1 à 16 mg/kg MS; dans le grain, la

concentration en Cd reste constante au cours du temps (0,2 mg/kg MS), excepté en 1995 (0,7 mg/kg MS).

L'apport de boue augmente la concentration en Cd dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain par rapport à une fertilisation minérale. Ces concentrations sont plus importantes après un apport massif de boue (B100). Pour le traitement B100, la concentration en Cd dans la 6<sup>ème</sup> feuille augmente de 48 à 368 mg/kg MS entre 1976 à 1981, puis reste constante (en moyenne 70 mg/kg MS) de 1982 à 1996; dans la feuille de l'épi, la concentration en Cd augmente de 16 à 28 mg/kg MS, avec un pic à 53 mg/kg MS en 1981, et dans le grain la concentration varie de 0,3 à 0,8 mg/kg MS.

Le grain de maïs est un organe qui accumule très peu de Cd contrairement aux autres organes, même avec de fortes teneurs en Cd dans le sol (jusqu'à 120 mg/kg sol MS). Par contre, sur toutes les parcelles, la concentration en Cd dans le grain est supérieur à la valeur recommandées par le CSHPF (0,125 mg/kg MS).

*Nickel* : Par rapport à une fertilisation minérale, l'apport de fumier dans le sol n'augmente pas la teneur en Ni dans le maïs. De 1976 à 1996, ces concentrations sont constantes dans la 6<sup>ème</sup> feuille et le grain (en moyenne 1 mg/kg MS) et elles diminuent légèrement dans la feuille de l'épi (de 2 à 0,5 mg/kg MS). A l'inverse, l'apport de boue augmente la teneur en Ni dans le maïs. Dans la 6<sup>ème</sup> feuille, les concentrations en Ni sont constantes pour les traitements B10 (en moyenne 3 mg/kg MS) et B100 (en moyenne 9 mg/kg MS). En 1980, une augmentation importante du Ni dans la 6<sup>ème</sup> feuille (17,2 mg/kg MS) sur les parcelles B100 a provoqué une phytotoxicité chez le maïs conduisant à une diminution de 50 % du rendement. Entre 1980 et 1996, la concentration en Ni dans la feuille de l'épi a diminué de 3,4 à 1,5 mg/kg MS sur les parcelles B10 et de 7,6 à 2,6 mg/kg MS sur les parcelles B100. Dans le grain, la concentration en Ni a tout d'abord diminué après 1981, puis a augmenté jusqu'en 1988 (3,6 mg/kg MS pour le traitement B10 et 6,8 mg/kg MS pour le traitement B100). En 1995 et 1996, les concentrations en Ni ont nettement diminué (1,4 mg/kg MS pour le traitement B10 et 2,5 mg/kg MS pour le traitement B100).

*Cuivre* : Sur les sols témoin et celles amendés par un fumier, la teneur en Cu dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain a diminué de 1976 à 1980, respectivement de 13 à 8,7 mg/kg MS, 15,4 à 8,2 mg/kg MS et 1,3 à 0,2 mg/kg MS, puis est restée constante jusqu'en 1996. Sur les parcelles amendées par les boues, les concentrations en Cu dans le maïs évoluent de la même façon avec le temps. Par contre, ces concentrations sont légèrement supérieures, notamment pour le traitement B100.

*Fer* : L'apport de boue ou de fumier dans les sols ne modifie pas ou très peu la teneur en Fe dans le maïs par rapport au témoin. Les concentrations en Fe varient de 218 à 107 mg/kg MS dans la 6<sup>ème</sup> feuille; de 330 à 130 mg/kg MS dans la feuille de l'épi et de 40 à 18 mg/kg MS dans le grain.

*Manganèse* : Sur les parcelles témoin, la concentration en Mn dans la 6<sup>ème</sup> feuille et la feuille de l'épi diminue de 257 à 17 mg/kg MS entre 1976 et 1996. La même tendance est observée sur les parcelles amendées par les boues ou le fumier, mais les concentrations en Mn dans le maïs sont plus faibles. Dans le grain, les concentrations en Mn diminuent progressivement de 9,8 à 2,7 mg/kg MS entre 1976 et 1996, quel que soit l'amendement.

*Zinc* : Pour les parcelles témoin ou fumier, les concentrations en Zn varient de 20 à 57 mg/kg MS dans la 6<sup>ème</sup> feuille, de 21 à 50 mg/kg MS dans la feuille de l'épi et de 21 à 32 mg/kg MS dans le grain. L'apport de boue dans les sols augmente la teneur en Zn dans le

maïs. Celle-ci varie de 38 à 97 mg/kg MS dans la 6<sup>ème</sup> feuille, de 35 à 70 mg/kg MS dans la feuille de l'épi et de 22 à 36 mg/kg MS dans le grain

*Chrome* : L'apport d'amendements organiques ne modifie pas le prélèvement du Cr par le maïs par rapport au témoin. Dans les trois organes analysés, les concentrations en Cr sont faibles et ne varient pas ou très peu au cours du temps : dans la 6<sup>ème</sup> feuille de 1,7 à 0,4 mg/kg MS, dans la feuille de l'épi de 2 à 0,2 mg/kg MS et dans le grain de 0,5 à 0,02 mg/kg MS.

*Plomb* : Quelle que soit la fertilisation appliquée aux sols, les concentrations en Pb dans les différents organes du maïs analysés sont quasiment identiques et elles diminuent au cours du temps de 11 à 0,5 mg/kg MS dans la 6<sup>ème</sup> feuille, de 10 à 0,07 mg/kg MS dans la feuille de l'épi et 0,5 à 0 mg/kg MS dans le grain. En 1995, on note une teneur élevée en Pb dans le grain (2 mg/kg MS). A par cette année, les concentrations en Pb dans les grains sont inférieures à la valeur recommandée par le CSHPF.

*Arsenic, Sélénium et Mercure dans le grain de maïs en 1996* : Quel que soit le traitement appliqué au sol, on ne détecte pas ou très légèrement la présence de As dans le grain. Les concentrations en Se dans les grains sont comprises entre 2,9 et 3,5 mg/kg MS, tous traitements confondus. Il n'y a pas de différence significative entre les traitements. Dans cet essai, les grains contiennent des quantités très faibles de Hg.

**Résumé** : Depuis l'arrêt des épandages de boue et de fumier en 1981, le rendement a tout d'abord augmenté pendant deux ans puis légèrement diminué jusqu'en 1987. Cette diminution a continué pour le maïs cultivé sur les parcelles B100.

Les teneurs en Ni et Cd dans le maïs cultivé sur les sols amendés par des boues sont nettement supérieures à celles analysées dans les sols non amendés, et ceci même 15 ans après l'arrêt des apports de boues.

Les concentrations en Cd dans la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi et le grain, sont très similaires entre les traitements B10 et B100. Depuis 1982, celles-ci sont constantes dans la 6<sup>ème</sup> feuille et le grain et ont tendance à diminuer dans la feuille de l'épi. Compte tenu des résultats très similaires entre les traitements B10 et B100, on peut émettre plusieurs hypothèses : (i) la quantité de Cd assimilable par le maïs est la même quel que soit le traitement B10 ou B100; (ii) la quantité de Cd absorbée par la plante n'induit pas une phytotoxicité, le maïs serait capable de réguler son absorption même sur les parcelles B100 ; (iii) ces résultats peuvent également être expliqués par la différence de pH du sol entre les deux traitements (B10, pH = 6,7; B100, pH = 7,1).

Quelles que soient les parcelles, la teneur en Cd dans les grains maïs est supérieur à la valeur recommandée par le CSHPF. Ceci confirme une contamination en Cd des parcelles témoin et fumier observée après l'analyse des teneurs en Cd dans les sols.

Contrairement au Cd, les teneurs en Ni dans le maïs sont supérieures sur les parcelles B100 que sur les parcelles B10. Les résultats obtenus sont contradictoires entre le grain et la 6<sup>ème</sup> feuille, la feuille de l'épi. Dans la 6<sup>ème</sup> feuille et la feuille de l'épi, la teneur en Ni a tendance à diminuer entre 1980 et 1996. Par contre, la teneur en Ni dans le grain a tendance à augmenter depuis l'arrêt des apports de boue. Il semble tout de même que les concentrations en Ni dans le grain diminuent depuis deux ans.

## *Saint Denis de Pile*

Dans l'essai étudié, du maïs a été cultivé en 1997. Seul le grain a été étudié. Les teneurs en Cd, Pb sont en dessous des seuils de détections et n'ont donc pas été présentées.

### *Eléments majeurs*

**Tableau 6 : Teneurs moyennes en N (g/kg MS) dans le grain de maïs en fonction des épandages et des apports d'azote**

		Boue	Compost	Témoin
Dose	0	13,27	13,2	12,77
	50	13,52	12,55	12,87
	100	16,17	13,55	13,70
	200	18,10	16,87	16,90
	400	19,47	18,67	19,30

L'apport de boues augmente la teneur en N dans les grains de maïs par rapport à l'apport de compost ou à une fertilisation minérale (traitement témoin). Cette augmentation n'est pas significativement, exceptée pour la dose 100 unité d'azote par rapport au compost. Il n'y a pas de différences significatives entre le compost et le témoin. L'apport croissant d'azote augmentent les teneurs moyennes en N quel que soit le traitement. Cette augmentation n'est significative que pour de fortes doses d'azote.

### *Eléments traces dans le grain*

**Tableau 7 : Teneurs moyennes en Zn (mg/kg MS) dans le grain de maïs en fonction des épandages et des apports d'azote**

		Boue	Compost	Témoin
Dose	0	29,22	26,10	26,12
	50	29,37	25,50	26,42
	100	31,87	24,95	26,57
	200	35,85	28,75	27,40
	400	42,40	37,12	31,72

Les teneurs moyennes en Zn dans les grains de maïs sont comprises entre 24 et 43 mg/kg MS. Elles ont supérieures aux valeurs observées dans la littérature.

La boue augmente significativement, pour certaines doses (100, 200 et 400), la teneur en Zn dans les grains par rapport aux autres traitements. Le compost augmente significative la teneur en Zn par rapport au traitement témoin, seulement pour la dose 400.

Quel que soit le traitement, l'apport de fortes doses d'azote augmentent significativement les teneurs moyennes en Zn dans le grain de maïs.

**Tableau 8 : Teneurs moyennes en Mn (mg/kg MS) dans le grain de maïs selon les traitements et selon la dose d'azote**

Trait :		Dose :	
Boue	6,80	0	5,58
Compost	5,79	50	5,44
Témoin	6,44	100	6,10
		200	6,50
		400	8,09

Seul le compost diminue significativement la teneur moyenne en Mn dans les grains de maïs par rapport aux autres traitements. L'apport d'azote augmente significativement les teneurs moyennes en Mn.

**Tableau 9 : Teneurs moyennes en Cu (mg/kg MS) dans le grain de maïs en fonction du traitement et de la dose d'azote**

		Boue	Compost	Témoin
Dose	0	2,72	2,17	2,17
	50	2,41	2,05	2,10
	100	2,40	2,01	2,62
	200	2,46	2,19	2,57
	400	2,28	2,24	2,56

Les teneurs moyennes en Cu dans les grains de maïs sont comprises entre 2 et 2,8 mg/kg. En absence d'azote, la boue augmente significativement la teneur en Cu dans les grains de maïs par rapport aux autres traitements. L'apport de compost diminue la concentration en Cu dans le grain par rapport au traitement témoin. L'apport de forte dose d'azote (à partir de 100 kg/ha) augmente significative la teneur en Cu dans les grains de maïs seulement pour le traitement témoin.

**Tableau 10 : Teneurs moyennes en Fe (mg/kg MS) dans le grain de maïs en fonction des épandages et des apports d'azote**

		Boue	Compost	Témoin
Dose	0	10,18	8,87	9,23
	50	11,14	9,64	10,10
	100	14,85	9,74	11,01
	200	14,42	12,15	12,45
	400	15,65	13,75	13,52

Les traitements boue et compost ne modifient pas significativement la teneur en Fe dans les grains par rapport au témoin, quelle que soit la dose d'azote. Pour un traitement donné, l'apport d'azote augmente significativement la teneur en Fe dans les grains de maïs.

**Résumé :** L'apport de boue augmente principalement la teneur en Zn dans le grain de maïs. Par contre, l'apport de compost diminue significativement les teneurs en Cu (quand il y a apport d'azote) et en Mn dans le grain par rapport à l'apport de boue ou au traitement témoin. Pourtant, les composts d'ordures ménagères analysées contiennent plus de Cu que les boues résiduelles. Ceci pourrait être du au fait que le Cu et le Mn se fixent préférentiellement sur la matière organique (MO) provenant du compost. La nature et la réactivité chimique de la MO des boues et des composts devront être étudiés afin de répondre à cette question. Quel que soit le traitement, l'apport croissant d'azote augmentent significativement les teneurs en Cu, Fe, Mn et Zn dans les grains de maïs.

### **Culture de pommes de terre (données, tableaux et graphes, présentées dans les rapports 1 et 2)**

Les essais Ambarès et Louis Fargues ont été cultivés en pommes de terre en 1997.

#### ***Ambarès***

##### *Rendement et Eléments majeurs*

L'apport de boue dans le sol diminue légèrement le rendement de pomme de terre, contrairement à une culture de maïs, où l'apport de boue B100 augmente la production de grain de maïs. Les amendements organiques augmentent la teneur en N et en K dans les tubercules.

*Eléments traces :* Seul l'apport de boue augmente la teneur en Zn (20 à 25 mg/kg MS), Ni (pour les parcelles B100, 0,34 mg/kg) et Se dans les tubercules de pommes de terre. L'apport de fumier et de boue B100 augmente significativement la teneur en Pb dans le grain (respectivement 0,16 et 0,14 mg/kg MS) par rapport à une fertilisation minérale. Les

concentrations moyennes en Cd dans les tubercules sur les parcelles témoin, fumier et B10 sont de 0,23 mg/kg MS, et sur les parcelles B100 de 0,28 mg/kg MS. La teneur en Cd recommandée par le CSHPF à ne pas dépasser dans les aliments est de 0,56 mg/kg de matières sèches. Toutes les parcelles ont une concentration inférieure à cette valeur.

La boue et le fumier d'augmentent pas significativement les concentrations en As, Se et Hg dans les tubercules (1,05 mg As/kg, 1,00 mg Se/kg MS et 0,00055 mg Hg/kg MS). Les teneurs en Hg dans les tubercules sont bien en dessous de la valeur recommandée par le CSHPF.

### ***Louis Fargues***

*Rendement et Eléments majeurs* : Les rendements obtenus pour l'essai Louis Fargue sur les parcelles témoin, fumier et boue B100 sont inférieurs que ceux obtenus sur les parcelles similaires de l'essai Ambarès, notamment pour le traitement boue B100. Ils sont équivalents pour les parcelles B10 entre les deux essais. Les teneurs en N et en K augmentent après les apports d'amendements organiques, alors que les teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diminuent sur les parcelles B100.

*Eléments traces* : Les apports de boues B10 et B100 ou de fumier augmentent significativement les teneurs en Cd et Ni dans les tubercules par rapport à une fertilisation minérale. Les teneurs en Cd, sur ces parcelles (de 1,6 à 2,6 mg/kg MS) et sur les parcelles témoin (1,5 mg/kg MS), sont nettement supérieures à la valeur recommandées par le CSHPF et aux valeurs maximales acceptables en Australie (0,25 mg/kg MS) (Australian National Health and Medical Research Council NHMRC, McLaughlin et al., 1997) et en Suisse (0,8 mg/kg MS) (OFEFP, Suisse, 1996). Ceci confirme une contamination métallique des parcelles témoin et fumier au cours des années.

Les concentrations en Ni dans les tubercules cultivés sur les parcelles boues, et notamment B100, sont très supérieures à celles cultivées sur les parcelles témoin et fumier. Ceci a probablement eu pour conséquence une diminution du rendement de pomme de terre sur les parcelles B100.

En ce qui concerne les autres éléments traces (Fe, Zn, Cu, Mn, As, Se, Pb, Cr, Hg), on note seulement une diminution de la concentration en Mn dans les tubercules cultivées sur les parcelles B100, et pas d'augmentations significatives des teneurs en autres éléments.

La boue et le fumier d'augmentent pas significativement les concentrations en As, Se et Hg dans les tubercules (0,80 mg As/kg, 1,28 mg Se/kg MS et 0,00049 mg Hg/kg MS). Les teneurs en Hg dans les tubercules sont bien en dessous de la valeur recommandée par le CSHPF.

### ***Saint Denis de Pile***

Des pommes de terre ont été cultivées de 1981 à 1999 avec une interruption en 1997. Seule les années 1994, 1995, 1996 et 1998 ont été analysées (sauf les rendements qui ont été recensé tous les ans). Cr et Pb ne seront pas traités car ces analyses ne sont pas fiables étant en dessous des seuils de détections.

### Eléments majeurs

**Tableau 11 : Teneurs moyennes en N (%) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages et des apports d'azote**

		Boue	Compost	Témoin
Dose	0	1,63	1,35	1,35
	50	1,79	1,51	1,49
	100	1,97	1,62	1,77
	200	2,21	1,97	1,98
	400	2,45	2,36	2,19

Le traitement boue augmente les teneurs en N dans les tubercules de pomme de terre par rapport aux traitements témoin et compost. Pour chaque traitement, l'apport croissant d'azote augmente les teneurs en azote dans les tubercules de pomme de terre. Ceci est significatif que pour les fortes doses d'azote.

**Tableau 12 : Teneurs moyennes en PO<sub>4</sub> (%) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages et des apports d'azote**

		Boue	Compost	Témoin
Dose	0	0,35	0,31	0,35
	50	0,34	0,31	0,36
	100	0,35	0,34	0,37
	200	0,36	0,32	0,38
	400	0,38	0,33	0,38

Le traitement compost diminue significativement les teneurs en PO<sub>4</sub> dans les tubercules de pomme de terre par rapport aux traitements témoin et boue (exceptées pour la dose 100N). L'apport d'azote n'a pas d'effet sur les teneurs moyennes en PO<sub>4</sub> pour les trois traitements.

### Eléments traces

**Cadmium** : Quel que soit le sol, les teneurs moyennes en Cd dans les tubercules de pomme de terre sont comprises entre 0,08 et 0,91 mg/kg. Elles sont supérieures aux données observées généralement dans le monde et en 1995, quelques valeurs sont supérieures à la valeur recommandée par CSHPF (0,56 mg/kg de matières sèches). A par cette année, toutes les concentrations en Cd sont inférieures à la valeur du CSHPF.

**Tableau 13 : teneurs moyennes en Cd (mg/kg MS) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages et des apports d'azote**

		Boue				Compost				Témoin			
		1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998
Dose	0	0,21	0,75	0,19	0,21	0,16	0,67	0,16	0,30	0,18	0,74	0,23	0,29
	50	0,20	0,77	0,16	0,18	0,13	0,61	0,09	0,18	0,17	0,59	0,17	0,22
	100	0,21	0,84	0,20	0,19	0,13	0,09	0,08	0,17	0,19	0,22	0,18	0,24
	200	0,32	0,91	0,30	0,24	0,17	0,25	0,16	0,22	0,22	0,17	0,27	0,27
	400	0,38	0,91	0,34	0,47	0,23	0,29	0,19	0,23	0,26	0,51	0,22	0,24

En 1995, le traitement boue augmente significativement la teneur en Cd dans les tubercules de pomme de terre par rapport aux autres traitements. Le traitement compost ne modifie pas les teneurs en Cd dans les tubercules. L'apport croissant d'azote augmente non significativement les teneurs en Cd seulement pour le traitement boue.

Les teneurs moyennes en Cd sont significativement plus élevées en 1995 pour certaines doses, quel que soit le traitement. Pourtant il n'y a pas eu d'apports cette année-là. Ceci peut être un effet rétroactif (arrêt des apports en 1992 et 1993).

**Cuivre** : Les teneurs moyennes en Cu dans les tubercules de pomme de terre sont comprises entre 2 et 9 mg/kg Ms. Ces valeurs sont proches de celle trouvées dans la littérature (Annexe)

**Tableau 14 : Teneurs moyennes en Cu (mg/kg MS) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages, des apports d'azote et des années**

		Boue				Compost				Témoin			
		1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998
Dose	0	4,44	4,44	3,93	3,31	2,45	3,24	2,81	3,01	3,64	3,15	2,70	2,65
	50	3,96	4,65	3,71	3,30	2,65	3,74	3,16	3,20	2,96	2,80	3,01	3,08
	100	5,41	3,27	4,24	3,74	3,28	4,23	3,14	3,22	3,73	3,74	2,97	3,88
	200	7,06	5,49	5,59	4,55	4,45	4,38	4,02	3,47	4,67	4,49	3,52	3,95
	400	8,20	7,67	6,17	6,94	6,19	4,06	5,25	4,36	5,45	5,66	4,86	4,98

La boue augmente non significativement la teneur en Cu par rapport aux traitements compost et témoin quelle que soit l'année et la dose d'azote. Le compost ne modifie pas les teneurs en Cu dans les tubercules par rapport au traitement témoin, quelle que soit l'année et la dose d'azote. Seule la dose 400 kg/ha d'azote augmente la teneur en Cu dans les tubercules, pour le traitement boue certaines années et pour le traitement compost seulement une année.

Pour un traitement et une dose donnée, les teneurs en Cu dans la pomme de terre ne sont pas significativement différentes d'une année à l'autre.

*Fer* : Les teneurs moyennes en Fe dans les tubercules de pomme de terre sont comprises entre 11 et 20 mg/kg. Elles ne sont pas supérieures aux valeurs moyennes lues dans la littérature (Annexe).

**Tableau 15 : Teneurs moyennes en Fe (mg/kg MS) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages et des apports d'azote**

Dose		Boue	Compost	Témoin
		0	15,2	11,4
50		15,1	12,1	15,1
100		16,3	13,5	17,4
200		18,5	16,3	18,4
400		19,86	19,17	20,73

Les boues augmentent significativement les teneurs en Fe dans les tubercules de pomme de terre par rapport au traitement témoin seulement pour la dose d'azote 0 et par rapport au compost excepté pour la dose 400. Les composts diminuent significativement pour les doses 50 et 100, les teneurs en Fe par rapport au traitement témoin.

Quel que soit le traitement, un apport croissant d'azote augmentent la teneur en Fe dans les tubercules. Ceci est significatif pour les fortes doses d'azote.

**Tableau 16 : Teneurs moyennes en Fe (mg/kg MS) en fonction des épandages et des années**

		Traitements		
		Boue	Compost	Témoin
Années	1994	17,9	14,9	17,1
	1995	18,6	16,1	17,9
	1996	15,9	13,2	14,9
	1998	15,5	13,7	17,8

Quel que soit le traitement, les teneurs en Fe dans les tubercules de pomme de terre varient significativement entre les années. Elles ont tendance à diminuer pour le traitement boue.

*Manganèse* : Les teneurs moyennes en Mn dans les tubercules de pomme de terre sont comprises entre 3 et 13 mg/kg. Ces valeurs ne sont pas supérieures à celles trouvées dans la littérature (cf. annexe).

**Tableau 17 : Teneurs moyennes en Mn (mg/kg MS) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages, des apports d'azote et des années**

		Boue				Compost				Témoin			
		1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998
Dose	0	5,01	4,36	4,40	4,42	4,41	3,23	3,44	3,63	4,60	4,59	3,43	4,81
	50	5,62	5,43	4,60	4,55	5,19	4,55	4,02	4,44	5,20	3,93	3,99	5,82
	100	6,46	5,10	5,47	5,36	6,08	5,14	4,67	4,78	7,49	6,04	5,23	6,99
	200	11,18	8,28	6,28	5,96	6,50	6,31	5,44	4,99	8,27	7,36	5,64	7,53
	400	12,44	11,18	9,05	10,60	7,77	8,54	7,33	7,18	9,86	8,06	7,33	8,71

Seule l'apport de boues augmentent significativement, pour certaines années, et pour les doses 200 et 400, les teneurs en Mn par rapport aux traitements compost et témoin.

L'apport croissant d'azote augmente les teneurs en Mn dans les tubercules de pomme de terre quel que soit le traitement et l'année.

Ces teneurs sont significativement différentes entre les années quel que soit le traitement et la dose d'azote.

*Zinc* : Les teneurs moyennes en Zn dans les tubercules de pomme de terre sont comprises entre 11 et 42 mg/kg. Elles sont supérieures à celles trouvées dans la littérature pour des sols non contaminés (annexe).

**Tableau 18 : Teneurs moyennes en Zn (mg/kg MS) dans le tubercule de pomme de terre en fonction des épandages, des apports d'azote et des années**

		Boue				Compost				Témoin			
		1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998	1994	1995	1996	1998
Dose	0	25,76	15,32	16,55	21,48	18,47	11,95	12,47	16,79	17,96	14,17	12,62	17,44
	50	27,12	18,15	17,45	20,79	20,76	13,17	13,47	16,54	19,30	13,77	16,35	19,26
	100	30,77	19,40	19,00	23,73	22,15	14,70	15,72	16,60	23,44	17,30	18,07	21,44
	200	36,55	25,75	18,62	26,31	27,37	19,90	16,95	21,10	27,64	20,62	19,15	22,84
	400	41,73	32,65	18,75	35,52	33,07	23,92	20,57	30,22	30,82	22,42	21,00	29,37

Seul l'apport de boue augmente significativement, pour certaines années et pour certaines doses d'azote, les teneurs en Zn dans les tubercules par rapport aux traitements compost et témoin.

Pour tous les traitements et toutes les années, l'apport croissant d'azote augmente significative les teneurs en Zn dans les tubercules de pomme de terre.

**Résumé** : Les teneurs moyennes en Cd et en Zn dans les tubercules de pomme de terres sont supérieures aux teneurs généralement observées dans la littérature. Part contre, généralement les teneurs en Cd sont inférieures aux valeurs recommandées par le CSHPF (ce n'est pas le cas pour l'année 1995 pour la boue). Pour Fe, Cu, Mn les valeurs sont proches de celles lues dans la littérature.

L'apport de boues augmente, pour certaines doses d'azote et certaines années, les teneurs en Cd, Fe, Mn et Zn dans les tubercules de pomme de terre par rapport aux traitements compost et témoin. Ceci peut être expliqué par le fait que les boues contiennent ces éléments de façon plus importante que le compost, particulièrement pour Mn et Zn, quelle que soit l'année.

Dans le cas du Cu, les teneurs moyennes en Cu dans les tubercules de pomme de terre sont plus élevées après l'apport de boue. Pourtant, les composts d'ordures ménagères analysées contiennent plus de Cu que les boues. Ceci peut s'explique par une fixation du Cu préférentiellement sur la MO provenant du compost. Une diminution de la teneur en Cu dans les grains de maïs a également été observée après l'apport de compost (cf culture de maïs sur le même essai). Cette hypothèse avait aussi été émise. L'étude de la nature et la réactivité chimique de la MO des boues et des composts vis à vis du Cu permettra de répondre à cette question.

L'apport de compost diminue, pour certaines doses d'azote, les teneurs en Fe et en Mn par rapport au traitement témoin. L'hypothèse d'une fixation de Fe et Mn sur la MO peut

également être envisagée. De plus, le pH des sols amendés en compost est significativement plus élevés que celui des autres sols. Ce qui diminue aussi la mobilité des ETM. Par contre, le compost ne modifie pas l'accumulation de Cd et Zn dans les tubercules.

L'apport croissant d'azote augmentent significativement les teneurs en Cu (pour le traitement boue et seulement pour une année pour le compost), Fe, Mn et Zn dans les tubercules de pomme de terre. Il n'a aucun effet sur les teneurs en Cd dans les tubercules.

Les teneurs en Cd, Fe, Mn, Zn dans les tubercules de pomme de terre sont significativement différentes selon les années quel que soit le traitement.

## Réglementation

Il existe en France un arrêté concernant l'épandage de boues de traitement des eaux usées dans les sols. Cet arrêté d'application du 8 janvier 1998 fixe entre autre les teneurs limites en ET dans les boues destinées à l'épandage et dans les sols qui les reçoivent. Il rend possible l'interdiction d'épandre des boues sur un sol agricole dont la teneur en un ou plusieurs éléments dépassent ou dépasseraient après apport, la valeur limite fixée par l'arrêté d'application. Cette réglementation va dans le sens d'une amélioration de la qualité du sol et d'une volonté de ne pas dégrader celle des sols amendés (Juste, 1995). Cet arrêté portent également sur le pH du sol (il doit être supérieur à 6), l'état hydrique du champ, le type de production agricole, la proximité de points d'eau ou d'habitations, et les qualités chimiques et sanitaires des boues.

Cette norme tient compte des teneurs totales en ET dans les sols, qui ne sont pas révélatrices de l'exposition et des propriétés de mobilité et de biodisponibilité des ET dans les sols. Ces teneurs indiquent le niveau de contamination du sol, donc le danger, mais ne fournissent pas de renseignement sur les risques liés à la présence des ET et sur leur possible accumulation dans les plantes et les nappes (Robert, 1986). Cette norme ne tient pas compte également de l'existence de sols à forte concentration naturelle en ET.

En ce qui concerne les sols des essais étudiés, actuellement des boues d'épuration peuvent encore être épandues dans les sols de l'essai Ambarès sur les parcelles témoin, fumier et boue B10. Ce constat est fait sur la base du pH et de la teneur en ET dans les sols. Les pH des sols sont inférieurs à 6 sur l'ensemble des sols. Les teneurs totales en Zn, Pb, Cu, Ni et Cd sont inférieures à celles données par l'arrêté du 8 janvier 1998. Sur les parcelles boue B100, les teneurs en Zn, Pb et Cd sont supérieures à celles imposées. Dans ce dernier cas, les quantités apportées ont été très importantes et non en accord avec la réglementation.

Sur l'essai Saint Denis de Pile, une boue ne peut être épandue sur les parcelles boue et témoin qui ont reçu plus de 100 unités d'azote et sur les parcelles compost ayant reçu 400 unités d'azote, car d'après l'analyse de sol de 1999, le pH de ces sols est inférieur à 6. Pour toutes les parcelles de cet essai, sauf 3 parcelles boues ayant reçu 400 unités d'azote, les teneurs en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn sont inférieures aux valeurs limites dans les sols données par l'arrêté du 8 janvier 1998.

Par contre, pour l'essai Louis Fargues, toutes les parcelles ont des teneurs en Cd supérieures à la valeur limite. Il y a donc interdiction d'épandre une boue sur ces sols. Ceci tient au fait notamment que la boue apportée avait des concentrations en Cd excessivement forte et il y a eu contamination des parcelles témoin et fumier par les boues.

L'épandage agricole des boues est encadré par la directive 86/278/CEE au niveau de l'union européenne. Depuis 1998, cette commission envisage de réviser cette directive en proposant des valeurs limites en ET dans les boues et les sols les recevant beaucoup plus faibles que

celles en vigueur. Ce projet impose des nouvelles teneurs en ET dans les sols au-delà desquelles l'épandage est interdit. Ces teneurs sont variables en fonction du pH du sol (tableau 19). Compte tenu de ce projet, aucune parcelle de l'essai Ambarès ne peut recevoir des boues. La teneur en Cd des sols est supérieure à la valeur réglementaire. Pour l'essai Saint Denis de Pile, seules les parcelles témoin peuvent recevoir des boues. Les parcelles boues ont des teneurs en Cd, Cu et Zn supérieures à la valeur réglementaire, et les parcelles compost ont une valeur supérieure en Cu à la valeur réglementaire.

**Tableau 19 : Teneurs limites (g/t MS) réglementaire en ETM des sols avant épandage.**

ETM	Teneur limite France Arrêté 8/1/98 pH > 6	Teneurs limites UE 86/278/CEE		Teneur limite UE (projet)	
		6 < pH < 7	5 = < pH < 7	6 = < pH < 7	pH ≥ 7
<b>Cd</b>	2	1-3	0,5	1	1,5
<b>Cr</b>	150		30	60	100
<b>Cu</b>	100	50-140	20	50	100
<b>Hg</b>	1	1-1,5	0,1	0,5	1
<b>Ni</b>	50	30-75	15	50	100
<b>Pb</b>	100	50-300	70	70	100
<b>Zn</b>	300	150-300	60	150	200

L'interdiction ou non d'épandre des boues d'épuration est actuellement réalisée sur l'arrêté du 8 janvier 1998, basée sur l'analyse des boues et des sols. Il n'y a pas en France de réglementation en ce qui concerne les teneurs en ET dans les végétaux cultivés sur des sols amendés par des boues. Il existe seulement une réglementation concernant les teneurs en certains éléments (Cd, Pb, As et Hg) à ne pas dépasser dans les aliments pour animaux. Les autorités nationales de plusieurs pays ont défini des valeurs maximales acceptables (MPC : maximum permissible concentrations) en ET pour des produits alimentaires (Tableau 18). En France, le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (CSHPF) a publié des teneurs recommandées en Cd, Pb et Hg à ne pas dépasser dans différents aliments. Ces valeurs ont été fixées en matière fraîche (MF) qu'il faut traduire en fonction de l'humidité des céréales et des légumes étudiés. Ces valeurs sont généralement égales aux valeurs MPC adoptées par de nombreux pays.

Le maïs et les pommes de terre cultivés sur les parcelles de l'essai Ambarès ont des teneurs en Cd, Hg et en Pb dans les grains et les tubercules inférieures aux valeurs recommandées par le CSHPF. Même sur les parcelles boue B100, où la concentration en Cd est supérieure à la valeur fixée par la réglementation en vigueur pour l'épandage des boues. Le grain de maïs et le tubercule pomme de terre sont des plantes accumulant peu les ET. Pour l'essai Louis Fargues, les concentrations en Cd dans le maïs et les pommes de terre sont toutes supérieures à la valeur recommandée par le CSHPF. Ceci n'est pas étonnant, compte tenu des teneurs élevées en Cd dans les sols, quel que soit le traitement.

Pour l'essai Saint Denis de pile, les apports de boue et de compost ont été plus raisonnés dans le temps. Les teneurs en ET dans ces amendements ont été également plus faibles. L'apport d'azote à des teneurs supérieures à 100 unités d'azote dans ce type de sol a contribué à diminuer le pH du sol, interdisant l'apport de boue sur ces essais. Les teneurs en ET dans les sols sont tout de même inférieures à la réglementation. Le maïs et les pommes de terre ont des teneurs en Cd, Pb dans les grains et les tubercules inférieures à la valeur recommandée par le CSHPF, quelle que soit la parcelle.

L'arrêté du 8 janvier 1998 impose une période de 18 mois entre le dernier apport de boue et une culture maraîchère. Le dernier apport de boue a été réalisé en 1998. En 2000 et en 2001 des cultures de carottes et de laitues ont été respectivement effectuées sur ces sols (résultats non présentés dans ce rapport). Quelques teneurs en Cd dans les carottes sont supérieures à la valeur recommandée par le CSHPF. Ces teneurs ont été mesurées sur les sols ayant reçu de fortes doses d'azote, quel que soit le traitement. La culture de laitues montre que quasiment toutes les laitues analysées (teneurs moyennes de 4,2 mg/kg MS) ont des teneurs dépassant cette valeur CSHPF (valeur pour les tubercules de 1,5 mg/kg MS). Ceci est important, car même si la réglementation rend possible l'apport de boue dans ces sols, les concentrations en Cd dans certaines cultures peuvent dépasser les valeurs recommandées.

Une réglementation basée uniquement sur les boues (fabrication, composition, ), leur utilisation et sur les sols n'est peut-être pas suffisante. L'analyse des produits récoltés, notamment certaines plantes accumulatrices d'ET est alors à envisager.

## Evaluation de la phytoaccumulation

### Régressions à partir des paramètres pédologiques

Des régressions linéaires multiples ont été réalisées afin de mettre en évidence des relations entre différents paramètres du sol (pH, CEC, C/N, teneur en Carbone et en ET dans le sol) et l'accumulation des ET (Cu, Zn, Fe, Mn) dans les végétaux (laitue, maïs, pomme de terre et carotte) selon les traitements. Ces régressions ont été réalisées avec les résultats obtenus sur l'essai Saint Denis de Pile. Différents végétaux ont été utilisés, afin de montrer la complexité de l'évaluation de la phytoaccumulation des éléments traces (tableau 20).

**Tableau 20 : Récapitulatif des végétaux (variété, organe et année de culture) et des analyses de sol (années et éléments) utilisé pour évaluer la phytoaccumulation.**

Variété culturale	Organe utilisé	Année de culture	Année de l'analyse de sol	Eléments étudiés
Laitue Appia	feuille	2001	1999	Cu, Zn, Fe, Mn
Carotte Botero	racine	2000	1999	Cu, Zn
Maïs INRA 260	grain	1997	1999	Cu, Zn, Fe, Mn
Pomme de terre	tubercule	1987	1988	
Pomme de terre	tubercule	1998	1999	Cu, Zn, Fe, Mn

### *Laitue*

#### *Cuivre*

La variable explicative pH est significative au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(Cu \text{ laitue}) = -0,10^{ns} - 0,12^{***} \times pH \quad (R_{aj}^2 = 0,52)$$

#### *Zinc*

Les variables explicatives pH et traitement sont significatives au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{Zn laitue}) = 4,03 - 0,63^{***} \times \text{pH} + 0,41^{***} \times \text{compost} + 0,21^{***} \times \text{boue} \quad (R_{aj}^2 = 0,78)$$

Les variables boue et compost sont des variables indicatrices qui prennent comme valeur 0 ou 1, selon le traitement.

### *Fer*

La variable explicative pH est significative au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{Fe laitue}) = 0,82 - 0,09^{***} \times \text{pH} \quad (R_{aj}^2 = 0,17)$$

Etant donné la faiblesse du carré du coefficient de corrélation multiple, il semble qu'un paramètre, autre que ceux mesurés, intervienne pour expliquer la teneur en Fe dans la laitue.

### *Manganèse*

Les variables explicatives pH,  $\text{Log}_{10}(\text{CEC})$  et traitement sont significatives au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas toutes vérifiées. Les conclusions du modèle sont donc à nuancer. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{Mn laitue}) = 3,41 - 0,96^{**} \times \text{pH} - 1,62^{**} \times \log_{10}(\text{CEC}) + 0,58^{**} \times \text{compost} + 0,24^{**} \times \text{boue} \\ (R_{aj}^2 = 0,77)$$

La teneur moyenne en Mn dans la laitue augmente lors de l'apport d'amendement, ajusté sur le pH et la CEC. Celle-ci diminue significativement lorsque le pH augmente, ajusté sur la CEC et sur le traitement, et lorsque la CEC augmente, ajusté sur le pH et sur le traitement.

Les traitements sont pris en compte dans les modèles pour les éléments dont les concentrations dans les amendements sont importantes (Mn et Zn). Dans tous les cas, le pH est une variable expliquant l'accumulation d'un élément dans la laitue. Plus le pH est faible, plus la plante prélève l'élément. Ceci est en adéquation avec les résultats lus dans la littérature. Dans ce sol, le pH contrôle donc la phytoaccumulation du Zn, Mn, Cu et Fe.

## ***Carottes***

### *Cuivre*

Aucune variable explicative n'est significative au seuil de 5%. C'est donc un paramètre autre que ceux mesurés qui explique la teneur en Cu dans la carotte.

### *Zinc*

Le pH, le  $\text{Log}_{10}(\text{sol Zn})$ , le  $\text{Log}_{10}(\text{C/N})$  et le traitement sont significatives au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées, bien que l'hypothèse d'indépendance des résidus soit douteuse. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{Zn}) = 3,04^{***} - 0,33^{***} * \text{pH} + 0,27^{***} * \log_{10}(\text{solZn}) - 0,89^* * \log_{10}(\text{C / N}) + 0,09^* * \text{compost} \\ + 0,04^{ns} * \text{boue} \\ (R_{aj}^2 = 0,82)$$

D'après le modèle, la teneur en Zn dans la carotte diminue significativement lorsque le pH et C/N augmentent, ajusté sur les autres paramètres, et elle augmente significativement lorsque la teneur en Zn dans le sol augmente, ajusté sur les autres paramètres.

La variation de C/N s'explique par le fait qu'il y a une mauvaise minéralisation de la M.O., le Zn peut être alors fixé sur celle-ci. Il est donc moins phytodisponible.

## **Grain de maïs**

### *Cuivre*

Le  $\log_{10}(C/N)$  et le traitement sont des variables significatives au seuil de 5%. L'interaction entre le traitement et le  $\log_{10}(C/N)$  n'est pas significative ( $p=0,83$ ). Les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas toutes vérifiées. Les conclusions du modèle sont donc à nuancer. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(Cu) = -0,78^{***} - 0,54^* * \log_{10}(C/N) - 0,05^{***} * compost + 0,007^{ns} * boue \quad (R_{aj}^2 = 0,47)$$

Lorsque le logarithme de C/N augmente, la teneur en Cu dans le maïs diminue significativement. Comme pour le Zn dans la carotte, l'hypothèse d'une fixation du Cu sur la M.O. est envisagée.

### *Zinc*

Les variables explicatives pH,  $\log_{10}(CEC)$  et traitement sont significatives au seuil de 5%. Les interactions entre les variables ne sont pas significatives. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas toutes vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(Zn \text{ maïs}) = 0,43^{***} - 0,08^{***} \times pH + 0,20^{***} \times \log_{10}(CEC) + 0,04^{***} \times compost + 0,05^{***} \times boue \quad (R_{aj}^2 = 0,80)$$

Le pH, comme pour le modèle laitue explique en partie la phytoaccumulation du Zn dans la carotte. Par contre, la teneur en Zn dans le maïs augmente significativement lorsque le  $\log_{10}(CEC)$  augmente, ajusté sur le traitement et sur le pH. Plus la CEC augmente, plus il y a de cations adsorbés sur le complexe adsorbant. Ces cations sont facilement échangeables dans le sol, et ils peuvent donc être absorbés par le maïs et redistribués dans le grain.

### *Fer*

Les variables pH et  $\log_{10}C$  sont significatives au seuil de 5%. L'interaction entre le pH et le  $\log_{10}C$  n'est pas significative ( $p=0,84$ ). Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(Fe \text{ maïs}) = -1,59^{***} - 0,12^{***} \times pH + 0,55^{***} \times \log_{10}(C) \quad (R_{aj}^2 = 0,60)$$

### *Manganèse*

L'analyse est faite sur 47 observations car l'observation « compost, dose 100 unités d'azote, bloc 1 » a été éliminée. Il s'agissait d'une valeur aberrante. Les variables explicatives pH,  $\log_{10}(\text{sol Mn})$  et  $\log_{10}(CEC)$  sont significatives au seuil de 5%. Les interactions ne sont pas significatives au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(Mn \text{ maïs}) = -1,03^{***} - 0,06^{***} \times pH + 0,076^{***} \times \log_{10}(\text{solMn}) - 0,30^{***} \times \log_{10}(CEC) \quad (R_{aj}^2 = 0,69)$$

Pour le grain de maïs, la phytoaccumulation du Cu n'est pas expliquée par le pH du sol, contrairement au Zn, Fe et Mn. En fonction des éléments étudiés, les autres paramètres pris en compte sont variables (CEC pour Mn et Zn, C ou C/N pour Fe et Cu). Les traitements sont utilisés dans l'équation pour l'évaluation de la phytoaccumulation de Cu et Zn.

### ***Tubercule de pomme de terre (données sol 1987\_PDT 1988)***

#### *Cuivre*

Pour ces données, le seul paramètre pédologique mesuré est le pH et la teneur en ET. Les variables significatives au seuil de 5% d'erreur sont le pH et le traitement. L'interaction entre le pH et le traitement n'est pas significative au seuil de 5% ( $p=0,38$ ). Les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas tout à fait vérifiées. Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{Cu PDT}) = -0,659^{***} - 0,074^* \times \text{pH} + 0,081^{***} \times \text{compost} + 0,001^{\text{ns}} \times \text{boue}$$

$$(R_{aj}^2 = 0,44)$$

Globalement, le traitement est significatif ( $p < 0,0001$ ).

#### *Zinc*

Les variables pH et le  $\log_{10}(\text{sol Zn})$  sont significatives au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas tout à fait vérifiées, l'hypothèse d'indépendance des résidus est douteuse. L'interaction entre le pH et le  $\log_{10}(\text{sol Zn})$  n'est pas significative ( $p=0,36$ ). Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{PDT Zn}) = 0,434^{**} - 0,143^{***} \times \text{pH} + 0,217^{***} \times \log_{10}(\text{sol Zn})$$

$$(R_{aj}^2 = 0,70 \text{ et } p < 0,0001)$$

#### *Fer*

Seule la variable pH est significative au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est donc le suivant :

$$\log_{10}(\text{Fe PDT}) = 0,196^{\text{ns}} - 0,103^{***} \times \text{pH}$$

$$(R_{aj}^2 = 0,19 \text{ et } p = 0,0011)$$

#### *Manganèse*

Les variables explicatives pH et  $\log_{10}(\text{Sol Mn})$  sont significatives au seuil de 5%. L'interaction entre  $\log_{10}(\text{sol Mn})$  et le pH n'est pas significative ( $p=0,31$ ). Le modèle est le suivant :

$$\log_{10}(\text{Mn PDT}) = 0,599^* - 0,254^{***} \times \text{pH} + 0,162^{**} \times \log_{10}(\text{sol Mn})$$

$$(R_{aj}^2 = 0,52 \text{ et } p < 0,0001)$$

Ce modèle ne semble pas adéquat avec les paramètres mesurés. En effet, les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas vérifiées.

Le pH est la variable permettant en partie d'évaluer la phytoaccumulation de Cu, Zn, Mn et Fe. Les concentrations totales dans le sol en Zn et Mn sont également prises en compte pour évaluer l'accumulation en Zn et Mn respectivement.

## ***Tubercule de pomme de terre (données sol 1999\_PDT 1998)***

### *Cuivre*

Les variables significatives au seuil de 5% d'erreur sont le pH, le  $\text{Log}_{10}(\text{C/N})$  et le traitement. Les interactions d'ordre 1 ne sont pas significatives au seuil de 5%. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont toutes vérifiées. Le modèle est donc le suivant :

$$\log_{10}(\text{Cu PDT}) = 0,93^{**} - 0,15^{***} \times \text{pH} - 1,09^{***} \times \log_{10}(\text{C/N}) + 0,08^{***} \times \text{compost} + 0,005^{ns} \times \text{boue}$$

$$(R_{aj}^2 = 0,58)$$

La teneur en Cu dans la pomme de terre diminue significativement lorsque le pH et C/N augmentent, ajustés sur les autres paramètres. Quand le rapport C/N augmente, la minéralisation est mauvaise. Il y a donc beaucoup de M.O., le Cu peut alors se fixer sur celle-ci et il est moins mobile et moins phytodisponible.

### *Zinc*

Les variables pH, le  $\text{Log}_{10}(\text{sol Zn})$  et  $\text{Log}_{10}(\text{C/N})$  sont significatives au seuil de 5%. Les interactions entre les variables ne sont pas significatives. Les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas toutes vérifiées. Le modèle est donc le suivant :

$$\log_{10}(\text{Zn PDT}) = 0,92^* - 0,11^{***} \times \text{pH} - 0,59^* \times \log_{10}(\text{C/N}) + 0,07^* \times \log_{10}(\text{solZn})$$

$$(R_{aj}^2 = 0,70)$$

### *Fer*

Les variables pH et traitement sont significatives au seuil de 5%. Le modèle est donc le suivant :

$$\log_{10}(\text{Fe PDT}) = 0,48^{ns} - 0,16^{***} \times \text{pH} + 0,004^{ns} \times \text{compost} - 0,099^* \times \text{boue}$$

$$(R_{aj}^2 = 0,26)$$

Le carré du coefficient de corrélation multiple est faible. Ce modèle ne semble pas adéquat avec les paramètres mesurés. En effet, les hypothèses de base d'adéquation du modèle ne sont pas vérifiées.

### *Manganèse*

Les variables explicatives pH et  $\text{Log}_{10}(\text{CEC})$  sont significatives au seuil de 5%. L'interaction entre  $\text{Log}_{10}(\text{CEC})$  et le pH n'est pas significative ( $p=0,56$ ). Les hypothèses de base d'adéquation du modèle sont vérifiées. Le modèle est donc le suivant :

$$\log_{10}(\text{Mn PDT}) = -1,22^{***} - 0,11^{***} \times \text{pH} - 0,60^{***} \times \log_{10}(\text{CEC})$$

$$(R_{aj}^2 = 0,56)$$

Quel que soit l'élément, les équations obtenues pour évaluer la phytoaccumulation dans la pomme de terre sont différentes entre les deux années étudiées. Ceci peut s'expliquer par le fait que les apports de boue et de compost sont différents (écart de 10 ans entre les deux jeux de données). Il y a ainsi eu une variation de la teneur en matière organique dans le sol. En effet, le sol ayant reçu des amendements de boue jusqu'en 1991, contient plus de matière organique que le sol cultivé en 1987. La spéciation des éléments dans le sol et la solution du sol sont sans doute différentes.

**Résumé** : Dans tous les cas, sauf le Cu dans le grain de maïs, le pH explique la teneur en ET dans le végétal, ajusté sur d'autres paramètres. Lorsqu'il augmente, la teneur en ET dans le végétal diminue.

Pour un élément donné, les paramètres explicatifs sont variables en fonction du végétal. Tout de même, ajustée sur d'autres paramètres, la CEC explique la teneur en Mn dans la laitue, le grain de maïs et la pomme de terre. Le rapport C/N est une variable explicative de la teneur en Cu dans le maïs et la pomme de terre et en Zn dans la carotte et la pomme de terre.

La teneur totale en ET dans le sol est prise en compte dans le cas du Mn et du Zn pour certains végétaux. Ceci peut être expliqué par le fait que ces teneurs sont importantes dans les sols en raison des apports de boue.

Le traitement n'est pas systématiquement pris en compte. Il est pris en compte pour expliquer l'accumulation des ET majoritaires de l'amendement (Zn, Mn) dans les végétaux accumulateurs (laitue).

### **Régressions à partir de la teneur en éléments traces dans la solution du sol**

La plante prélève les éléments dans la solution du sol. Afin d'évaluer l'accumulation des ET dans les végétaux en fonction de paramètres du sol, nous mettons en relation la concentration d'un ET dans la solution du sol, calculé à partir d'équations élaborées par différents auteurs, avec la concentration du même ET dans le végétal (laitue, carottes, maïs et pomme de terre). Les jeux de données sont les mêmes que précédemment, mais les ET étudiés sont seulement Zn et Cu.

Les *équations de Sauvé (1999)* estiment l'activité en ions libres d'ET ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) dans la solution du sol à partir de paramètres du sol :

**Equation 1 :**

$$p\text{Cu}^{2+} = 3,20 + 1,47 \times \text{pH} - 1,84 \times \log_{10}(\text{teneur Cu sol})$$

**Equation 2 :**

$$p\text{Zn}^{2+} = 4,70 + 0,95 \times \text{pH} - 1,71 \times \log_{10}(\text{teneur Zn sol})$$

avec p : logarithme négatif en base 10 (soit  $p = -\log_{10}$ )

L'activité en  $\text{Cd}^{2+}$  dans la solution du sol peut être estimée, mais celle-ci n'a pas pu être calculée car les teneurs en Cd dans le sol en 1999 étaient en dessous du seuil de détection.

Les *équations de Römken et Salomons (1998)* estiment les concentrations en ET total (Cu, Zn) dans la solution du sol à partir de paramètres du sol :

**Equation 3 :**

$$[\text{Cu théorique}]_{\text{dans la solution de sol}} = [\text{Cu totale sol}] / 10^{(1,22+0,1*\text{pH}+0,68*\log \text{CEC})}$$

**Equation 4 :**

$$[\text{Zn théorique}]_{\text{dans la solution de sol}} = [\text{Zn totale sol}] / 10^{(-1,50+0,56*\text{pH}+0,68*\log \text{CEC})}$$

L'utilisation de ces équations nous permet de tester l'importance de la spéciation de l'élément dans la solution du sol (concentration totale de l'élément ou ions libres de l'élément) afin d'évaluer la phytoaccumulation.

## Laitue

### Cuivre

#### Equation de Sauvé (1999)

Le traitement n'est pas une variable explicative ajustée sur  $\text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu})$ . L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,97$ ). Le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Cu laitue}) = 0,13^{\text{ns}} - 0,08^{***} \times p \text{Cu}^{2+}} \quad n=48, R_{aj}^2 = 0,51$$

#### Equation de Römken et Salomons (1998)

Les variables explicatives «  $\text{log}_{10}(\text{solution sol Cu})$  » et « traitement » sont significatives au seuil de 5%. L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,57$ ). Le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Cu Laitue}) = 0,82^* + 0,59^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu}) - 0,07^{***} \times \text{boue} - 0,09^{***} \times \text{compost}}$$

Avec  $n=48$  et  $R_{aj}^2 = 0,49$  et  $p < 0,0001$

Le  $R^2$  du modèle utilisant la teneur en ions libres dans la solution du sol est plus élevé que celui du modèle de Römken et Salomons (1998). Il semble donc plus intéressant d'évaluer la teneur en Cu dans la laitue avec les équations de Sauvé (1999) qui utilisent la teneur en ions libres dans la solution du sol.

### Zinc

#### Equation de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,0745$ ). Le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Zn laitue}) = 5,19^{***} - 0,50^{***} \times p \text{Zn}^{2+} - 0,29^{***} \times \text{boue} + 0,08^{\text{ns}} \times \text{compost}}$$

avec  $n=48$ ,  $R_{aj}^2 = 0,68$  et  $p < 0,0001$

#### Equation de Römken et Salomons (1998)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,1456$ ). Le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Zn laitue}) = 2,46^{***} + 0,85^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn}) - 0,25^{***} \times \text{boue} + 0,13^{**} \times \text{compost}}$$

Avec  $n=48$  et  $R_{aj}^2 = 0,73$  et  $p < 0,0001$

Avac les deux équations, les traitements sont pris en compte pour évaluer la phytoaccumulation du Zn dans la laitue. Ceci était également le cas dans la partie précédente, évaluation de la phytoaccumulation du Zn dans la laitue à partir des paramètres du sol.

Le  $R^2$  du modèle utilisant la concentration en Zn total dans la solution du sol (Römken et Salomons, 1998) est plus élevé que celui du modèle utilisant l'activité de l'ion libre en solution (Sauvé, 1999). Il semble donc plus intéressant d'évaluer la teneur en Zn dans la laitue selon la teneur en Zn dans la solution du sol en utilisant les équations de Römken et Salomons (1998).

## Carottes

### Cuivre

#### Equation de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol est significative ( $p=0,0039$ ). Un modèle stratifié selon le traitement est construit. Le modèle est le suivant :

- Pour le témoin et le compost, la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas une variable explicative de la teneur en Cu dans la carotte (respectivement  $p=0,99$  et  $p=0,2223$ ).
- Pour la boue, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Cu carotte}) = 0,518^{\text{ns}} - 0,148^{\text{***}} \times \text{pCu}^{2+}$$

$$\text{Avec } n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,66$$

La teneur en Cu dans la solution de sol est une variable explicative de la teneur en Cu dans la carotte, sur les parcelles boue.

#### Equation de Römken et Salomons (1998)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol est significative ( $p=0,006$ ). On construit un modèle stratifié selon le traitement. Le modèle est le suivant :

- Pour le témoin, la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas une variable explicative de la teneur en Cu dans la carotte ( $p=0,94$ ).
- Pour la boue, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Cu carotte boue}) = 1,33^* + 0,94^{\text{***}} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu})$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,51$$

- Pour le compost, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Cu carotte compost}) = 1,33^{\text{ns}} + 0,90^{**} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu})$$

$$n=14 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,38$$

Précédemment, les paramètres du sol n'avaient pas permis d'évaluer la phytoaccumulation du Cu dans la carotte.

Pour évaluer la teneur en Cu dans la carotte selon la teneur en Cu dans la solution de sol, le modèle de Römken et Salomon (1998) montre que la teneur totale de l'élément dans la solution du sol est explicative pour les traitements boue et compost, tandis que d'après le modèle de Sauvé (1999), cette teneur n'est significative que pour le traitement boue.

### Zinc

#### Equation de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,49$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn carotte}) = 2,88^{\text{***}} - 0,31^{\text{***}} \times \text{pZn}^{2+} - 0,16^{\text{***}} \times \text{boue} + 0,02^{\text{ns}} \times \text{compost}$$

$$\text{Avec } n=48 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,77 \text{ et } p < 0,0001$$

#### Equation de Römken et Salomons (1998)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,22$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn carotte}) = 1,20^{\text{***}} + 0,52^{\text{***}} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn}) - 0,13^{\text{***}} \times \text{boue} + 0,04^{\text{ns}} \times \text{compost}$$

Avec  $n=48$ ,  $R_{aj}^2 = 0,80$  et  $p < 0,0001$

Le  $R^2$  du modèle utilisant la concentration en Zn total dans la solution du sol est plus élevé que celui utilisant l'activité de l'ion libre. Il semble donc plus intéressant d'évaluer la teneur en Zn dans la carotte en fonction de la teneur en Zn dans la solution du sol en utilisant les équations de Römken et Salomons (1998).

## ***Grain de maïs***

### *Cuivre*

#### Equations de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol est significative ( $p=0,0023$ ). Le modèle est le suivant :

- Pour le témoin, le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Cu Ma}\ddot{\text{ı}}s) = -0,62^{**} - 0,07^{***} \times p\text{Cu}^{2+}} \quad n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,46$$

- Pour la boue et le compost, la teneur en Cu dans la solution de sol n'explique pas significativement la teneur en Cu dans le maïs (respectivement  $p=0,35$  et  $p=0,44$ ).

#### Equations de R mkens et Salomons (1998)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol est significative ( $p=0,008$ ). Le modèle est le suivant :

- Pour le témoin, le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Cu ma}\ddot{\text{ı}}s \text{ t}\ddot{\text{e}}moin) = -0,26^{ns} + 0,42^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu})}$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,38$$

- Pour la boue et le compost, la teneur en Cu dans la solution de sol n'explique pas significativement la teneur en Cu dans le maïs au seuil de 5% (respectivement  $p=0,51$  et  $p=0,07$ ).

Le  $R^2$  du modèle utilisant la teneur en ions libres dans la solution du sol est plus élevé que celui du modèle utilisant la teneur totale dans la solution. Il semble donc plus intéressant d'évaluer la teneur en Cu dans le grain de maïs avec les équations de Sauvé (1999), seulement pour les parcelles témoin.

### *Zinc*

#### Equations de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol est significative ( $p=0,0016$ ). Le modèle est le suivant :

- Pour le témoin, le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Zn Ma}\ddot{\text{ı}}s \text{ t}\ddot{\text{e}}moin) = -0,04^{ns} - 0,03^{***} \times p\text{Zn}^{2+}}$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,40$$

- Pour la boue, le modèle est le suivant :

$$\boxed{\text{Log}_{10}(\text{Zn Ma}\ddot{\text{ı}}s \text{ boue}) = 0,68^{***} - 0,11^{***} \times p\text{Zn}^{2+}}$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,67$$

- Pour le compost, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn Mais compost}) = 0,46^* - 0,08^{***} \times p \text{ Zn}^{2+}$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,59$$

Equations de Römken et Salomons (1998)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol est significative ( $p=0,002$ ). Le modèle est le suivant :

- Pour le témoin, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn mais témoin}) = -0,257^{***} + 0,05^{**} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn})$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,31$$

- Pour la boue, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn mais boue}) = 0,036^{ns} + 0,171^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn})$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,65$$

- Pour le compost, le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}\text{Zn} = 0,038^{ns} + 0,153^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn})$$

$$n=16 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,55$$

Il semble plus intéressant d'évaluer la teneur en Zn dans le grain de maïs avec les équations de Sauvé (1999) qui utilisent la teneur en ions libres dans la solution du sol.

### ***Pomme de terre (PDT) (données sol 1999-PDT 1998)***

#### *Cuivre*

Equations de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,28$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Cu PDT}) = 0,041^{ns} - 0,113^{***} \times p\text{Cu}^{2+} + 0,009^{ns} \times \text{boue} + 0,080^{***} \times \text{compost}$$

$$n=48, R_{aj}^2 = 0,50 \text{ et } p < 0,0001$$

Equations de R mkens et Salomons (1998)

Le traitement n'est pas une variable explicative ajustée sur  $\text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu})$  ( $p=0,36$ ). L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,28$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}\text{Cu} = 0,55^{ns} + 0,67^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Cu})$$

$$n=48, R_{aj}^2 = 0,46$$

Les équations de Sauvé (1999) semblent plus intéressantes pour évaluer la teneur en Cu dans le tubercule de pomme de terre.

#### *Zinc*

Equations de Sauvé (1999)

L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,65$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn PDT}) = 0,71 - 0,12^{***} \times \text{pZn}^{2+} - 0,07^{***} \times \text{boue} - 0,02^{\text{ns}} \times \text{compost}$$

$$n=48, R_{aj}^2 = 0,66 \text{ et } p < 0,0001$$

#### Equations de Römken et Salomons (1998)

Le traitement n'est pas une variable significative ajustée sur  $\text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn})$ , au seuil de 5% ( $p=0,08$ ). L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,47$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn PDT}) = -0,12^{**} + 0,15^{***} \times \text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn})$$

$$n=48, R_{aj}^2 = 0,63$$

Les équations de Sauvé (1999) semblent plus intéressantes pour évaluer la teneur en Zn dans le tubercule de pomme de terre

#### ***Pomme de terre (données sol 1987- PDT 1988)***

Pour les données du sol de 1987, l'estimation de la teneur totale en ET dans la solution du sol avec l'équation de Römken et Salomons (1998) n'a pas pu être effectuée, car la CEC n'a été mesurée qu'en 1999.

#### *Cuivre*

L'interaction entre le traitement et la teneur en Cu dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,45$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Cu PDT}) = -0,596^* - 0,043^* \times \text{pCu}^{2+} + 0,069^{***} \times \text{boue} - 0,007^{\text{ns}} \times \text{compost}$$

$$\text{Avec } n=48, R_{aj}^2 = 0,44 \text{ et } p < 0,0001$$

#### *Zinc*

Le traitement n'est pas une variable significative ajustée sur  $\text{Log}_{10}(\text{solution sol Zn})$ , au seuil de 5%. L'interaction entre le traitement et la teneur en Zn dans la solution de sol n'est pas significative ( $p=0,548$ ). Le modèle est le suivant :

$$\text{Log}_{10}(\text{Zn PDT}) = 0,798^{***} - 0,134^{***} \times \text{p Zn}^{2+}$$

$$n=48 \text{ et } R_{aj}^2 = 0,70$$

**Résumé** : D'après ces modèles, la teneur en ET dans la solution du sol est un paramètre explicatif de la teneur en ET dans les végétaux, par rapport à la teneur totale en ET dans le sol.

Cependant, ces teneurs étant estimées, il faudra confirmer expérimentalement sur le dispositif leur teneur dans la solution du sol en prélevant de la solution et en analysant soit les ions de l'élément pour l'équation de Sauvé (1999), soit l'élément total dans le cas de l'équation de Römken et Salomons (1998). Ceci permettra de déterminer si la teneur mesurée est équivalente à la teneur calculée avec les équations.

Pour exprimer la teneur en Cu dans la laitue, le grain de maïs et la pomme de terre, ainsi que la teneur en Zn dans le maïs et la pomme de terre, il est préférable d'utiliser le modèle de Sauvé (1999) basé sur la teneur en ions libre dans la solution du sol. Mais les teneurs en Zn dans la laitue et la carotte s'expliquent davantage par le modèle de Römken et Salomons (1998) basé sur la teneur totale en Zn dans la solution du sol.

Pour beaucoup de modèles, la teneur en ET dans la solution de sol est une variable explicative de la teneur en ET dans le végétal, ajustée sur le traitement.

La mise en relation des teneurs en ET dans les tubercules de pomme de terre cultivés en 1988 et de celles cultivées en 1999 avec la teneur en ET dans la solution du sol fournit des modèles différents. Ceci peut s'expliquer d'une part, car les paramètres mesurés dans le sol ont évolué au cours des apports, d'autre part par le facteur année.

## CONCLUSION

L'épandage de boues d'épuration urbaines constitue un débouché pour l'élimination des déchets, mais il peut augmenter les teneurs en éléments traces (ET) dans les sols et donc présenter un danger de contamination et un risque phytosanitaire. C'est la raison pour laquelle, l'unité d'Agronomie de l'INRA de Bordeaux a mis en place des essais de longue durée afin de mesurer le danger et le risque que cela pourrait représenter pour les consommateurs et l'environnement.

Trois essais de longue durée ont été mis progressivement en place depuis 1974 avec application de boues résiduaires d'épuration des eaux usées sur un sol sableux des Landes de Gascogne (essais Ambarès, Louis Fargues et Saint Denis de Pile). Jusqu'en 1999, deux de ces essais ont été conduits en monoculture intensive de maïs, le dernier en monoculture de pommes de terre. Ces essais ont été différenciés en jouant sur des apports de boue croissants, des origines de boues différentes et certains facteurs agronomiques (apports croissant d'azote sur l'essai Saint Denis de pile).

Les essais Ambarès et Louis Fargues ont été conduits sur le même plan expérimental : même taille de parcelles, même type de traitement (témoin, apport de fumier et apport de boue à faible dose tous les ans et à forte dose tous les deux ans), même nombre de répétitions. Les végétaux cultivés ont toujours été les mêmes au cours du temps. Ce qui différencie ces essais est le type de boue utilisée. Pour l'essai Ambarès, la boue provient d'une zone semi-urbaine, contaminée principalement en Zn et Mn. Les apports ont duré 20 ans. Pour l'essai Louis-Fargues, la boue provient d'une zone urbaine et industrielle (pendant la durée des épandages, la boue a été fortement contaminée en Cd et Ni). Les apports ont duré 6 ans, ils ont été stoppés à cause d'une chute de rendement de 50 %, consécutive à une toxicité en Ni.

L'essai Ambarès est intéressant, car compte tenu du type de boue (sa composition et ces apports), les teneurs en ET dans les sols sont encore en accord avec la réglementation en vigueur en matière d'épandage de boue dans les sols (arrêté du 8 janvier 1998). Et ceci, même après 20 ans d'apports. L'essai Louis Fargues est avant tout un cas extrême, compte tenu des fortes concentrations en Cd et Ni dans la boue. Les teneurs en Cd notamment, sont tels que sur l'ensemble des parcelles de cet essai l'épandage est interdit. Toutes les parcelles ont été polluées par la boue. Ce qui soulève le problème de la taille trop petite des parcelles, le mode de gestion des travaux agricoles.... Cet essai est tout de même intéressant car il permet d'obtenir un gradient de concentration en ET, donc des niveaux d'exposition variable pouvant être utilisés pour étudier des réponses de type dose-effet.

Pour les deux essais et durant les apports d'amendement, les teneurs en Zn, Mn, Ni, Cu, Cd et Pb ont augmenté, notamment après les apports de boues fortes doses. Ces teneurs ont ensuite diminué dès l'arrêt des épandages dans le cas de l'essai Ambarès. Pour l'essai Louis Fargues, même après l'arrêt des apports de boue, les teneurs en ET ont continué à augmenter pendant 4 ans, puis ont diminué. Ces deux comportements s'expliquent principalement par le type de boue utilisée. Contrairement à la boue de l'essai Louis Fargues, la boue Ambarès, de part son procédé de fabrication, se décompose rapidement dans le sol, d'où une incorporation des ET dans le sol plus rapide. La boue Louis Fargues se présente après séchage dans le sol sous forme d'agrégats, qui sera dégradé progressivement, d'où une incorporation des ET également progressive.

Le type de boue est donc un point important à prendre en compte pour suivre l'évolution des teneurs en ET dans les sols, notamment après l'arrêt de leurs apports dans le sol.

Certains ET étudiés semblent migrer dans le sol (Zn, Mn, Pb). Des études précédentes (Gomez et al., 1989) ont montré qu'il y avait une perte d'ET, qui n'était pas expliquée par les

exportations d'ET dans les cultures. De devenir et la migration des ET dans le sol devront être étudiées le long du profil de sol, par la collecte des eaux gravitaires (dipositif de lysimètre à plaque). Des études précédentes ont ainsi montré que le Pb, décrit souvent comme peu mobile dans le sol, pouvait migrer dans le sol sous forme de colloïdes (Denaix et al., 2000).

L'étude, sur ces deux essais, des teneurs en ET (Mn, Zn, Ni, Cd, Cu, Fe) dans différents végétaux montre qu'il y a phytoaccumulation de ces éléments dans les plantes (maïs, pomme de terre). Cette accumulation est bien sur variable en fonction de la quantité d'élément apportée au sol.

Pour l'essai Ambarès, une étude de la spéciation de Zn et du Mn en diffraction des rayons X et en EXAFS (Hargé, 1997) a permis de comprendre les variations d'accumulation de ces éléments dans les végétaux. En effet, la boue, en même temps que l'apport de Zn et Mn, induit la synthèse de phyllo-manganate qui sera synthétisé l'année après l'apport de boue. Ainsi, l'année de l'apport, le Mn et le Zn sont accumulés dans le végétal, puis l'année suivante, le Zn est fixé sur le phyllo-manganate synthétisé en partie du Mn.

L'arrêt des apports de boue a entraîné, dans le cas de l'essai Ambarès, une diminution des teneurs en Mn et Zn dans les différents organes du maïs, équivalente à celles mesurées sur les parcelles témoin pour Mn (pour les deux doses de boue), pour Zn (pour la faible dose de boue). Pour Cd, Ni, Cu, Pb, et Cr, 5 ans après l'arrêt des apports, il n'existe pas ou très peu de variation par rapport au témoin. Pour l'essai Louis Fargues, la diminution d'ET dans les végétaux après l'arrêt des apports de boue est faible.

En ce qui concerne la sûreté sanitaire des produits récoltés, pour l'essai Louis Fargue et quelle que soit la parcelle, les teneurs en Cd sont telles dans le sol, que tous les végétaux et quels que soient les organes étudiés (feuilles et grain de maïs), ont des teneurs en Cd supérieures à la valeur recommandée par le CSHPF. Ceci n'est pas le cas pour Hg et Pb. Pour l'essai Ambarès, les teneurs en Cd, Pb et Hg dans le maïs et les pommes de terres sont inférieures, quelles que soient les parcelles, à la valeur recommandée par le CSHPF.

Dans le cas de l'essai St Denis de Pile, trois traitements ont été utilisés (boue, compost et témoin). Le même type de boue que l'essai Ambarès a été apporté (dose faible apportée tous les 2 ans). De plus, des doses croissantes d'azote (de 0 à 400 unités par hectares) ont été appliquées. Il est reconnu que l'apport d'azote acidifie le sol, pouvant ainsi augmenter la mobilité des ET et leur phytodisponibilité.

L'apport de compost augmente le pH du sol par rapport aux autres traitements. Les amendements « boue » et « compost » augmentent la CEC, la teneur en matière organique et le rapport C/N. Au cours des apports, les teneurs en Zn, Mn et Fe ont augmenté par rapport aux parcelles témoin. Cependant, au cours du temps, les teneurs en Mn dans les sols amendés par les boues et les teneurs en Fe dans les parcelles amendées par les composts ont diminué et le pH du sol a augmenté. Après 17 ans, les teneurs en Cu, Zn et Pb dans tous les sols sont inférieures aux valeurs seuils à ne pas dépasser pour l'épandage de boue (arrêté du 8 janvier 1998). Par contre sur certaines parcelles amendées par des boues, la teneur en Cd dépasse ces valeurs réglementaires.

L'apport de boue augmente principalement la teneur en Zn dans le grain de maïs et, pour certaines doses d'azote et certaines années, les teneurs en Cd, Fe, Mn et Zn dans les tubercules de pomme de terre. Par contre, l'apport de compost diminue significativement les teneurs en Cu, Fe et Mn (quand il y a apport d'azote) dans le maïs et la pomme de terre, et en Mn dans le grain de maïs. Un résultat similaire a été obtenu pour Pb, avec une diminution de la teneur en Pb dans les laitues cultivées sur les parcelles amendées par du compost. Pourtant, les composts d'ordures ménagères analysées contiennent plus de Cu que les boues. Ceci

pourrait donc s'expliquer par le fait que Cu, Fe, Pb et Mn se fixent préférentiellement sur la matière organique (MO) provenant du compost. La nature et la réactivité chimique de la MO des boues et des composts devront être étudiés afin de répondre à cette question. Il y a donc un effet favorable de l'apport de ces amendements dans le cas du Pb, car ils limitent sa phytoaccumulation, mais cela peut poser un problème en induisant des carences pour certains oligo-éléments comme Cu, Mn et Fe.

Quel que soit le traitement, l'apport croissant d'azote augmentent significativement les teneurs en Cu, Fe, Mn et Zn dans les grains de maïs et les pommes de terre.

D'un point de vue de la sûreté sanitaire, les teneurs en Cd dans la pomme de terre et la carotte ont des teneurs en Cd inférieurs à la valeur recommandée par le CSHPF. Par contre, la laitue dépasse cette valeur, même sur certaines parcelles témoin. Ainsi, les cultures de laitue sont déconseillées sur ces sols, tandis que les cultures de pomme de terre et de carotte sont autorisées. Pourtant, l'apport de boue peut être autorisée sur ces parcelles.

Afin d'évaluer la phytoaccumulation des ET dans les végétaux, des relations entre les teneurs en ET dans des végétaux et différents paramètres pédologiques, en fonction des apports d'amendement, ont été étudiés. Les modèles de régression multiples montrent que le pH est le principal facteur explicatif de la teneur en ET dans les végétaux. Lorsqu'il augmente, la teneur en ET dans le végétal diminue. Ajustée sur d'autres paramètres, la CEC explique la teneur en Mn dans la laitue, le grain de maïs et la pomme de terre. Le rapport C/N est une variable explicative de la teneur en Cu dans le maïs et la pomme de terre et en Zn dans la carotte et la pomme de terre. Lorsque le rapport augmente, la phytodisponibilité diminue. La teneur en ET dans le sol explique la teneur en Zn dans la carotte et la pomme de terre et Mn dans le maïs : lorsqu'elle augmente, la phytoaccumulation augmente.

La phytoaccumulation a également été évaluée en prenant en compte la teneur en élément dans la solution du sol. La teneur en ET dans la solution du sol, soit en ET total, soit en ions libres d'ET (Römken et Salomon 1998 ; Sauvé 1999) a été calculée, à partir d'équations basées sur des paramètres pédologiques. Ce paramètre est important car la plante prélève les éléments dans la solution du sol. La teneur en ET dans la solution de sol explique la teneur en ET dans le végétal : lorsqu'elle augmente, la phytodisponibilité augmente. Dans les cas du Zn pour le maïs et du Cu pour la carotte, ce résultat n'est valable que pour les sols amendés par des boues ou du compost. Par contre pour le Cu pour le maïs, ce résultat n'est valable que pour les parcelles témoin.

Pour expliquer la teneur en Cu dans la laitue, le grain de maïs et la pomme de terre, ainsi que la teneur en Zn dans le maïs selon la teneur en ET dans la solution de sol, il est préférable d'utiliser le modèle basé sur la teneur en ions libre dans la solution du sol (Sauvé, 1999). Mais les teneurs en Zn dans la laitue et la carotte s'expliquent davantage par la teneur totale en Zn dans la solution du sol (Römken et Salomons, 1998).

Une étude expérimentale devra être réalisée afin de valider ces équations en mesurant directement au champ la concentration en ET (soit teneur totale, soit teneur en ion libre) dans la solution du sol.

Finalement, la proportion de variation de la teneur en ET dans les végétaux expliquée par les paramètres pédologiques est supérieure à celle expliquée par la teneur en ET dans la solution du sol, bien qu'elles soient assez proches. Il est donc préférable de considérer les modèles basés directement sur les paramètres pédologiques, sauf pour expliquer la teneur en Cu dans la carotte car elle dépend de la teneur en ET dans la solution du sol.

Cette étude montre la difficulté de prédire la phytoaccumulation des ET dans les végétaux en fonction de paramètre du sol. Les paramètres qui doivent être pris en compte sont donc variable en fonction de l'élément étudié et de l'espèce végétale utilisée. Le pH est tout de même dans les conditions de notre essai (pédogéochimique) une variable à prendre en compte.

Cette étude permet avant tout d'identifier et de renseigner les risques liés au devenir des ET pendant et après l'épandage de boues urbaines dans les sols agricoles. Les essais de long terme sont nécessaires pour répondre aux questions concernant l'évolution des ET dans le sol après l'arrêt des épandages.

## Références bibliographiques

- Adriano D., 1992.** « Biogeochemistry of trace metals », Lewis Publishers.
- ANZFA, 1997.** Australian and New Zealand Food Standards Code Standard A 12. Metal and Contaminants in Food. *Australian and New Zealand Food Authority, Australian Government Publishing Service, Canberra.*
- Baize D., 1997.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols, INRA edition
- Bedin J., 1994.** Les boues et les sous-produits de l'assainissement urbain. Actes 4<sup>ème</sup> journées de l'analyse de la terre (GEMAS) : matières organiques et agricultures, 143-152.
- BGA (BUNDESGESUNDHEITSAMT Hrsg), 1976.** Richtwerte 76 für As-, Pb-, Cd- und Hg-Gehalte in Lebensmitteln. *Bundesgesundheitsblatt*, Berlin, 20 : 20-21.
- Chang A., Hyun H., Page A. 1997.** Cadmium uptake for Swiss Chard grown on composted sewage sludge-treated field plots : plateau or time bomb ? *Journal of Environmental Quality*, 26, 11-19.
- CONSEIL SUPERIEUR D'HYGIENE PUBLIQUE DE FRANCE, Section de l'Alimentation et de la Nutrition, 1996.** Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque. *Technique et Documentation (Ed), London.*
- Chang A., Page A., Warneke J., 1987.** Long term sludge applications on cadmium and zinc accumulation in swiss chard and radish. *Journal of Environmental Quality*, 16, 217-221.
- Chaudri A., Zhao F., McGrath S., Crosland A., 1995.** The cadmium content of british wheat grain. *J. Environmental Quality*, 24, 850-855.
- Dudkowski A., 2000.** Deux-pages spécial . Les boues d'épandage agricoles. CE, 41, 134-135
- Juste C. et al. (1995) « Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines », ADEME editions.
- Ewers U., 1991.** Standards, guidelines and legislative regulations concerning metals and their compounds. In *Metals and their compounds in the environment : occurrence, analysis and biological relevance*. E. MERIAN (Ed), VCH, Weinheim, 687-711.
- Gomez A., Solda P., Lambrot C., Wilbert J., Juste C., 1992.** Bilan des éléments traces métalliques dans un sol sableux après 16 années d'apports continus et connus de boues de station d'épuration et de fumier de ferme en monoculture irriguée de maïs. Rapport final. n°89-256. Ministère Environnement. Paris.
- HARGE, JC, 1997.** Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. *Thèse Univ. J. Fourier, Grenoble I, 199p.*
- Kelling K., Keeney D., Walsh L., Ryan J., 1977.** A field study of the agricultural use of sewage sludge : III. Effect on uptake and extractibility of sludge-borne metals. *Journal of Environmental Quality*, 6, 352-358.
- Krebs R., Gupta S., Furrer G., Schulin R., 1998.** Solubility and plant uptake of metals with and without liming og sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 27, 18-23.
- Luo Y., Christie P. 1998.** Bioavailability of Cu and Zn in soils treated with alkaline stabilized sewage sludges. *Journal of Environmental Quality*, 27, 335-342.
- Martin S., 1998.** Sol interface fragile, chap10, INRA.
- Mc Grath S., 1987.** Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. In *Pollutant transport and fate in ecosystems*. COUGHTREY P.J., MARTIN J.H., UNSWORTH M.H. (Eds), *Special Publication N. 6 of the British Ecological Society.*
- Mench M., 1993.** Notions sur les éléments en traces pour une qualité des sols et des produits végétaux. *Purpan*, 166, 118 - 127.
- McLaughlin M., Maier N., Rayment G., Sparrow L., Berg G., McKay A., Milham P., Merry R.H., Smart M.K., 1997.** Cadmium in Australian Potato tubers and soils. *Journal of Environmental Quality*, 26, 1644-1649.

- Mench M. J., 1995**, "Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy", paper documentation
- NHMRC, 1987**. Food standart A12 - Metals and contaminants in food. National food Authority, Camberra (Aust. Govt Printing Service : Camberra).
- OFFEFP SUISSE, 1996**.
- Robert M., 1996**. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement., edition MASSON.
- Römzens P. et Salomons W., 1998**, « Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils : consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment », *Soil Science*, 163, 859-871.
- Terce M., 2001**. Les impacts du recyclage des boues de station d'épuration. Thevenet G. et Joubert A. (Eds), 5<sup>ème</sup> rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre, Palais des Congrès de Blois du 27 au 29 novembre 2001.
- Sauerbeck D., 1991**. Plant, element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge. *Water, Air and Soil pollution*, 57-58, 227-237.
- Sauerbeck D.R., Styperek P., 1988**. Heavy metals in soils and plants of 25 long-term field experiments treated with sewage sludge. **In** Agricultural waste management and environmental protection. WELTE E., SZABOLCS I. (Eds), *4<sup>th</sup> International Symposium CIEC, Braunschweig (FRG), May 11-14, 1987 (Belgrade: International)*
- Sauve et al., 2000**. Solid-Solution Partitioning of Metals in contaminated Soils : dependance on pH, total metal burden, and organic matter., *Environmental Science & technology*, 34(7), pages 1124-1131.
- Van Erp P., Van Lune P., De Jong A. 1991**. Effect of frequent use of sewage sludge on the composition of erable land and crops. **In** Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes. (P. L'Hermite Ed). Commission of the european communities. Elsevier applied Science, 535-543.
- Werner W., warnusz J., 1997**. Ecological evaluation of long-term application of sewage sludges according to the legislative permissions. *Soil science and Plant Nutrition*, 43, 1047-1049.