

Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues de

Sylvie Dousset ^{*}(1)(2), J.L. Morel ⁽¹⁾, J. Wiart ⁽³⁾

(1) ENSAIA - INRA - Laboratoire Sols et Environnement - 2, avenue de la forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandœuvre Cedex

(2) Adresse permanente : Université de Bourgogne - Centre des Sciences de la Terre, Equipe GéoSol
6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon

(3) ADEME - Direction de l'Agriculture et des Bioénergies - 2, square Lafayette, BP 406, 49004 Angers Cedex 01

RÉSUMÉ

L'utilisation des boues en agriculture peut être un moyen de recycler des éléments nutritifs pour les cultures, mais ces boues contiennent des éléments métalliques en trace. A forte dose, ces métaux peuvent entraîner des risques de phytotoxicité ou de contamination de la chaîne alimentaire. Le chaulage des boues pourrait réduire la mobilité et la biodisponibilité des métaux vers les cultures. Afin de vérifier cette hypothèse, une synthèse bibliographique concernant la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans des sols ayant reçu des boues chaulées ou non chaulées -dans le cas de sols préalablement chaulés- a été réalisée. De cette étude, il ressort qu'utilisées à des doses compatibles avec la réglementation, les boues chaulées épandues en agriculture n'entraînent pas d'augmentation de mobilité des métaux dans les sols, ni d'augmentation de la teneur des métaux dans la plante.

Mots clés

Boue - chaulage - éléments métalliques en trace - mobilité - biodisponibilité

SUMMARY

EFFECTS OF LIMING ON HEAVY METALS BIOAVAILABILITY IN SOILS FOLLOWING SEWAGE SLUDGE TREATMENT

Sewage sludges in agricultural practices are potential recycled nutrients for cultivation. Although their trace elements contents can be responsible for phytotoxicity and contamination of the food chain. The treatment consisting of addition of lime to sewage sludge is supposed to reduce the mobility, and bioavailability of heavy metals. In order to verify this hypothesis, a review of contributions concerning the mobility and the bioavailability of metals in limed or not limed sludge-amended soils was undertaken. It was shown that the use of limed sewage sludges at levels in agreement with current regulation increases neither trace elements mobility, nor metal uptake by plant.

Key-words

Sewage sludge - liming - heavy metals - mobility - bioavailability

RESUMEN

INFLUENCIA DE LA ENCALADURA SOBRE LA BIODISPONIBILIDAD DE LOS ELEMENTOS METÁLICOS EN TRAZA INCORPORADOS A LOS SUELOS DESPUÉS DE LA APLICACIÓN DE LODO RESIDUAL

Una forma de reciclar los elementos nutritivos que las plantas necesitan es la utilización agrícola de lodo residual, sin embargo hay que tener en cuenta los riesgos que las concentraciones en elementos metálicos en traza que estos contienen, pueden suponer. Utilizados en dosis elevadas, los metales pesados pueden tener un efecto nocivo para las plantas e incluso llegar a contaminar la cadena alimentaria, con su consiguiente peligro. Se ha considerado que el encalado de los suelos podría ser una alternativa que disminuyera los posibles riesgos. Por ello, el objetivo del presente trabajo fue la realización de una revisión bibliográfica que permitiera avalar dicha hipótesis. Para ello se han tenido en cuenta datos concernientes a la movilidad y la biodisponibilidad de los suelos tratados por lodos residuales encalados y no encalados relativos a los veinte últimos años. De ello se concluye que, la utilización agrícola de lodos residuales encalados no supone un aumento de la movilidad de los metales pesados en el suelo ni de la cantidad de dichos elementos en la planta, siempre que dichos lodos sean aplicados en dosis compatibles con la reglamentación vigente.

Palabras claves

Lodo residual - encalado - metales pesados - movilidad - biodisponibilidad

L'utilisation des boues en agriculture peut être un moyen de recycler des éléments nutritifs en vue de fertiliser le sol. Toutefois leur emploi peut poser des problèmes de qualité des sols si les quantités d'éléments métalliques en trace apportées ne sont pas contrôlées et maîtrisées (Juste et al., 1995). Aussi, l'épandage est-il réglementé par l'arrêté du 8 janvier 1998 qui limite les teneurs totales de cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb), et zinc (Zn) dans les boues et les sols (tableau 1). Toutefois la teneur totale en métaux ne suffit pas pour apprécier les quantités de métaux disponibles dans la solution du sol. Le risque de toxicité pour les écosystèmes et l'homme est mieux évalué en dosant les fractions mobiles et biodisponibles des substances potentiellement toxiques présentes dans les sols. Cette approche permet d'estimer la probabilité de transfert des éléments au sein du sol ou vers les végétaux.

La mobilité et la phytodisponibilité des éléments métalliques en trace dépendent de nombreux facteurs dont le pH (Morel, 1996). Ainsi, toute action modifiant ce paramètre modifie l'état chimique des éléments métalliques en trace apportés par les boues, leur mobilité dans les sols, leur phytotoxicité et biodisponibilité (Juste et al., 1995). L'augmentation du pH favorise généralement l'immobilisation des éléments métalliques en trace. Toutefois, certains éléments tels le molybdène, l'arsenic et le sélénium, sont plus mobiles à pH élevé car leur solubilité croît lorsque le pH augmente (Juste et al., 1995). Actuellement, le facteur pH demeure l'une des rares voies de contrôle du transfert des micropolluants métalliques dans le sol : en conséquence, les épandages de boues résiduelles ne sont pas autorisés pour des sols dont le pH est inférieur à 6 (arrêté du 8 janvier 1998; CCE, 1986). Le traitement d'une boue par la chaux sous forme CaO ou Ca(OH)₂ peut être effectué aux différents stades du traitement, et donne naissance à une boue dont la teneur en CaO varie de 10 % à 40 % de la matière sèche. Grâce à cette forte teneur en CaO, ces boues peuvent être utilisées comme amendement calcaire en sols acides et permettent donc d'en relever le pH, et par conséquent de réduire la mobilité des métaux dans ces sols.

Cette synthèse reprend les principaux résultats publiés depuis vingt ans concernant l'état chimique des métaux dans les boues, leur mobilité dans les sols traités par

des boues, et la biodisponibilité des métaux apportés au sol par des boues chaulées. L'objectif de ce travail est d'appréhender l'effet du chaulage des boues sur la biodisponibilité des métaux, et notamment du cadmium, dans divers types de sols traités par ces boues.

MODIFICATION DE L'ÉTAT CHIMIQUE DES MÉTAUX DANS LES BOUES INDUITE PAR LE CHAULAGE

La connaissance de la spéciation chimique des éléments métalliques en trace dans les boues renseigne sur leur comportement probable dans le milieu. Elle peut être acquise en analysant la distribution des éléments dans différents compartiments : les carbonates, les oxydes, la matière organique ou la phase échangeable, par exemple. En pratique, cette compartimentation peut se faire à partir d'extractions chimiques simples ou séquentielles utilisant des réactifs d'agressivité croissante. De nombreux extractants peuvent être utilisés pour définir un compartiment du sol (Lebourg et al., 1996). Les boues étant un mélange complexe de composés organiques et inorganiques, la séparation des différentes fractions est délicate. En outre la séquence d'extraction modifie la distribution des fractions indigènes formées dans des conditions d'oxydo-réduction différentes, rendant les interprétations difficiles (Beckett, 1989).

Dans les boues non chaulées, les éléments métalliques en trace sont présents sous différentes phases, à savoir en solution, précipités, co-précipités avec les oxydes métalliques, ou associés à la matière organique. Leur répartition dans ces différentes fractions varie selon la nature de l'élément, le type de traitement de la boue, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la présence d'agents complexants (Stover et al., 1976; Silveira et Sommers, 1977; Lake et al., 1984). Les teneurs des fractions solubles dans l'eau ou échangeables sont

Tableau 1 - Concentrations maximales autorisées en éléments traces dans les boues destinées à l'épandage agricole et dans les sols susceptibles de les recevoir (arrêté du 8 janvier 1998 du Journal Officiel)

Table 1 - Maximal authorized concentrations of trace elements in sludges used in agriculture and in soils amended by sludges (ministerial order of 8 January 1998 of Journal Officiel)

Eléments	Teneurs limites de métaux dans les sols (mg kg ⁻¹ de matière sèche)	Teneurs limites de métaux dans les boues (mg kg ⁻¹ de matière sèche)
Cadmium	2	20
Chrome	150	1000
Cuivre	100	1000
Mercure	1	10
Nickel	50	200
Plomb	100	800
Zinc	300	3000

souvent très faibles (< à 0,1 %). Dans une boue digérée en conditions anaérobies, le cuivre est lié principalement à la matière organique, le cadmium et le zinc aux carbonates, tandis que le nickel est présent en quantité non négligeable dans la fraction échangeable (10,9 %) (Emmerich et al., 1982). Les formes résiduelles, extractibles seulement aux acides forts comme l'acide nitrique, représentent 30 à 50 % de la teneur totale des éléments traces métalliques.

Concernant les boues chaulées, les principaux résultats et conclusions obtenus par Carlson et Morrison (1992) (tableau 2) sont les suivantes : l'addition de chaux dans une boue permet en premier lieu la dilution des éléments métalliques en trace ; Wiart et Réveillère (1995) aboutissent également à cette même conclusion. La spéciation chimique de ces éléments est modifiée par la dilution, l'augmentation du pH (9-12) et la forte concentration des ions Ca^{2+} entrant en compétition avec les ions métalliques présents. Cette modification entraîne une diminution de l'extractibilité des métaux de la boue chaulée par l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA). Juste et al. (1979) montrent une diminution de l'extractibilité de Cd, Zn et Ni par l'eau et par l'acide di-éthylène-triamino-pentaacétique (DTPA) après chaulage, et une augmentation de l'extractibilité de Pb et Cu. Les proportions de cuivre et de zinc associées à la matière organique diminuent après chaulage, alors que la proportion de cadmium augmente. D'autre part, la fraction échangeable (extractible à NH_4OAc) s'accroît après chaulage,

atteignant 23,5 %, 18,5 % et 45,4 % respectivement pour le cuivre, le zinc et le cadmium. Le cadmium semble principalement lié aux composés inorganiques (carbonates, oxydes). Le chaulage d'une boue préalablement acidifiée entraîne une augmentation de la fraction de cadmium liée à la matière organique et diminue la part du cadmium échangeable (Feltz et Logan, 1985). Enfin, le plomb est très peu mobile dans les boues chaulées (tableau 2).

Mobilité des métaux dans les sols traités par des boues

La mobilité d'un élément correspond à son aptitude à passer d'un compartiment du sol à un autre, la solution du sol étant le compartiment à partir duquel s'effectuent les transferts vers la plante. Elle dépend de nombreux facteurs liés à la nature de l'élément, aux propriétés du sol (pH, Eh, teneur en argile, teneur en matière organique) et au matériau d'apport (type de boue, par exemple).

Modification de l'état chimique des métaux dans les sols induite par le chaulage ou la présence de calcaire

Le chaulage a tendance à déplacer les éléments des formes les plus labiles vers des formes plus stables et donc moins extractibles. L'extractibilité des métaux provenant de sols traités par des boues diminue suite au chaulage de ce sol (Andersson et Nilsson, 1974). Ceci s'expliquerait par l'adsorp-

Tableau 2 - Pourcentage de cadmium, cuivre, plomb et zinc extraits par différents extractants dans une boue digérée, puis chaulée de la station d'épuration de Göteborg (Suède) (pourcentage de la concentration totale) (Carlson et Morrison, 1992)

Table 2 - Extractable cadmium, copper, lead and zinc in a digested sewage sludge and in the same sludge after liming from Göteborg (Sweden) using different extracting techniques (percentage of the total concentration) (Carlson et Morrison, 1992)

Extractant (compartiment extrait)	Boue digérée				Boue chaulée			
	Cd ₍₁₎	Cu	Pb	Zn	Cd ₍₁₎	Cu	Pb	Zn
EDTA (fort complexant)	53,2	22,6	0	42,7	42,0	18,8	0	0
péroxyde d'hydrogène, pH 2 (composés organiques et sulfurés)	5,2	37,1	0	66,1	70,6	28,6	0	22,7
Acétate d'ammonium (fraction échangeable)	0	5,2	0	0	45,4	23,5	0	18,5
hydrochlorure d'hydroxylamine (carbonates, oxydes de Fe, Mn et fraction échangeable)	100	5,2	8,7	79,3	89,1	8,4	16,0	89,9
acétate de sodium, pH 5 (carbonates et fraction échangeable)	28,2	0	23,4	25,8	43,7	0	0	0

(1) Les concentrations de cadmium étant très faibles, les résultats concernant cet élément restent discutables.

tion des éléments sur la phase solide du sol ou leur précipitation sous forme de carbonates. L'apport de boues sur un sol initialement acide, puis chaulé provoque à la fois un déplacement des métaux vers la phase organique, leur précipitation sous forme inorganique et leur apparition dans la fraction résiduelle (non extractible) (Sims et Kline, 1991). Par exemple, les quantités de cuivre et de zinc échangeables (KNO_3) diminuent alors que celles extraites par EDTA et HNO_3 augmentent. Le cuivre initialement lié à la matière organique se déplace donc vers des formes liées aux oxydes lorsque le pH augmente. Ces auteurs montrent en outre une légère augmentation des fractions les plus labiles (échangeables) de cuivre, nickel, plomb et zinc après amendement calcaire.

Les métaux sont de moins en moins extractibles au cours du temps dans les sols calcaires (Bourg et Gadalia, 1991). Ceci est en accord avec les résultats obtenus au terrain qui montrent une diminution de l'extractibilité des métaux à mesure que l'on s'éloigne de la date d'épandage (Morel et Guckert, 1984; Juste et Solda, 1988; Morel et al., 1988a).

Cas particulier du cadmium

L'augmentation du pH du sol entraîne une diminution de la teneur de cadmium extractible à l'eau (Street et al., 1978; Mench et al., 1994; Marschner et al., 1995) et de cadmium échangeable (NH_4OAc , Andersson et Nilsson, 1974; CaCl_2 , Jackson et Alloway, 1991; MgCl_2 , Kuo et al., 1985; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Mench et al., 1994; NaNO_3 , Krebs et al., 1998). L'apport de boues et le chaulage du sol augmentent l'adsorption de Cd (Hooda et Alloway, 1994; McBride, 1980; McBride et al., 1981; Filius et al., 1998). Dans les sols calcaires, la solubilité du Cd semble surtout limitée par la formation de CdCO_3 , les formes $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ étant trop solubles pour participer à la précipitation de Cd (Street et al., 1978).

Il a été observé que les concentrations de cadmium soluble et échangeable (KNO_3) peuvent être parfois plus importantes dans les sols calcaires que dans les sols acides, lorsque ces sols ont été traités par des boues enrichies en CdSO_4 (Mahler et al., 1980; Mahler et al., 1982). La faible solubilité du cadmium dans les sols acides entraînerait une adsorption spécifique sur la kaolinite et les hydroxydes métalliques (Mahler et al., 1982). En fait, il n'y a pas de relation simple entre le pH du sol et la solubilité du cadmium; c'est la forme sous laquelle le métal est apporté au sol qui est déterminante. Ainsi, lors des travaux conduits par ces auteurs, le cadmium a été ajouté sous deux formes, boues et CdSO_4 , qui toutes deux alimentent le compartiment de cadmium extractible (Mahler et Ryan, 1988a). Le chaulage des sols n'a pas d'effet significatif sur l'état chimique du cadmium provenant des précédents culturels ou dérivant des boues, mais il entraîne une augmentation des fractions solubles et échangeables dans les sols ayant reçu du cadmium sous forme de sel (CdSO_4). La teneur de cadmium dans la fraction soluble est alors plus

élevée dans les sols chaulés que dans les sols non chaulés. Ceci serait à mettre en relation avec l'augmentation du calcium soluble qui entraîne une augmentation du cadmium en solution (Lagerwerff et Brower, 1972; Haghiri, 1976; Garcia-Miraya et Page, 1977). D'après ces études, il apparaît donc que le chaulage d'un sol ne modifie pas la proportion de cadmium échangeable lorsque cet élément provient des précédents culturels ou d'un apport de boues, mais augmente cette proportion lorsque le cadmium est apporté sous forme de sel.

Effets du chaulage sur la redistribution spatiale des éléments traces du sol

En général, les éléments métalliques en trace sont associés à la phase solide du sol. Dans le cas de contaminations, ils sont peu lessivables et restent dans les horizons supérieurs du sol, à l'exception de sols très sableux dans lesquels des teneurs élevées de Cu, Cd et Pb ont été retrouvées jusqu'à 60 cm de profondeur (Gomez et al., 1989; Baize, 1997a). En conditions très acides (pH = 3), les métaux peuvent être lessivés en profondeur (Pietz et al., 1989). Dans ce cas, une application de boue chaulée entraîne une augmentation du pH, et une réduction de la teneur de métaux dans la solution du sol prélevée à une profondeur de 1 m (Pietz et al., 1989). En ce qui concerne la diffusion, mécanisme prédominant de transport des éléments traces vers les racines, le chaulage provoque son ralentissement (Morel et al., 1988b; Wu, 1989).

Les entraînements particuliers par ruissellement et érosion constituent aussi une voie importante de transfert. Par leur effet d'amendement calcaire et organique, les boues chaulées contribuent à stabiliser la structure du sol (Morel et Guckert, 1981; Logan et Harrison, 1995), limitant ainsi les pertes d'éléments traces par entraînement particulaire horizontal. En ce qui concerne l'entraînement particulaire vertical, peu de données sont disponibles. Des travaux montrent une migration en profondeur du cuivre et du plomb associés aux fractions mobiles de la matière organique dans des sols podzoliques (Delas, 1966; Baize, 1997b). Il serait toutefois nécessaire de mieux connaître la contribution de ces processus à l'entraînement d'éléments en trace dans les sols suite à des apports de boues.

Effets du chaulage sur la biodisponibilité des métaux apportés aux sols par des boues

La biodisponibilité d'un élément métallique en trace est sa capacité à passer du sol vers un organisme; dans le cas des plantes, on utilise le terme de phytodisponibilité (Morel, 1996); la plante prélevant les éléments dans la solution du sol, cette définition correspond donc au passage de la solution du sol à la cellule racinaire. Les variations de phytodisponibilité des éléments traces peuvent avoir des conséquences sur le rendement et la composition des cultures ainsi que sur la faune du sol.

Effets sur le rendement des cultures

Aux doses compatibles avec la réglementation ($3 \text{ t MS ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$), les apports de boues chaulées ou non chaulées ne diminuent pas le rendement des cultures (Bidwell et Dowdy, 1987; Ozores-Hampton et al., 1994). Cependant lorsque la dose de boues apportée augmente dans des proportions massives - 10 t MS à $100 \text{ t MS ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ contre $3 \text{ t MS ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ aux doses maximales autorisées (arrêté du 8 janvier 1998) - le rendement diminue (Juste et Solda, 1979; Smith, 1994a), mais dans des proportions plus faibles si un chaulage est réalisé (Lagerwerff et al., 1977; Guckert et al., 1982; Valdares et al., 1983; Handreck, 1994; Roszyk et al., 1989). L'apport de boues enrichies artificiellement en cadmium, cuivre, nickel ou zinc sur un sol non chaulé, entraîne une diminution significative du rendement dans le cas du blé. Par contre après chaulage du sol, les effets phytotoxiques du zinc ou du nickel s'estompent, contrairement à ceux du cuivre et du cadmium (Bingham et al., 1979). Toutefois, l'addition de chaux ne modifie pas toujours le rendement, comme par exemple dans le cas de sols amendés avec des boues riches en cadmium et cultivés avec du ray-grass et du tabac (Mench et al., 1994).

A forte dose ($500 \text{ t ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ de boue liquide), des effets dépressifs sur les cultures ont pu être observés, attribués à des teneurs trop élevées de métaux comme le cuivre et le zinc (King et Morris, 1972). Dans ce cas, une incorporation simultanée de chaux sous forme CaO limite les effets négatifs sur le rendement, sauf pour les apports de boues les plus importants. La diminution de rendement des cultures provoquée par de fortes teneurs d'éléments métalliques dans les sols amendés par des boues est donc limitée lorsque que le pH est élevé (sol calcaire ou apport de boue chaulée).

Dans le cas particulier du cadmium, une réduction importante du rendement est observée en vases de végétation, lorsqu'on apporte 10 g/kg de sol de boues enrichies en CdSO_4 (soit $0,1$ à $320 \mu\text{g Cd g}^{-1}$ de sol) sur des sols acides et cal-

caires (Mahler et al., 1978) (tableau 3). Les teneurs de cadmium dans les plantes associées à une diminution de 50 % du rendement sont plus élevées en sol acide qu'en sol calcaire (Mahler et al., 1982). Il apparaît ainsi que le cadmium apporté sous forme de sels serait plus toxique pour la laitue et la betterave en sol calcaire qu'en sol acide mais avec des réponses différentes suivant les espèces végétales (Mahler et al., 1978, 1980, 1982; Valdares et al., 1983).

Effets du chaulage sur la teneur et la distribution des métaux dans les végétaux

L'augmentation de la dose de boues entraîne un accroissement de la teneur des éléments métalliques en trace dans les plantes (Lagerwerff et al., 1977; Juste et Solda, 1979; Guckert et al., 1982; Handreck, 1994). Toutefois l'accumulation des éléments métalliques en trace dépend de l'espèce végétale. De plus, la réponse des plantes aux métaux des boues et au chaulage varie aussi en fonction des éléments. Par exemple, la betterave et la tomate accumulent 2 à 3 fois plus de cadmium que le maïs en sol acide, tandis qu'aucune différence n'est observée pour le cuivre et le zinc (Malher et al., 1980).

L'apport de CaO diminue l'accumulation de métaux dans la betterave (Valdares et al., 1983; Kuo et al., 1985), le seigle (Lagerwerff et al., 1977), le ray-grass (Juste et Solda, 1988), la laitue et le chou (feuilles) (Jackson et Alloway, 1991), le pois (Krebs et al., 1998). Le chaulage du sol entraîne une diminution du manganèse, nickel et zinc, dans le blé et le soja mais les teneurs de cadmium, chrome, cuivre et plomb ne sont pas modifiées (Zimdahl et Foster, 1976; Roszyk et al., 1989; Lübben et Sauerbeck, 1991; Sims et Kline, 1991; Didier et al., 1993; Smith, 1994a). L'application de CaCO_3 réduit la teneur de Cr dans les plantes de manière significative, quelle que soit la forme de Cr apportée (sulfate, chlorure, boues) (Loch et al., 1993). Des boues stabilisées à la chaux apportées à deux sols dont le pH est inférieur à 5 entraînent une diminution de la teneur de cadmium dans le radis (racines et feuilles) et le trèfle violet (feuilles), mais pas dans la fétuque (feuilles) (Brown et Brush, 1992). Un apport de boue chaulée ne modifie pas les teneurs de cadmium dans la tomate et le concombre (Ozores-Hampton et al., 1994), mais entraîne une diminution des concentrations de manganèse et de zinc dans le blé (Sims, 1990).

Dans leurs expériences avec un apport de cadmium sous forme de boues et de sel, Mahler et al. (1982) observent que la biodisponibilité du métal est inférieure en sols calcaires alors que ceux-ci comportent le plus de cadmium extrait par une solution aqueuse de $(\text{NaPO}_3)_6$ à 0,1 % (USSL Staff, 1954). Ils notent également que l'absorption de cadmium par la betterave et le maïs est supérieure dans les sols non chaulés par rapport aux sols chaulés, alors que la teneur de cadmium extrait par $(\text{NaPO}_3)_6$ est en ordre inverse (Mahler et Ryan, 1988b). Ils en déduisent que la réduction de la teneur de cadmium des

Tableau 3 - Teneurs en cadmium dans le sol et dans la plante entraînant une réduction de rendement de 50 % (Mahler et al., 1978)

Table 3 - Decreasing yield (50 %) against soil and plant cadmium concentrations (Mahler et al., 1978)

	Sol acide	Sol calcaire
	[Cd] sol en $\mu\text{g.g}^{-1}$	
laitue	214	139
betterave	175	250
	[Cd] tissus en $\mu\text{g.g}^{-1}$	
laitue	470	160
betterave	714	203

feuilles par le chaulage serait due à l'activité racinaire contrôlant l'absorption du cadmium sur les sols chaulés. Des résultats analogues sont obtenus par Jackson et Alloway (1991), selon lesquels la quantité de cadmium extrait par l'EDTA augmente après chaulage du sol, alors que la teneur du métal dans les plantes diminue.

Enfin, même chaulées, les boues apportées à très haute dose, de 10 t MS à 100 t MS ha⁻¹ an⁻¹, entraînent un accroissement des teneurs de cadmium, cuivre, zinc et fer dans les feuilles de maïs. Toutefois, ces boues ne modifient pas les concentrations de plomb et nickel (Morel et al., 1988a ; Handreck, 1994). John et Van Laerhoven (1976) et Loch et al. (1993) montrent également que la teneur de cadmium dans les plantes est plus faible dans un sol chaulé que dans le sol non chaulé, sauf dans le cas de doses importantes de boues.

Dans la plante, les éléments métalliques en trace se distribuent de façon différente selon les organes (Cataldo et al., 1981). Par exemple, la teneur de cadmium dans les plantes diminue lorsque le pH augmente, mais cette diminution est variable suivant les tissus. Ainsi le cadmium est préférentiellement associé aux racines de la plupart des espèces cultivées sauf dans le cas de la laitue, de la carotte et du tabac (Maclean, 1976). Les teneurs de cadmium, zinc, plomb et chrome sont plus faibles dans le grain de blé que dans la paille, de même que le cuivre et le nickel sont plus concentrés dans les grains (Lübben et Sauerbeck, 1991). D'autres travaux montrent que les teneurs de cuivre, chrome et plomb sont identiques dans le grain et la paille de blé (Roszyk et al., 1989). Le chaulage d'un sol acide (pH 5,2) tend à réduire fortement la teneur de cadmium dans les grains de blé (Bingham et al., 1979 ; Sarkunan et al., 1991). La teneur en métaux est plus faible dans les parties comestibles de nombreux végétaux (grains, fruits, tubercules) que dans les autres organes (Maclean, 1976 ; Smith, 1994b).

Effets sur la faune du sol

Selon Brewer et Barrett (1995), les teneurs de cadmium, cuivre, plomb et zinc dans les vers de terre après 11 années d'épandages de boues sont supérieures à celles de vers provenant de sols non amendés. Les vers concentrent surtout le cadmium et le zinc dans leurs tissus. D'autres expériences confirment ces données, des vers de terre provenant de 4 sites amendés contiennent des concentrations plus élevées en cadmium, cuivre, zinc et plomb que les vers échantillonnés sur les sites témoins, mais les concentrations sont très variables et dépendent du type de boue appliqué (Beyer et al., 1982). Dans ce cas, le chaulage diminue la teneur de cadmium dans les vers et cette diminution est d'autant plus importante que le sol est acide. Par contre le chaulage n'a pas d'effets visibles sur les autres métaux. Les travaux de Tomlin et al. (1993) vont dans le même sens : des vers provenant de sols amendés avec des boues traitées avec du sulfate d'aluminium ont des

teneurs de cadmium élevée dans leur tissus tandis que les teneurs sont plus faibles dans le cas de boues chaulées (Tomlin et al., 1993).

Pendant les deux années suivant l'application des boues, quel que soit le traitement, les éléments métalliques en trace sont encore présents dans le sol sous forme disponible pour les organismes telluriques. Il semble que le chaulage commence à réduire les concentrations de cadmium, cuivre, zinc et plomb dans les vers de terre après seulement 2 ans (Benninger - Truax et Taylor, 1993).

Le cadmium absorbé par les vers est biologiquement disponible pour les animaux se nourrissant de ces vers. Par exemple, le cadmium se trouve lié majoritairement aux protéines chez le ver de terre, puis peut être métabolisé par le rat (Suzuki et al., 1980). Le chaulage de la boue diminue les teneurs d'éléments traces dans les organismes telluriques, et par conséquent réduit le risque d'accumulation de ces éléments dans la chaîne alimentaire.

Arrière effet du chaulage

Il a été particulièrement étudié lors de l'épandage de boues chaulées : une application de boues chaulées sur un sol contaminé en métaux par des résidus de charbon entraîne une augmentation du pH, et une diminution de la teneur de métaux dans la solution du sol -prélevée à l'aide de bougies poreuses- à une profondeur de 1 m. Ces effets sont significatifs pendant 3 ans après l'épandage, puis s'estompent les années suivantes (Pietz et al., 1989).

Des applications de boues d'épuration chaulées ont montré, lors d'essais de longue durée, un arrière effet des boues significatif. En effet, après une période de cinq années d'épandage de boues chaulées contenant des métaux lourds, les teneurs de cuivre, cadmium et zinc augmentent dans les feuilles de maïs, mais pas dans les grains (Morel et al., 1988a). Après un apport de boues pendant sept années dans un sol chaulé, Kiemnec et al. (1990) montrent également une augmentation de la concentration de Zn, Cd et Mn dans les feuilles de maïs, mais pas dans les grains. Par ailleurs, la mobilité des éléments métalliques en trace diminue au cours du temps tout en montrant des variations saisonnières, liées aux processus biologiques libérant les éléments dans la solution du sol (Morel et Guckert, 1984). Le chaulage d'un sol, consécutif à des apports de boues pendant 11 années, entraîne une diminution des teneurs de métaux dans les organismes telluriques deux ans après ce chaulage (Benninger -Truax et Taylor, 1993).

CONCLUSION

La mobilité et la biodisponibilité des éléments métalliques en trace dans les sols sont très largement dépendantes du pH du milieu. Dans les sols basiques, les métaux sont généralement présents sous des formes chimiques peu solubles.

Toutefois, certains éléments, existant dans les sols sous forme anionique (As, Mo, Se), présentent, au contraire, une mobilité et une biodisponibilité plus importantes lorsque le pH augmente. L'apport de boues chaulées conduit à des résultats analogues. Il a été observé cependant pour le cadmium une situation où le chaulage augmente la solubilité de l'élément dans des sols dont le pH varie de 5,5 à 7,1. Dans ce cas particulier, le métal est apporté sous forme du sel soluble CdSO_4 . Quant au cadmium apporté par une boue, sa solubilité n'est pas affectée par le chaulage. Il apparaît donc justifié de préconiser le maintien d'un pH élevé dans les sols qui reçoivent des boues d'épuration et, d'une façon générale, des produits susceptibles de contenir des éléments métalliques en trace en quantités suffisantes pour modifier les équilibres dans les sols. Ainsi le chaulage des boues est une pratique qui diminue la quantité de métaux solubles et biodisponibles pour les plantes et les organismes telluriques, tant par l'effet de dilution que par le déplacement des métaux vers des formes stables. Aussi, eu égard aux autres avantages qu'il offre - aspects sanitaires, odeurs, stabilisation des matières organiques, relèvement du pH du sol - le chaulage reste une solution intéressante pour l'utilisation des boues en agriculture. Enfin, à long terme, grâce au chaulage, les métaux apportés par les boues prennent des formes plus stables, moins mobiles et biodisponibles, et donc moins contaminantes vis-à-vis de l'environnement.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu financièrement par l'Ademe (contrat n°9575018).

BIBLIOGRAPHIE

- Andersson A., Nilsson K.O., 1974 - Influence of lime and soil pH on Cd availability to plants. *Ambio*, 3, 5 : 198-200.
- Arrêté du 8 janvier 1998 modifiant le décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. *Journal Officiel de la République française* : 1563-1571.
- Baize D., 1997a - Détection de contaminations modérées en éléments traces dans les sols agricoles. *Analisis Magazine*, 25, 9-10 : 29-35.
- Baize D., 1997b - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. INRA éditions, 408 p.
- Beckett P.H.T., 1989 - The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. In : *Adv. Soil Sci.*, Stewart, B A (ed.) 9 : 143-176
- Benninger-Truax M., Taylor D.H., 1993 - Municipal sludge metal contamination of old-field ecosystems : do liming and tilling affect remediation ? *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 : 1931-1943
- Beyer W.N., Chaney R.L., Mulhern B.M., 1982 - Heavy metal concentrations in earthworms from soil amended with sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 11 (3) : 381-385.
- Bidwell A.M., Dowdy R.H., 1987 - Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications. *J. Environ. Qual.* 16, 4 : 438-442.
- Bingham F.T., Page A.L., Mitchell G.A., Strong J.E., 1979 - Effects of liming an acid soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni, and Zn on yield and Cd content of wheat grain. *J. Environ. Qual.*, 8, 2 : 202-207.
- Bourg A., Gadhia A., 1991 - Adsorption du cadmium sur des terres de sols agricoles français typiques : cinétique et réversibilité de la fixation. *Rapport BRGM*.
- Brewer S.R., Barrett G.W., 1995 - Heavy metal concentrations in earthworms following long-term nutrient enrichment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 54 : 120-127.
- Brown J.R., Brush L. 1992 - Lime stabilized sludge treatment of acid soils relative to soil acidity minimums for sludge application. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 23, 11 & 12 : 1257-1273.
- Carlson C.E.A., Morrisson G.M., 1992 - Fractionation and toxicity of metals in sewage sludge. *Environ. Technol.*, 13 : 751-759.
- Cataldo D.A., Garland T.R., Wildung R.E., 1981 - Cadmium distribution and chemical fate in soybean plants. *Plant Physiol.*, 68 : 835-839.
- Conseil des Communautés Européennes, 1986, 1988 - Directive du Conseil du 12 juin 1986 modifiée par la directive du 2 décembre 1988 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture. 86/278/CEE, J.O. des Communautés Européennes du 30 août 1980.
- Delas J., 1966 - Etude des rapports entre cuivre et matière organique dans un podzol humoferrugineux accidentellement enrichi en cuivre. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.262, série D : 2688-2691.
- Didier V., Mench M., Gomez A., Manceau A., Tinet D., Juste C., 1993 - Réhabilitation de sols pollués par le cadmium : évaluation de l'efficacité d'amendements minéraux pour diminuer la biodisponibilité. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.316, série III : 83-88.
- Emmerich W.E., Lund L.J., Page A.L., Chang A.C., 1982 - Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.*, 11, 2 : 178-181.
- Feltz R.E., Logan T.J., 1985 - Residual cadmium forms in acid-extracted anaerobically digested sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 14 : 483-488.
- Filius A., Streck T. and Richter J. 1998 - Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH : isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.*, 27 : 12-18.
- Garcia-Miraya J., Page A.L. 1977 - Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am.*, J. 41 : 718-721.
- Gomez A., Wilbert J., Juste C., 1989 - Reconnaissance préliminaire des sols de six stations susceptibles d'être retenues comme sites d'observation de la qualité des sols en région Aquitaine. INRA Bordeaux. *Contrat Minist. Environnement*, 36p.
- Guckert A., Kienzler L., Morel J.L., 1982 - Etude de l'action à long terme de boues résiduaires urbaines chaulées riches en métaux lourds sur les propriétés d'un sol à fort complexe absorbant et sur les productions végétales. *C.R. Contrat d'Etude n° 78-131*, Ministère de l'Environnement.
- Haghiri F., 1976 - Release of cadmium from clays and plant uptake of cadmium from soil as affected by potassium and calcium amendments. *J. Environ. Qual.*, 5, 4 : 395-397
- Handreck K.A., 1994 - Effect of pH on the uptake of cadmium, copper, and zinc from soilless media containing sewage sludge. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25, 11-12 : 1913-1927.
- Hooda P.S., Alloway B.J. 1994 - Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils : effects of sludge application and ageing of sludged soils. *Water Air Soil Pollut.*, 74 : 235-250.
- Jackson A.P., Alloway B.J., 1991 - The bioavailability of cadmium to lettuce and

- cabbage in soils previously treated with sewage sludges. *Plant and Soil*, 132 : 179-186.
- John M.K., Van Laerhoven C.J., 1976 - Effects of sewage sludge composition, application rate, and lime regime on plant availability of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 5, 3 : 246-251.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M., Mocquot B., Feix I., Wiart J., 1995 - Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Rapport INRA-ADEME, 209 p.
- Juste C., Linères M., Gomez A., 1979 - Etude du pouvoir complexant des matériaux contenus dans les boues de stations d'épuration vis-à-vis des oligo-éléments et des éléments toxiques et action de ces complexes sur les végétaux. *Convention d'études Ministère de l'environnement* 75-23, 27 p.
- Juste C., Solda P., 1979 - Effets d'applications massives de boues urbaines riches en cadmium et en nickel sur une monoculture intensive de maïs. In : *First European Symposium Treatment and use of sewage sludge*. Alexandre R, Ott H (eds), 372-382.
- Juste C., Solda P.; 1988 - Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. *Agronomie*, 8, 10 : 897-904.
- Kiemnec G.L., Hemphill D.D., Hickey M., Jackson T.L., Volk V.V., 1990 - Sweet corn yield and tissue metal concentrations after seven years of sewage sludge applications. *J. Prod. Agric.*, 3, 2 : 232-237.
- King L.D., Morris H.D., 1972 - Land disposal of liquid sewage sludge : II. The effect on soil pH, Manganese, Zinc, and growth and chemical composition of rye (*Secale cereale* L.). *J. Environ. Qual.*, 1, 4 : 425-429.
- Krebs R., Gupta S.K., Furrer G., Schulin R., 1998 - Solubility and plant uptake of metals with and without liming of sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 27 : 18-23.
- Kuo S., Jellum E.J., Baker A.S., 1985 - Effects of soil type, liming, and sludge application on zinc and cadmium availability to swiss chard. *Soil Sci.*, 139, 2 : 122-130.
- Lagerwerff J.V., Brower D.L., 1972 - Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with chlorides of aluminium, calcium and sodium. *Soil Sci. Soc. Am.*, J. 36 : 734-737.
- Lagerwerff J.V., Biersdorf G.T., Milberg R.P., Brower D.L., 1977 - Effects of incubation and liming on yield and heavy metal uptake by rye from sewage-sludged soil. *J. Environ. Qual.*, 6, 4 : 427-431.
- Lake D.L., Kirk P.W.W., Lester J.N., 1984 - Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils : a review. *J. Environ. Qual.*, 13, 2 : 175-183.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N., 1996 - Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en trace du sol. *Agronomie*, 16, 201-215.
- Loch J., Györi Z., Vago I., 1993 - Examining the Cr uptake of Italian ryegrass from inorganic compounds and sewage-sludge in pot experiments. *Sci. Total Environ. Supplement*, 1993 : 347-355.
- Logan T.J., Harrison B.J., 1995 - Physical characteristics of alkaline stabilized sewage sludge (N-Viro Soil) and their effects on soil physical properties. *J. Environ. Qual.*, 24 : 153-164.
- Lübbers S., Sauerbeck D., 1991 - The uptake and distribution of heavy metals by spring wheat. *Water Air Soil Pollut.*, 57-58 : 239-247.
- McBride M.B., 1980 - Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surface. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 : 26-28.
- McBride M.B., Tyler L.D., Hovde D.A., 1981 - Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 : 739-744.
- Maclean A.J., 1976 - Cadmium in different plant species and its availability in soils as influenced by organic matter and additions of lime, P, Cd and Zn. *Can. J. Soil Sci.*, 56, 3 : 129-138.
- Mahler R.J., Bingham F.T., Page A.L., 1978 - Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils : effect on yield and cadmium uptake by lettuce and chard. *J. Environ. Qual.*, 7, 2 : 274-281.
- Mahler R.J., Bingham F.T., Page A.L., Ryan J.A., 1982 - Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils : effect on soil and nutrition of lettuce, corn, tomato, and swiss chard. *J. Environ. Qual.* 11, 4 : 694-700.
- Mahler R.J., Bingham F.T., Sposito G., Page A.L., 1980 - Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils : relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. *J. Environ. Qual.*, 9, 3 : 359-364.
- Mahler R.J., Ryan J., 1988a - Cadmium sulphate application to sludge-amended soils : II. Extraction of Cd, Zn, and Mn from solid phases. *Comm. in Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 15 : 1747-1770.
- Mahler R.J., Ryan J., 1988b - Cadmium sulphate application to sludge-amended soils : III. Relationship between treatment and plant available cadmium, zinc, and manganese. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19, 15 : 1771-1794.
- Marschner B., Henke U., Wessolek G., 1995 - Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 158 : 9-14.
- Mench M.J., Didier V.L., Löffler M., Gomez A., Masson P., 1994 - A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J. Environ. Qual.* 23, 1 : 58-63.
- Morel J.L., 1996 - Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. In : *Soil Ecotoxicology*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, (sous presse).
- Morel J.L., Guckert A., 1981 - Influence of limed sludge on soil organic matter and soil physical properties. In : *The influence of sewage sludge on physical and biological properties of soils*. Reidel Publishing Company, Catroux G. and L'hermite P., eds Dordrecht Holland, 25-42.
- Morel J.L., Guckert A., 1984 - Evolution en plein champ de la solubilité dans DTPA des métaux lourds du sol introduits par des épandages de boues urbaines chaulées. *Agronomie*, 4, 4 : 377-386.
- Morel J.L., Pierrat J.C., Guckert A., 1988a - Effet et arrière-effet de l'épandage de boues urbaines conditionnées à la chaux et au chlorure ferrique sur la teneur en métaux lourds d'un maïs. *Agronomie*, 8, 2 : 107-113.
- Morel J.L., Wu Q.T., Briaud E., Guckert A., 1988b - Mesure des coefficients de diffusion du cadmium dans des sols, dans la rhizosphère et dans des systèmes sol-boues, n° 86-193. *Convention Ministère de l'Environnement*.
- Ozores-Hampton M., Schaffer B., Bryan H.H., 1994 - Nutrient concentrations, growth, and yield of tomato and squash in municipal solid-waste-amended soil. *HortScience*, 29, 7 : 785-788.
- Pietz R.I., Carlson C.R., Peterson J.R., Zenz D.R., Lue-Hing C., 1989 - Application of sewage sludge and other amendments to coal refuse material : III. Effects on percolate water composition. *J. Environ. Qual.*, 18 : 174-179.
- Roszyk E., Spiak Z., Roszyk S., 1989 - The influence of sewage sludge on yield and chemical composition of plants. *Polish J. Soil Sci.*, XXII/2 : 79-84.
- Sarkunan V., Misra A.K., Nayar P.K., 1991 - Effect of compost, lime and P on cadmium toxicity in Rice. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 39 : 595-597.
- Silviera D.J., Sommers L.E., 1977 - Extractibility of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 6, 1 : 47-52.
- Sims J.T., 1990 - Nitrogen mineralization and elemental availability in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 19 : 669-675.

- Sims J.T., Kline J.S., 1991 - Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 20, 2 : 387-395.
- Smith S.R., 1994a - Effects of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environ. Pollut.*, 85 : 321-327.
- Smith S.R., 1994b - Effects of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-treated soils. II. Cadmium uptake by crops and implications for human dietary intake. *Environ. Pollut.* 86 : 5-13.
- Stover R.C., Sommers L.E., Silviera D.J., 1976 - Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollution Control Federation*, 48, 9 : 2165-2175.
- Street J.J., Sabey B.R., Lindsay W.L., 1978 - Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium. *J. Environ. Qual.*, 7, 2 : 286-290.
- Suzuki K.T., Yamamura M., Mori T., 1980 - Cadmium-binding proteins induced in the earthworm. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 9 : 415-424.
- Tomlin A.D., Protz R., Martin R.R., McCabe D.C., Lagace R.J., 1993 - Relationships amongst organic matter content, heavy metal concentrations, earthworm activity, and soil microfabric on a sewage sludge disposal site. *Geoderma*, 57 : 89-103.
- U.S. Salinity Laboratory Staff, 1954 - Methods for soil characterization, p. 83-126. In L.A. Richards (ed.) *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. Agric. Handb. no. 60, USDA. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Valdares J.M.A.S., Gal M., Mingelgrin U., Page A.L., 1983 - Some heavy metals in soils treated with sewage sludge, their effects on yield, and their uptake by plants. *J. Environ. Qual.*, 12, 1 : 49-56.
- Wiart J., Reveillere M., 1995 - La teneur en éléments traces métalliques des boues résiduaires des stations d'épuration urbaines françaises. *T.S.M.* 12, 913-922.
- Wu Q.T., 1989 - Biodisponibilité du cadmium dans des systèmes sol-plante. Thèse de doctorat de l'INPL, ENSAIA-Vandœuvre.
- Zimdahl R.L., Foster J.M., 1976 - The influence of applied phosphorus, manure, or lime on uptake of lead from soil. *J. Environ. Qual.*, 5, 1 : 31-39.