**UNIVERSITE D'ABOMEY-CALAVI**

# Thèse

Pour obtenir le grade de

## Docteur de l'Université d'Abomey-Calavi

En

***Sciences agroenvironnementales***

École Doctorale Pluridisciplinaire « Espace, Cultures et Développement »

***Mention : Gestion de l'Environnement***

***Discipline : Géosciences de l'Environnement et Aménagement du Territoire***

# Comment concilier l'intensification de l'agriculture périurbaine à l'aide des intrants organiques et la préservation durable des agrosystèmes tropicaux ?

Présentée et soutenue publiquement le *02 décembre 2016*

Par

**Nounagnon Richard HODOMIHOU**

**Composition du Jury :**

| | | |
|---|---|---|
| Djidjoho Joseph HOUNHOUIGAN, Professeur Titulaire | UAC, FSA, Cotonou, Bénin | Président |
| Hassan Bismarck NACRO, Professeur Titulaire | UPB, IDR, Bobo-Dioulasso, Burkina Faso | Rapporteur |
| Mianikpo Jean SOGBEDJI, Maître de Conférences | Université de Lomé, ESA, Togo | Rapporteur |
| Attanda Mouinou IGUE, Directeur de Recherche | INRAB, CRA-Agonkanmey, Bénin | Rapporteur |
| Frédéric FEDER, HDR | CIRAD, UPR 78, LMI IESOL, Dakar, Sénégal | Examinateur |
| Emmanuel DOELSCH, HDR | CIRAD, UPR 78, Montpellier, France | Examinateur |
| Kossi Euloge AGBOSSOU, Professeur Titulaire | UAC, FSA, Cotonou, Bénin | Directeur |
| Lucien Guillaume AMADJI, Professeur Titulaire | UAC, FSA, Cotonou, Bénin | Codirecteur |

# RÉSUMÉ

Le recyclage des produits résiduaires organiques (PRO) en agriculture urbaine et périurbaine permet de réduire l'utilisation des engrais chimiques et d'améliorer la fertilité des sols, mais induit des effets négatifs sur les agrosystèmes en raison de la présence de contaminants tels que les éléments traces métalliques (ETM). Ces contaminants peuvent s'accumuler dans les sols, impacter la qualité des cultures *via* le prélèvement par les racines, ou polluer les eaux souterraines par lixiviation.

Les objectifs de ce travail ont été (i) de caractériser les risques de pollution par quatre ETM (Zn, Cu, Pb et Cd) suite à des apports répétés de PRO dans deux agrosystèmes périurbains de Dakar localisés respectivement sur un Arénosol (sol sableux) et un Fluvisol (sol sablo-argilo-limoneux et modérément calcaire), et (ii) de mieux appréhender les mécanismes qui gouvernent la disponibilité, la biodisponibilité et la mobilité de ces ETM dans le système sol-eau-plante.

L'approche multi-échelle utilisée est constituée d'une enquête diagnostique sur le terrain et des expérimentations en conditions de laboratoire et de serre. L'enquête a permis de diagnostiquer les risques de contamination des sols par les ETM liés aux pratiques culturales dans les bassins maraîchers de Pikine (sur Arénosol) et de Rufisque (sur Fluvisol). La spéciation des ETM dans les sols et les PRO a été étudiée par la méthode d'extraction chimique séquentielle. La disponibilité et la biodisponibilité des ETM dans les mélanges sols-PRO incubés en conditions contrôlées ont été mesurées respectivement par la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin film) et par un test biologique (RHIZOtest). La mobilité des ETM a été étudiée en colonnes de sols. Pour ces expérimentations, deux doses (20 et 60 $T.ha^{-1}$) d'apport des boues de STEP (station d'épuration) et de fientes ont été apportées sur les deux sols.

L'étude diagnostique a révélé une contamination en ETM des horizons de surface des sols pour les parcelles cultivées comparativement aux zones non cultivées. Les horizons agricoles de l'Arénosol sont plus contaminés en ETM que ceux du Fluvisol en raison des pratiques culturales contrastées observées entre les deux bassins maraîchers. Dans le bassin de Pikine, les productions des cultures à cycle court sont intensifiées sur de petites superficies (<0,5 ha) avec un recours à l'utilisation dominante des boues de STEP et des eaux usées épurées. Par contre, dans le bassin de Rufisque, les productions des cultures à cycle long sur de grandes superficies (variant de 0,5 à 5 ha), dominent avec une utilisation prépondérante des fientes de volaille et de fumiers divers.

L'extraction chimique séquentielle des ETM dans les sols non fertilisés a montré une abondance des fractions facilement disponibles pour Zn et Cd, tandis que Cu et Pb sont présents sous la forme de fractions plus stables, liées à la matière organique (MO), aux oxyhydroxydes, et fraction résiduelle. Le fractionnement chimique des ETM dans les PRO a révélé une abondance des fractions facilement disponibles pour Zn et Cd dans les boues (72 et 60 % respectivement), et pour Zn et Pb dans les fientes (69 et 42 % respectivement).

L'application des boues et fientes de volaille a augmenté la disponibilité et la biodisponibilité des ETM dans l'Arénosol et le Fluvisol. Les plus fortes disponibilités et biodisponibilités en ETM ont été induites par les boues appliquées à 60 $T.ha^{-1}$ dans les deux sols. La disponibilité des ETM est plus importante dans l'Arénosol que dans le Fluvisol. Zn est l'ETM le plus disponible et biodisponible dans les deux sols. Ces résultats indiquent que la disponibilité des ETM dépend fortement des propriétés physico-chimiques des sols (pH, teneurs en MO, argiles, carbonates et phosphates), du type et de la dose des PRO appliqués, et de la spéciation des ETM dans ces sols et ces PRO. La biodisponibilité des ETM dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des sols, mais aussi des processus rhizosphériques qui régulent le prélèvement des ETM par la plante.

Les apports répétés de boues de STEP et de fientes de volailles ont engendré de fortes accumulations d'ETM dans les couches superficielles des colonnes des deux sols étudiés. Les quantités d'ETM lixiviés vers les profondeurs sont faibles dans les deux sols. Toutefois, les flux d'ETM lixiviés vers les profondeurs sont plus élevés dans l'Arénosol comparativement au Fluvisol. La Fiente appliquée à 60 $T.ha^{-1}$ a induit la plus forte mobilité des ETM dans les deux sols. Ainsi, la mobilité des ETM dans les sols étudiés dépend fortement de la quantité du carbone organique dissous apporté par les PRO et des caractéristiques physico-chimiques des sols.

Un traitement préalable comme le co-compostage des boues de STEP et des fientes de volailles avec des additifs inorganiques (la chaux par exemple) et une réglementation portant sur leur utilisation permettraient de réduire la contamination par les ETM de ces agrosystèmes périurbains de Dakar.

**Mots-clés :** Agriculture périurbaine ; épandage des produits résiduaires organiques ; éléments traces métalliques ; contamination ; Arénosol ; Fluvisol ; gestion durable.

## ABSTRACT

Organic wastes (OW) recycling in urban and suburban agricultures allow to reduce the use of chemical fertilizers and improve soil fertility. However, this strategy can lead to negative effects on agroecosystems due to the presence of contaminants such as trace elements (TE). Accumulation of these contaminants in soils can affect crop quality through the roots uptake, or pollute groundwater pollution by leaching.

The objectives of this study were: (i) to characterize the contamination risks of four TE (Zn, Cu, Pb and Cd) following repeated OW input in two mains suburban agroecosystems of Dakar, installed respectively on a Arenosol (sandy soil) and Fluvisol (sandy clay loam, and moderately calcareous soil), and (ii) to identify and understand the mechanisms governing the availability, bioavailability and mobility of these TE in the soil-water-plant system.

The multi-scale approach used was based on a diagnostic survey in field conditions, and experiments in laboratory and greenhouse conditions. A diagnostic survey was performed to identify the risk of soil contamination by TE related to farming practices in market gardening areas of Pikine (on Arenosol) and Rufisque (on Fluvisol). A study of TE speciation in soils and OW was realized using sequential chemical extraction method. Availability and bioavailability of TE in soil-OW mixtures incubated under controlled conditions were monitored by using respectively the DGT (Diffusive Gradient in Thin film) technique and a biological test (RHIZOtest). Finally TE mobility and transfer were studied in soil columns experiment. For these experiments, two doses (20 and 60 T.ha-1) of sewage sludge and poultry manure were applied on both soils.

The diagnostic study revealed a TE contamination of soil surface horizons for cultivated plots compared to non-cultivated plots. Superficial horizons of Arenosol were more contaminated by TE than Fluvisol, because of the contrasting cultural practices observed between both market gardening areas. At Pikine, short-cycle vegetables production were intensified in small farms scale (<0.5 ha) with a dominant use of sewage sludge and treated wastewater. While, in market gardening area of Rufisque, long term cycle vegetables were cultivated in large farms scale (from 0.5 to 5 ha), with a predominant use of poultry manure and various manures.

Sequential chemical extraction of TE in unfertilized soils showed an abundance of readily available fractions for Zn and Cd, while Cu and Pb are in the forms of more stable fractions bound to organic matter (OM), oxyhydroxides, and residual fraction. The chemical fractionation of TE in OW revealed an abundance of readily available fractions for Zn and Cd in sewage sludge (72 and 60% respectively), and for Zn and Pb in poultry manure (69 and 42% respectively).

The application of sewage sludge and poultry manure increased the availability and bioavailability of TE in Arenosol and Fluvisol. The highest availability and bioavailability of TE were induced by sewage sludge applied at 60 T.ha-1 in both soils. The TE availability was more important in the Arenosol than the Fluvisol. Zn was the most available and bioavailable TE in both soils. These results indicated that the TE availability was highly dependent on physicochemical properties of soils (pH, OM, clays, carbonates and phosphates contents), the type and dose of OW applied, and the TE speciation in these soils and OW. TE bioavailability depends on physicochemical properties of soils, and rhizosphere processes that regulate the TE uptake by plants.

Repeated application of sewage sludge and poultry manure resulted in a high TE accumulations in the columns surface layers of both soils. The amounts of TE leached into the depth were low in both soils. The flows of TE leached into the depth were higher in the Arenosol than the Fluvisol. The poultry manure applied at 60 $T.ha^{-1}$ lead to the highest TE mobility in both soils. Thus, TE mobility in the studied soils strongly depends on physicochemical properties of soils and the amount of dissolved organic carbon provided by the OW.

Pretreatment such as co-composting of sewage sludge and poultry manure with inorganic additives (e.g. lime), and regulation on their use could help to reduce TE contamination in these suburban agroecosystems of Dakar.



**Keywords:** Suburban agriculture ; organic matter spreading ; Heavy metals ; contamination ; Arenosol ; Fluvisol ; sustainable management.

## AVANT-PROPOS

*Les travaux de recherche de cette thèse s'inscrivent dans le cadre du programme ''Gestion des ressources Naturelles'' du* ***Conseil Ouest et Centre Africain pour la Recherche et le Développement Agricoles (CORAF)*** *et spécifiquement dans son projet intitulé : « Externalités négatives de l'intensification des sols cultivés en milieu périurbain : méthodes et outils d'évaluation et pratiques alternatives ». Ce projet qui couvre quatre pays (Burkina Faso, Sénégal, Togo et République du Congo), a pour objectif d'identifier les contaminations potentielles des sols par des éléments abiotiques, éléments traces métalliques ou biotiques pathogènes et de mettre au point des modes de gestion alternatifs pour prévenir des risques liés à l'usage massif d'intrants organiques ou minéraux dans les systèmes de production agricole périurbains intensifs. Je tiens à remercier le CORAF pour cet important soutien ayant favorisé la mise en œuvre de mon projet de thèse.*

*En outre, une allocation de recherche m'a été octroyée par l'AIRD (Agence Inter-établissement de Recherche pour le Développement), dans le cadre de son programme ''Doctorants du Sud'', mis en œuvre pour le compte du CIRAD (Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) et qui vise à consolider les potentiels de recherche des pays du Sud. C'est le lieu de remercier toute l'équipe de gestion de cette allocation de leur disponibilité et soutien au cours de cette thèse.*

*Au cours de la période de cette thèse, j'ai bénéficié de l'appui et l'encadrement permanents d'une équipe de Chercheurs et d'Enseignants-chercheurs qui n'ont ménagé aucunement leurs efforts pour le suivi quotidien de mes travaux. A cet effet, j'exprime ma profonde gratitude à ceux-ci, en particulier :* ***Frédéric FEDER*** *(Chercheur CIRAD et Encadrant principal de la thèse),* ***Emmanuel DOELSCH*** *(Chercheur CIRAD, Directeur adjoint de l'UPR 78 et Co-encadrant de la thèse****), Pr Euloge Kossi AGBOSSOU*** *(Enseignant-chercheur, Directeur du Laboratoire d'Hydraulique et de Maîtrise de l'Eau/FSA/UAC et Directeur de thèse),* ***Pr Lucien Guillaume AMADJI*** *(Enseignant-chercheur, Responsable du Laboratoire des Sciences du sol/FSA/UAC et Co-directeur de la thèse),* ***Dominique MASSE*** *(Chercheur IRD, et membre du comité de suivi),* ***Yacine BADIANE-NDOUR*** *(Chercheur ISRA, Co-Directrice du LMI IESOL et membre du comité de suivi) et* ***Frédéric Gérard*** *(Chercheur INRA UMR Eco & Sols et membre du comité de suivi).*

*Les travaux de cette thèse ont été conduits conjointement au* ***Laboratoire Mixte International Intensification Ecologique des Sols cultivés en Afrique de l'Ouest*** *(LMI IESOL, IRD-ISRA-CIRAD-UCAD, Campus de Bel- Air, Dakar, Sénégal) et dans* ***l'Unité de recherche ''Recyclage et risque''*** *(UPR 78, CIRAD, Montpellier, France). Les travaux de terrain étant basés à Dakar, cette disposition d'alternance m'a permis non seulement de mener à bien les travaux, mais aussi de diversifier mes sources de connaissances. Ainsi, je voudrais adresser ma profonde reconnaissance aux différents membres (responsables, personnels administratifs et techniciens) de ces deux plateformes qui ont grandement contribué au bon déroulement de cette thèse tant sur le plan scientifique qu'administratif. Il s'agit particulièrement à l'URP 78/Montpellier de Jean-Marie PAILLAT, (Directeur de l'unité), Brigitte MAYOR (Assistante de gestion de l'unité) et des techniciens Patrick CAZEVIEILLE (actuellement à la retraite), Claire CHEVASSUS-ROSSET, Mélanie MONTES, Jean-Luc MARGER (actuellement à la retraite), et au LMI IESOL/Dakar de Laurent COURNAC (Directeur du LMI IESOL), Komi ASSIGBETSE (pour ses conseils), Pourméra GASSAMA (assistante de gestion du LMI IESOL) et des techniciens Moustapha SANE, Omar FAYE, Amadou DIOP et Lamine SAGNA.*

*Par ailleurs, je voudrais exprimer ma reconnaissance à l'****US49*** *(Unité de Service - Analyse, CIRAD, Montpellier) pour l'utilisation de leur équipement pour les analyses de laboratoire. Enfin, je voudrais remercier* ***Bernard ANGELETTI*** *(responsable de la plateforme LA-ICP-MS / CEREGE, Aix Marseille) pour son expertise dans le dosage des ETM à l'ICP-MS.*

# ABREVIATIONS ET SIGLES

ANSD : Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie
AUP : agriculture urbaine et périurbaine
CEREGE : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement
CIRAD : Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement
CMR : Capacité Maximale de Rétention en eau du sol
CORAF : Conseil Ouest et Centre Africain pour la Recherche et le Développement Agricoles
COD : carbone organique dissous
CSE : Centre de Suivi Ecologique
CEC : capacité d'échange cationique
Cu : Cuivre
Cd : Cadmium
DGT: Diffusive Gradient in Thin film
DST : Direction des Services Techniques de la mairie de Cotonou
DBH : défaut de bilan hydrique
EUD : eaux usées domestiques
EUE : eaux usées épurées
ETM : éléments traces métalliques
FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations
FSA : Faculté des Sciences Agronomiques
FE : facteur d'enrichissement
FPGN : fond pédogéochimique naturel
ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IRD : Institut de Recherche pour le Développement
ISRA : Institut Sénégalais de Recherches Agricoles
LMI IESOL : Laboratoire Mixte International - Intensification écologique des sols cultivés en Afrique de l'Ouest
MO : matière organique
MOS : matière organique du sol
MOD : matière organique dissoute
MOP : matière organique particulaire
MOE : matière organique exogène
MS : matière sèche Pb : Plomb
PED : pays en développement
PRO : produits résiduaires organiques
UAC : Université d'Abomey-Calavi - Bénin
UCAD : Université Cheikh Anta Diop de Dakar - Sénégal
UNDP: United Nations Development Programme
UICN : Union Internationale pour la Conservation de la Nature
STEP : station d'épuration
$T.ha^{-1}$ : tonne par hectare
VP : volume poral
Zn : Zinc

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE ..... 2
**PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET CLARIFICATION DES CONCEPTS** ..... 5
**CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE** ..... 6
1.1- Concept de l'agriculture urbaine et périurbaine ..... 6
1.2- Concept de produits résiduaires organiques ..... 8
1.3- Recyclage des produits résiduaires organiques dans l'agriculture périurbaine ..... 9
1.4- Les éléments traces métalliques ..... 11
1.4.1- Concept et définition ..... 11
1.4.2- Présentation et description des ETM considérés dans cette étude ..... 11
1.4.3- Fond pédogéochimique et sources de contamination des sols par les ETM ..... 14
1.4.4- Spéciation des ETM dans les sols ..... 16
1.4.5- Mobilité et biodisponibilité des ETM dans le système Sol – Eau – Plante ..... 23
1.5- Éléments traces métalliques et recyclage agricole des PRO ..... 25
1.5.1- Teneurs totales et spéciation des ETM dans les PRO ..... 25
1.5.2- Accumulation des ETM dans les sols amendés ..... 28
1.5.3- Transfert sol-plante des ETM en contexte de recyclage agricole ..... 29
1.5.4- Transfert des ETM vers les nappes en contexte de recyclage agricole ..... 29
1.6- Conclusion ..... 30
**CHAPITRE 2 : APERÇU DU MILIEU D'ETUDE, HYPOTHESES ET STRATEGIE DE RECHERCHE** ..... 31
2.1- Zone d'étude : région de Dakar ..... 31
2.1.1- Caractéristiques géographiques et climatiques ..... 31
2.1.2- Caractéristiques hydrogéologiques, géomorphologiques et pédologiques ..... 33
2.1.3- Caractéristiques démographiques et économiques ..... 35
2.1.4- Caractéristiques de l'agriculture urbaine et périurbaine ..... 36
2.1.5- Sources des produits résiduaires organiques et leur recyclage dans l'agriculture urbaine et périurbaine ..... 38
2.1.6- Impacts environnementaux du recyclage agricole des produits résiduaires organiques ..... 41
2.2- Hypothèses et objectifs ..... 42
2.2.1- Questions et hypothèses de recherche ..... 42
2.2.2- Objectifs ..... 42
2.3- Stratégie de recherche ..... 43
**DEUXIÈME PARTIE : CARACTÉRISATION DES EXPLOITATIONS, DIAGNOSTIC DE CONTAMINATION ET SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LES AGROSYSTÈMES PÉRIURBAINS DE DAKAR** ..... 46

**CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES EXPLOITATIONS ET DIAGNOSTIC DE CONTAMINATION DES AGROSYSTEMES PERIURBAINS DE DAKAR PAR LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES** ..... 47
3.1- Introduction ..... 47
3.2- Matériel et méthodes ..... 47
3.2.1- Sites d'étude ..... 47
3.2.2- Approche méthodologique ..... 48
3.2.3- Analyses chimiques des sols ..... 48
3.2.4- Analyse statistique ..... 49
3.3- Résultats et discussion ..... 49
3.3.1- Caractéristiques des exploitations ..... 49
3.3.2- Impacts des pratiques culturales sur les propriétés chimiques et les teneurs totales en ETM des sols ..... 52
3.3.3- Comparaison des bassins maraîchers de Pikine et Rufisque en termes de contaminations en ETM ..... 59
3.4- Conclusion ..... 61
**CHAPTER 4: ASSESSMENT OF METALS SPECIATION IN SOILS AND ORGANIC WASTES USED AS FERTILIZERS IN THE SUBURBAN AGRICULTURAL AREA OF DAKAR, SENEGAL** ..... 63
4.1- Introduction ..... 63
4.2- Material and methods ..... 64
4.2.1. Soils and organic wastes sampling procedure ..... 64
4.2.2. Soils and organic wastes characterization ..... 64
4.2.3. Sequential extraction: *mGSC* procedure ..... 64
4.2.4. Element analysis ..... 65
4.2.5. Statistical analysis ..... 66
4.3. Results ..... 66
4.3.1. Soils and organic wastes properties ..... 66
4.3.2. Total metals concentrations ..... 67
4.3.3. Sequential extraction with *mGSC* scheme ..... 68
4.3.3.1. Reproducibility and heavy metal recovery ..... 68
4.3.3.2. Metals distribution in soils ..... 69
4.3.2.3. Metals distribution in organic wastes ..... 71
4.4. Discussion ..... 73
4.4.1. Physicochemical properties of soils and organic wastes ..... 73
4.4.2. Total metals concentrations ..... 74
4.4.3. Sequential extraction with *mGSC* scheme ..... 75
4.4.3.1. Metals distribution in soils ..... 75

4.4.3.2. Metal distribution in organic wastes ..... 77
4.5. Conclusion ..... 78
**TROISIÈME PARTIE : COMPORTEMENT DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LE SYSTÈME SOL-EAU-PLANTE APRÈS APPORT DES PRODUITS RÉSIDUAIRES ORGANIQUES** ..... 79
**CHAPITRE 5 : IMPACTS DE L'APPLICATION DES PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES SUR LA DISPONIBILITE ET LA BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES AGROSYSTEMES PERIURBAINS DE DAKAR** ..... 80
5.1- Introduction ..... 80
5.2- Matériels et méthodes ..... 81
5.2.1- Expérimentations ..... 81
5.2.1.1- Incubation en conditions contrôlées : étude de la minéralisation potentielle de la matière organique ..... 81
5.2.1.2- Étude de la disponibilité des ETM par échantillonnage passif : la technique de Diffusive Gradient in Thin films ..... 82
5.2.1.3- Étude de la biodisponibilité des ETM par un test biologique : le RHIZOtest ..... 84
5.3- Méthodes statistiques ..... 86
5.4- Résultats et discussion ..... 87
5.4.1- Modifications des paramètres physico-chimiques induites par les produits résiduaires organiques au cours des incubations ..... 87
5.4.1.1- Minéralisation du carbone et de l'azote des produits résiduaires organiques ..... 87
5.4.1.2- Évolutions du pH des solutions de sol au cours de la minéralisation des produits résiduaires organiques ..... 90
5.4.1.3- Évolution du carbone organique dissous au cours de la minéralisation des produits résiduaires organiques dans les sols ..... 91
5.4.2- Disponibilité des ETM dans les sols ..... 92
5.4.2.1- Impacts de l'application des produits résiduaires organiques et de la durée d'incubation sur les flux de disponibilité des ETM mesurés par la DGT dans les sols ..... 92
5.4.2.2- Influence des paramètres physico-chimiques des mélanges sols-PRO incubés sur les flux de disponibilité des ETM : Corrélations multiples entre les flux de disponibilité des ETM et le flux net de C-$CO_2$ émis, la concentration en COD et le pH ..... 96
5.4.3- Biodisponibilité des ETM dans les sols ..... 104
5.4.3.1- Impacts des traitements et de la durée d'incubation sur les biomasses des choux ..... 104
5.4.3.2- Impacts des traitements et de la durée d'incubation sur la biodisponibilité des ETM dans les sols ..... 105
5.4.3.3- Paramètres physico-chimiques déterminant la biodisponibilité des ETM dans l'Arénosol et le Fluvisol : corrélations multiples entre les flux d'ETM biodisponibles et le flux net de C-$CO_2$ émis, la concentration en COD et le pH des mélanges sols-PRO incubés ..... 108
5.4.4- Corrélations entre flux d'ETM disponibles et biodisponibles : comparaison des techniques de DGT et du RHIZOtest ..... 111

5.4.5- Concentrations des ETM dans les plantes de choux issues du RHIZOtest ..... 114
5.4- Conclusion ..... 116
**CHAPITRE 6 : IMPACTS DE L'APPLICATION DES PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES SUR LA MOBILITE ET LE TRANSFERT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES EN COLONNES DE SOLS** ..... 117
6.1- Introduction ..... 117
6.2- Matériel et méthodes ..... 118
6.2.1- Sites et échantillonnage des sols et reconstitution des colonnes ..... 118
6.2.2- Description du dispositif de colonnes et de prélèvement de lixiviats ..... 118
6.2.3- Modalités expérimentales ..... 119
6.2.4- Apports et prélèvements d'eau ..... 120
6.2.5- Culture, récolte et traitement des plants de laitue ..... 120
6.2.6- Paramètres mesurés, analysés et calculés ..... 121
6.2.7- Méthodes statistiques ..... 122
6.3- Résultats et discussion ..... 124
6.3.1- Régime hydrique ..... 124
6.3.1.1- Suivi de l'ensemble des termes du bilan hydrique ..... 124
6.3.2- Évolutions des paramètres physico-chimiques des lixiviats ..... 126
6.3.2.1- Évolution des pH des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes ..... 126
6.3.2.2- Évolution des concentrations en COD des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes ..... 128
6.3.2.3- Évolution des concentrations en ETM des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes ..... 130
6.3.3- Influence du carbone organique dissous sur la mobilité des ETM dans l'Arénosol et le Fluvisol : relations linéaires simples entre les concentrations en ETM et la concentration en COD des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur ..... 133
6.3.4- Flux cumulés en ETM à l'entrée, 20 et 40 cm des colonnes d'Arénosol et du Fluvisol sans plantes et cultivées ..... 135
6.3.5- Impacts des apports successifs de PRO sur la culture de laitue en colonnes ..... 137
6.3.5.1- Impacts des apports de PRO sur la biomasse de laitue ..... 137
6.3.5.2- Facteurs de bioaccumulation des ETM dans les plantes de laitues ..... 138
6.3.5.3- Impacts des apports de PRO sur les exportations en ETM des plantes de laitue ..... 140
6.3.6- Bilan en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols ..... 141
6.4- Conclusion ..... 144
**CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES** ..... 146
**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES** ..... 152
**ANNEXES** ..... 174

# LISTE DES FIGURES

Figure I- 1 : Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments essentiels (Ce) et non essentiels (Cne) dans l'alimentation des animaux (Walker *et al*., 2012)..... 11
Figure I- 2 : Schéma de l'acquisition des teneurs en ETM dans les sols (Baize, 1997). ..... 15
Figure I- 3 : Différentes formes et localisations des phases liquide et solide des ETM dans les sols (Baize, 1997). ..... 18
Figure I- 4 : Interaction entre les métaux et les microorganismes (Ledin, 2000). ..... 23
Figure I- 5 : Biodisponibilité des métaux pour les plantes à trois composantes : disponibilité environnementale, biodisponibilité environnementale et biodisponibilité toxicologique (Lanno *et al*., 2004 ; Bravin, 2008 ; ISO, 2008). ..... 24

Figure 2. 1 : Carte administrative de la région de Dakar. ..... 31
Figure 2. 2 : Répartition actuelle des isohyètes au Sénégal (Tandia *et al*., 2004). ..... 32
Figure 2. 3 : Diagramme ombrothermique de la région de Dakar (1970 – 2003) (Source des données : Météorologie nationale). ..... 33
Figure 2. 4 : Carte pédologique de la presqu'île du Cap Vert – Dakar (Maignien, 1959), illustrant les deux points de prélèvement des sols expérimentaux. ..... 35
Figure 2. 5 : Schéma conceptuel de la stratégie de recherche adoptée dans ce travail. ..... 43

Figure 3. 1 : Natures et proportions des eaux utilisées par les maraîchers pour irriguer les cultures dans les bassins de Pikine (A) et Rufisque (B). ..... 50
Figure 3. 2 : Natures et proportions des PRO utilisés par les maraîchers pour fertiliser les sols dans les bassins de Pikine (A) et Rufisque (B). ..... 51
Figure 3. 3 : Inventaires des cultures pratiquées dans les bassins maraîchers de Pikine (A) et Rufisque (B). ..... 52
Figure 3. 4 : Profils de pH et des concentrations en carbone organique, azote total, phosphore total et assimilable (Olsen-Dabin) des sites 1 et 2 sondés sur l'Arénosol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type). ..... 53
Figure 3. 5 : Profils des concentrations en cations échangeables ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Na^{+}$) et de la CEC des sites 1 et 2 sondés sur l'Arénosol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type). ..... 54
Figure 3. 6 : Profils des concentrations totales en Cu, Zn, Pb et Cd des sites 1 et 2 sondés sur l'Arénosol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type). ..... 55
Figure 3. 7 : Profils de pH et des concentrations en carbone organique, azote total, phosphore total et assimilable (Olsen-Dabin) des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type). ..... 56
Figure 3. 8 : Profils des concentrations en cations échangeables ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Na^{+}$) et de la CEC des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type). ..... 58
Figure 3. 9 : Profils des concentrations totales en Cu, Zn, Pb et Cd des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type). ..... 59

Figure 4. 1 : Metals fractionation in soils determined by the *m*GSC's sequential extraction scheme. 69
Figure 4. 2 : Distribution of available and immobile forms of metals in soils. ..... 71

Figure 4. 3 : Metals fractionation in sewage sludge and poultry manure determined by the mGSC's sequential extraction scheme. ..... 72
Figure 4. 4 : Distribution of available and immobile forms of metals in sewage sludge and poultry manure from agricultural area of Dakar. ..... 72

Figure 5. 1 : Représentation schématique d'une section transversale (a) et démontage descriptif (b) du dispositif DGT (Zhang and Davison, 2006 ; Zhang et *al.*, 1998)..... 82
Figure 5. 2 : Représentation schématique du dispositif DGT mis en contact avec le sol incubé (a) et l'ensemble du dispositif déployé en image (b). ..... 83
Figure 5. 3 : Représentation schématique des deux phases du RHIZOtest (http://rhizotest.cirad.fr/).85
Figure 5. 4 : Évolutions des flux nets et des quantités cumulées de C-$CO_2$ émis (a et c respectivement pour Arénosol ; b et d respectivement pour Fluvisol) et des coefficients de minéralisation du carbone (e et f respectivement pour Arénosol et Fluvisol) des PRO appliqués dans les sols. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des trois répétitions. ..... 88
Figure 5. 5 : Évolutions des quantités cumulées de N minéral dans les mélanges sols-PRO incubés au cours du temps (a et b respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des trois répétitions. ..... 89
Figure 5. 6 : Évolutions du pH des solutions des mélanges sols-PRO incubés au cours du temps (a et b respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol). ..... 90
Figure 5. 7 : Évolutions des concentrations en COD des solutions des mélanges sols-PRO incubés au cours du temps (a et b respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des trois répétitions. ..... 91
Figure 5. 8 : Évolutions des flux de Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) disponibles mesurés par la DGT dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (courbes de gauche) et Fluvisol (courbes de droite). Moyenne ± écart-type des trois répétitions..... 94
Figure 5. 9 : Correlations significatives entre les flux nets du C-$CO_2$ émis et les flux de disponibilité du Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (graphiques de gauche) et Fluvisol (graphiques de droite). R et R' correspondent respectivement aux coefficients de corrélation linéaire (Pearson) et non linéaire (Spearman). ..... 101
Figure 5. 10 : Correlations significatives entre le pH et les flux de disponibilité du Zn (a et b), Cd (c et d) et Pb (e et f) dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (graphiques de gauche) et Fluvisol (graphiques de droite). R correspond au coefficient de corrélation linéaire (Pearson). ..... 102
Figure 5. 11 : Correlations significatives entre les concentrations en COD des solutions de sol et les flux de disponibilité du Cu (a : Fluvisol), Zn (b et c), Cd (d et e) et Pb (f et g) dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (graphiques de gauche) et Fluvisol (graphiques de droite). R correspond au coefficient de corrélation linéaire (Pearson)..... 103
Figure 5. 12 : Boxplot des biomasses sèches des plantes de *B. Oleracea* récoltées au terme du RHIZOtest..... 105
Figure 5. 13 : Évolutions des flux de Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) biodisponibles mesurés par la RHIZOtest dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (courbes de gauche) et Fluvisol (courbes de droite). Moyenne ± écart-type des trois répétitions..... 107
Figure 5. 14 : Analyse comparative des flux nets disponibles et flux cumulés biodisponibilité du Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) dans les mélanges sols-PRO incubés : *Arénosol* (graphiques de gauche) et *Fluvisol* (graphiques de droite). R = coefficient de corrélation linéaire (Pearson)..... 113
Figure 5. 15 : Concentrations cumulées en ETM dans les plantes de choux developpées en contact des sols incubés à 1 et 88 jours (graphiques de gauche : A, C, E et G respectivement pour Zn, Cu, Pb et

Cd), et écarts de concentrations cumulées en ETM des plantes entre les deux dates d'incubation (graphiques de droite : B, D, F et H respectivement pour Zn, Cu, Pb et Cd). *nd = non détecté*. Les moyennes ± écartypes suivies de la même lettre (a, b, c, …) au sein d'une même série ne sont pas significativement différentes entre elles au seuil de 5 %..... 115

Figure 6. 1 : Schéma descriptif du dispositif de colonnes et de collecteurs de lixiviats..... 118
Figure 6. 2 : Évolution des termes du bilan hydrique des colonnes de sols « Témoins » sur toute la période de l'expérimentation (85 jours) : Arénosol sans plante (a) et cultivé en laitue (b) ; Fluvisol sans plante (c) et cultivé en laitue (d). ..... 125
Figure 6. 3 : Évolution des pH moyens des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types des moyennes des répétitions de chaque modalité. ..... 127
Figure 6. 4 : Évolution des concentrations moyennes en COD des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. ..... 129
Figure 6. 5 : Évolution des concentrations moyennes en Cu des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. ..... 131
Figure 6. 6 : Évolution des concentrations moyennes en Zn des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. ..... 132
Figure 6. 7 : Flux cumulés de Zn, Cu, Pb et Cd lixiviés à 20 et 40 cm des colonnes d'Arénosol (a, c, e et g respectivement) et Fluvisol (b, d, f et h respectivement) sans plante et cultivés après deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. Valeurs moyennes ± écarts-type. ..... 136
Figure 6. 8 : biomasses sèches récoltées au terme des deux cycles culturaux de laitue sur les colonnes de sols. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types des moyennes des répétitions de chaque modalité. Les moyennes suivies d'une même lettre au sein d'une même série ne sont pas significativement les unes des autres au seuil de 5 %..... 137
Figure 6. 9 : Facteurs de bioaccumulation (FBA) des ETM dans les plantes de laitue pour les deux cycles culturaux. Valeurs moyennes ± écarts-type. ..... 138
Figure 6. 10 : Exportations en ETM des plantes de laitue pour les deux cycles culturaux. Valeurs moyennes ± écarts-type. Les moyennes suivies d'une même lettre au sein d'une même série ne sont pas significativement les unes des autres au seuil de 5 %. ..... 140
Figure 6. 11 : bilans en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols. ..... 142
Figure 6. 12 : comparaison entre les différences de stocks de Zn et Cu cumulés dans la couche 0-20 cm des colonnes de sols et celles estimées à partir des entrées et sorties de ces ETM de la même couche au cours de l'expérimentation. ..... 143

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1 : Concentrations totales en Zn et Cu des fientes de volailles et de boues de STEP de quelques pays dans le monde. ..... 26
Tableau 1. 2 : Les apports annuels de Zn et du Cu dans les sols agricoles en Angleterre et Pays de Galles (Nicholson *et al.*, 2003), France (Belon *et al*., 2012) et Chine (Luo *et al*., 2009). ..... 27
Tableau 1. 3 : Quelques références sur la spéciation du Zn et du Cu dans les fientes de volailles et les boues de STEP. ..... 28

Tableau 3. 1 : Comparaison des facteurs d'enrichissement en ETM des profils de sols étudiés avec ceux des horizons superficiels des agricoles de l'Angleterre et Pays de Galles (Nicholson *et al*., 2003), Chine (Luo *et al*., 2009) et France (Belon *et al*., 2012). ..... 60

Table 4. 1 : Operating conditions required in *mGSC* sequential extraction procedure for 1 and 0.5 g of soil and organic waste respectively. ..... 65
Table 4. 2 : Physicochemical properties and total metals concentrations of soils and organic wastes 67
Table 4. 3 : Sum of heavy metals fractions, total concentrations (n=3, mean ± SD) and recovery Mean heavy metals concentrations ..... 68
Table 4. 4 : Comparison of total metals concentrations in soils studied with the world-soils average (Kabata-Pendias, 2011) and the Limits standard according to French Legislation (JORF, 1998). ..... 74

Tableau 5. 1 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la disponibilité des ETM dans l'Arénosol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression. ..... 98
Tableau 5. 2 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la disponibilité des ETM dans le Fluvisol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression. ..... 99
Tableau 5. 3 : Analyse statistique des données de biomasses sèches de plantes de *B. oleracea* récoltées au terme du RHIZOtest ..... 104
Tableau 5. 4 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la biodisponibilité des ETM dans l'Arénosol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression. ..... 109
Tableau 5. 5 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la biodisponibilité des ETM dans le Fluvisol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression. ..... 110

Tableau 6. 1 : les modalités expérimentales. ..... 119
Tableau 6. 2 : synthèse de l'ensemble des termes du bilan hydrique dans les colonnes de sols entre le début et la fin de l'expérimentation. ..... 125
Tableau 6. 3 : synthèse des résultats d'analyse de régression linéaire simple entre les concentrations en ETM et COD des lixiviats collectés aux profondeurs 20 et 40 cm des colonnes de l'Arénosol et du Fluvisol. ..... 133
Tableau 6. 4 : comparaison des concentrations moyennes en Pb et Cd des laitues et avec les teneurs maximales admises dans les denrées alimentaires par le règlement (CE) n°466/2001. Les concentrations sont exprimées en $mg.kg^{-1}$ de poids frais. ..... 141
Tableau 6. 5 : facteurs d'enrichissement (FE) en ETM de la couche 0 –20 cm des colonnes de l'Arénosol et du Fluvisol amendés par les différentes doses de PRO ..... 143

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

# INTRODUCTION GENERALE

L'environnement sur la Terre et son évolution sous l'influence des activités humaines sont devenus des préoccupations majeures de la recherche. L'approche biogéochimique constitue un cadre unitaire pour étudier l'environnement de la surface terrestre. Ce cadre repose sur l'étude des cycles biogéochimiques qui caractérisent la biosphère, et sont plus ou moins liés aux cycles géochimiques généraux. La notion de « cycles biogéochimiques » étant pris dans son sens le plus large, à savoir la connaissance de la redistribution des éléments chimiques (majeurs ou traces), telle que celle-ci se fait, soit dans les écosystèmes naturels, soit lorsque ces derniers y ont été introduits, comme dans les milieux anthropisés (Académie des Sciences, 2007). Les mutations de notre société qui se traduisent par l'augmentation de l'émission des gaz à effet de serre ou l'augmentation de la production de déchets bouleversent profondément la géosphère en affectant ces cycles (Doelsch, 2010). Ces changements environnementaux résultent d'une part, du développement industriel et urbain, de l'intensification de la production agricole, et d'autre part, de la constante croissance démographique (Cohen, 2004 ; Hardoy *et al*., 2001).

Les projections des Nations Unies sur la croissance de la population mondiale sont alarmantes surtout dans les pays en développement (PED), et particulièrement dans les zones urbaines. Ainsi en Afrique subsaharienne, plus de la moitié de la population vivra dans de grandes villes en 2035 (Cohen, 2006 ; UN, 2012). Cette urbanisation impose à la société d'assurer une production alimentaire de plus en plus élevée. Selon Mougeot et Moustier (2004), d'ici 2030, la population mondiale augmentera de 3 milliards d'individus, dont 95 % dans les PED, la production de nourriture devra doubler, et celle des produits résiduaires organiques (PRO) sera quadruplée dans les villes.

Dans ces contextes, les agricultures urbaines ou périurbaines, facteurs de développement, sont par conséquent en plein essor avec des productions de cultures à haute valeur ajoutée telles que les fruits et légumes, mais aussi des élevages intensifs. Ces pratiques d'intensifications périurbaines permettent non seulement de maintenir une production élevée, répondant à un besoin des populations urbaines en termes de sécurité alimentaire et de diversification des ressources alimentaires, mais également la mise en place de filières courtes de distribution créatrices d'emplois et de richesse (De Bon *et al*., 2010 ; Ellis and Sumberg, 1998). Pour intensifier ces productions dans un contexte d'enchérissement des engrais minéraux, le recours aux PRO d'origine agricole (lisiers, fumiers, fientes, composts…), urbaine (boues de station d'épuration, déchets ménagers, etc.) et agro-industrielle (déchets d'abattoirs, tourteaux, vinasses, etc) est fréquent, mais peu maitrisé (Cofie *et al*., 2006 ; Doelsch *et al*., 2011 ; N'Dienor, 2006).

Cette stratégie de recyclage ou de gestion des PRO permet d'augmenter les teneurs en matière organique (MO) des sols et d'améliorer leur fertilité, et pourrait contribuer à la limitation des émissions nettes de gaz à effet de serre en séquestrant du carbone dans les sols (Clapp *et al*., 2007 ; Lal *et al*., 2007 ; Peltre, 2010). Cependant, l'optimisation des intrants organiques demeure très dépendante de la connaissance de leurs compositions et de leurs propriétés. En Afrique subsaharienne, ces systèmes périurbains peuvent contribuer à la création de villes durables, mais ils peuvent générer des risques sanitaires et environnementaux (Parrot, 2008), si les pratiques d'utilisation des PRO s'accentuent sans être correctement maitrisées. Les PRO tels que les boues de station d'épuration (Baize *et al*., 2006) et les fientes de volailles (Omeira *et al*., 2006 ; Sistani *et al*., 2003) par exemple,

contiennent des teneurs élevées en éléments traces métalliques (ETM[1]) qui sont des polluants persistants. Ainsi, l'utilisation intensive de ces amendements organiques dans l'agriculture pourrait entraîner la contamination des sols par les ETM et la pollution des eaux superficielles (par ruissellement), souterraines et des nappes (par lixiviation), et leur transfert dans les réseaux trophiques (Adriano, 2001 ; Baize *et al*., 2006 ; Hargreaves *et al*., 2008). Les sols étant au cœur de grands enjeux planétaires (sécurité alimentaire, changement climatique, disponibilité en eau de qualité et biodiversité), il est primordial de préserver leurs fonctions essentielles dans un contexte de pressions environnementales de plus en plus fortes (G.I.S.-Sol, 2011).

Au cours des deux dernières décennies, les pratiques intensives de fertilisation et d'amendement des sols en Afrique subsaharienne ont été étudiées en agriculture urbaine et périurbaine (Dreschel and Kunze, 2002 ; Kofoworola, 2007). Néanmoins, les risques appréhendés concernent plus souvent les aspects sanitaires liés à la réutilisation des eaux usées pour l'irrigation que les PRO et les polluants potentiels associés. L'épandage des PRO sur des sols tropicaux contenant à l'état naturel des ETM ne risque-t-il pas de conduire à des transferts de ces éléments des sols vers les nappes et les cultures ? En milieu tropical, les éléments pour répondre à cette question manquent ou les travaux sur l'accumulation de ces polluants persistants sont très peu nombreux (Asadu *et al*., 2008 ; Doelsch *et al*., 2011 ; Mbila *et al*., 2001 ; Sridhar and Bammeke, 1986).

Dans les sols, l'origine des ETM est multiple : naturelle (roche-mère, dépôts atmosphériques…) et/ou anthropique. La toxicité, la mobilité et la biodisponibilité des ETM dépendent de leur spéciation laquelle résulte des processus géochimiques (adsorption/désorption, précipitation-dissolution, complexation-dissociation) et des propriétés chimiques du sol et de la solution du sol pH, (carbone organique dissous, matières organiques solides et phases minérales porteuses) (ISO, 2008 ; Peijnenburg and Jager, 2003 ; Peijnenburg *et al*., 1997). Ainsi, les risques de contamination des agrosystèmes par les ETM sont fonction du type de sol, du type et de la quantité cumulée de PRO apportés au sol (Mench and Baize, 2004).

La région de Dakar, faisant partie intégrante de la presqu'île du cap vert, présente une diversité de paysages avec une géomorphologie diversifiée et par conséquent une diversité de sols (Maignien, 1959). Dans cette région, coexistent deux bassins de productions maraîchères (Pikine et Rufisque), où s'observe un système intensif faisant recours à l'usage de nombreux PRO. Vu la diversité des sols et des PRO qui sont apportés dans cet agrosystème, l'évaluation des risques de pollution en ETM doit être une préoccupation majeure dans le contexte périurbain de Dakar. Ainsi, dans le cadre du projet de recherche ISARD (Intensification écologique des Systèmes de production Agricoles par le Recyclage des Déchets, 2009 -2012, financement ANR, programme Systerra), le site de Dakar a fait l'objet d'études ayant pour objectifs la caractérisation des PRO et leurs usages dans ce contexte périurbain. Les données acquises dans le cadre de ce projet font état d'une multitude de sources de PRO et de leur valorisation dans les deux bassins maraîchers. Dans le but de compléter ces acquis, en intégrant les dimensions environnementale et sanitaire, le CORAF a accepté le financement du projet : « Externalités négatives de l'intensification des sols cultivés en milieu périurbain : méthodes et outils d'évaluation et pratiques alternatives ».

[1] Sauf mention contraire, le terme d'ETM s'appliquera dans ce document aux éléments chimiques suivants : Cu, Zn, Ni, Cr, Cd et Pb. Ces six éléments font partie des sept éléments (avec Hg) retenus dans la législation française (arrêté du 8 janvier 1998) pour fixer les seuils en ETM dans les boues de STEP et dans les sols.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent projet de thèse intitulé « *Comment concilier l'intensification de l'agriculture périurbaine à l'aide d'intrants organiques et la préservation durable des agrosystèmes tropicaux* ? ».

Il s'agit d'identifier et de caractériser les risques de pollutions des agrosystèmes périurbains de Dakar par les ETM, afin d'élaborer des modes de gestion alternatifs pour optimiser la production agricole et limiter les impacts négatifs durables.

Le présent manuscrit de thèse, structuré en six chapitres, est subdivisé en trois parties.

La première partie regroupant les deux premiers chapitres (1 et 2), met en exergue une synthèse bibliographique et une clarification des concepts sur l'agriculture périurbaine, les produits résiduaires organiques et les risques de pollutions en éléments traces métalliques des agrosystèmes d'une part, et présente un aperçu de la zone d'étude, les hypothèses et la stratégie de recherche d'autre part.

La deuxième partie intitulée « Caractérisation des exploitations, diagnostic de contamination et spéciation des éléments traces métalliques dans les agrosystèmes périurbains de Dakar », regroupe les chapitres 3 et 4 qui représentent respectivement le développement des *objectifs spécifiques 1 et 2* ci-après :

- caractériser les systèmes de productions maraîchères recourant aux PRO, afin de diagnostiquer les risques de contamination des sols par les ETM (*objectif 1*) ;
- évaluer le stock et la spéciation des ETM dans les sols et les PRO susceptibles de contaminer les agrosystèmes périurbains de Dakar (*objectif 2*).

La troisième partie intitulée « Comportement des éléments traces métalliques dans le système sol-eau-plante après apport des produits résiduaires organiques », regroupe les chapitres 5 et 6 qui correspondent au développement des *objectifs spécifiques 3, 4 et 5* suivants :

- étudier les dynamiques de minéralisation de la matière organique et de relargage des ETM disponibles dans les mélanges sols-PRO en conditions contrôlées (*objectif 3*) ;
- étudier la biodisponibilité et l'absorption des ETM par la plante au cours de la minéralisation des PRO en conditions contrôlées (*objectif 4*) ;
- étudier la mobilité, la dynamique de transfert et le gradient d'accumulation des ETM en colonnes de sols en conditions de flux d'eau (*objectif 5*).

Les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse sont enfin énoncées.

# PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET CLARIFICATION DES CONCEPTS : AGRICULTURE PÉRIURBAINE, PRODUITS RÉSIDUAIRES ORGANIQUES ET RISQUES DE POLLUTION EN ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DES AGROSYSTÈMES

# CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1- Concept de l'agriculture urbaine et périurbaine

Le concept de l'agriculture urbaine et périurbaine (AUP) est diversifié, du fait de la polysémie de la notion de « ville ». En effet, certains auteurs définissent la ville en fonction de la densité démographique, comme « un centre de densification humaine et de diffusion culturelle », avec des seuils statistiques utilisés qui sont très variables selon les pays (Moustier and Fall, 2004), d'autres, de façon géographique, comme « l'ensemble des parcelles bâties ou revêtues » (Tricaud, 1996). De ce fait, l'AUP peut prendre diverses orientations selon que la ville est définie du point de vue statistique, analytique mettant en évidence les spécificités du milieu urbain ou géographique fondées sur l'utilisation de l'espace (Snrech, 1997). Cette polysémie a pour corollaire de multiples notions de l'AUP, retrouvées dans la littérature et parmi lesquelles nous pouvons mentionner :

(1) L'agriculture urbaine est une industrie qui produit, transforme et commercialise des aliments et du carburant, largement en réponse à la demande quotidienne des consommateurs dans une ville ou métropole, sur la terre ou sur l'eau dans la zone urbaine et périurbaine, en appliquant des méthodes intensives de production, par l'utilisation et la réutilisation des ressources naturelles et des déchets urbains, pour donner une diversité de cultures et de bétail (UNDP, 1996).

(2) L'agriculture urbaine est un secteur situé à l'intérieur ou en périphérie d'une ville ou d'une métropole, qui cultive ou élève, transforme et distribue une diversité de produits alimentaires et non alimentaires, en utilisant principalement des ressources humaines et matérielles, des produits et des services trouvés à l'intérieur et autour de la zone urbaine et en fournissant à son tour, à celle-ci des ressources humaines et matérielles, des produits et des services (Mougeot, 2000).

(3) L'agriculture périurbaine, au strict sens étymologique, est celle qui se trouve à la périphérie de la ville, quelle que soit la nature de ses systèmes de production. Avec la ville, cette agriculture peut soit n'avoir que des rapports de mitoyenneté, soit entretenir des rapports fonctionnels réciproques. Dans ce dernier cas, elle devient urbaine et c'est ensemble qu'espaces cultivés et espaces bâtis participent au processus d'urbanisation et forment le territoire de la ville (Fleury and Donadieu, 1997).

(4) On entend par l'AUP, l'ensemble des pratiques agricoles dans les villes et autour des villes qui utilisent des ressources (terre, eau, énergie, main-d'œuvre) pouvant également servir à d'autres usages pour satisfaire les besoins de la population urbaine. L'AUP comprend diverses composantes importantes : l'horticulture, l'élevage, la production laitière et fourragère, l'aquaculture et la foresterie. C'est-à-dire, des unités agricoles proches de la ville qui gèrent des exploitations intensives commerciales ou semi-commerciales en pratiquant l'horticulture (légumes et autres cultures), l'élevage de volailles et d'autres animaux, pour la production de lait et d'œufs (FAO, 1999).

(5) L'agriculture périurbaine ou urbaine selon la terminologie anglo-saxonne est considérée comme l'agriculture localisée dans la ville et à sa périphérie, dont les produits sont destinés à la ville et pour laquelle il existe une alternative entre usage agricole et urbain non agricole des ressources ; l'alternative ouvre sur des concurrences, mais également sur des complémentarités entre ces usages :

– foncier bâti et foncier agricole ;
– eau destinée aux besoins des villes et eau d'irrigation ;
– travail non agricole et travail agricole ;
– déchets ménagers et industriels et intrants agricoles ;
– coexistence en ville d'une multiplicité de savoir-faire dus à des migrations, cohabitation d'activités agricoles et urbaines génératrices d'externalités négatives (nuisances, pollutions) et positives (espaces verts) (Moustier and Mbaye, 1999).

De toutes ces définitions, il se dégage que les interactions entre la ville et l'agriculture, en termes de flux de ressources et de produits, sont au cœur de l'identité de l'agriculture urbaine. Ces interactions peuvent être positives (proximité des marchés de consommateurs, sécurité alimentaire) ou négatives (pression foncière, concurrences sur l'eau, pollutions de l'environnement) (Moustier and Fall, 2004 ; N'Dienor, 2006).

Des études menées sur l'agriculture urbaine dans plusieurs villes à travers le monde ont révélé une grande diversité de systèmes de production, en fonction de leur localisation (intérieur ou périphérie), des ressources (intrants) et de la commercialisation des produits. Elle se pratique généralement sur de plus petites superficies dispersées et donne un rendement beaucoup plus élevé et des productions plus spécialisées. La plupart des agriculteurs, hommes ou femmes, sont à faible revenu sur des petits lopins de terre qui ne leur appartiennent pas (Aubry *et al*., 2012 ; De Bon *et al*., 2010 ; Mougeot, 2000).

L'agriculture urbaine est en plein essor à l'échelle mondiale, notamment dans les pays en développement, en particulier l'Afrique subsaharienne. Il s'agit d'une agriculture dominée par les systèmes maraîchers urbains et périurbains. Au Sénégal, le principal système de production périurbain est représenté par la production horticole familiale. Elle représente plus de 90 % des 3000 exploitations horticoles du pays (Ba Diao, 2004). Le bassin de production maraîchère au Sénégal est la zone littorale des Niayes (180 km de longueur et 5 à 30 km de largeur à l'intérieur des terres), s'étalant de Dakar à Saint-Louis en passant par Thiès, la seconde ville du pays, et dont une forte proportion est constituée par la ceinture verte à l'intérieur et à la proche périphérie de Dakar. À Cotonou (Bénin), le système dominant de l'agriculture urbaine est représenté par le maraîchage familial et se développe dans les zones marécageuses en plein cœur de la ville et les zones littorales en bordure de mer. À Yaoundé (Cameroun), elle se développe surtout dans les zones de bas-fond à la périphérie de la ville (Sposito, 2010 ; Temple and Moustier, 2004).

Au total, l'AUP contribue à la gestion de la ville, de par ses multiples fonctions qui sont :
- la fonction alimentaire (autoconsommation et vente de produits frais) ;
- la fonction économique (création de revenus, principaux ou complémentaires) et sociale (insertion de populations sans emploi) ;
- la fonction de cadre de vie : l'occupation des terrains qui font office de coupures vertes dans le tissu urbain, l'aménagement des espaces verts contribuant ainsi à l'amélioration de la qualité de l'air face à une urbanisation trop dense ;
- la fonction environnementale : recyclage des produits résiduaires organiques (restauration de la fertilité des sols et effets antiérosifs), malgré quelques externalités négatives ;
- la fonction sécuritaire : utilisation, voire gardiennage, de lieux vacants (Ba Diao, 2004 ; Doucouré and Fleury, 2004 ; Griffon, 2003 ; Temple and Moustier, 2004).

## 1.2- Concept de produits résiduaires organiques

Selon Houot *et al*. (2004), l'expression « *Produits résiduaires organiques* » désigne les matières organiques ou organominérales, qui peuvent être des déchets (effluents agro-industriels, d'élevage ou boues de stations d'épuration…) ou des produits issus de déchets verts (composts). C'est l'ensemble des résidus ou sous-produits organiques engendrés par l'agriculture, les industries agro-alimentaires ou les collectivités. Ce terme est préféré à « déchets organiques » qui est moins restrictif, car il permet d'une part, d'englober clairement l'ensemble des matières organiques issues d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation et d'autre part, de positiver l'image de ces matières dont la logique de valorisation agricole est préconisée, sans négliger pour autant les risques environnementaux et sanitaires.

***Déchets urbains solides ménagers et boues de station d'épuration***

Les activités humaines produisent une grande variété de produits résiduaires, dont la gestion incombe aux municipalités. Il s'agit des déchets urbains solides ménagers (sous-produits issus des ménages et des activités économiques) et des eaux usées chargés en matières organiques (fèces, urines, résidus d'aliments…), acheminées vers les stations d'épuration par des canalisations, et qui sont traitées par des procédés biologiques (Farinet and Niang, 2004 ; Koc *et al*., 1999 ; Marmo, 2008 ; Mougeot, 2000).

L'accroissement de la population urbaine, notamment dans les pays en voie de développement (PED), a pour corollaire l'augmentation de ces déchets urbains solides et liquides, qui devraient en 2030, quadrupler dans les villes par rapport à la production du début du siècle (Mougeot and Moustier, 2004) alors qu'ils ne représentent que 7 % de la quantité totale de produits résiduaires dans les États de l'Union européenne (Gendebien *et al*., 2001 ; Marmo, 2008). Dans les villes des PED, la production d'ordures ménagères est variable selon les auteurs (0,3 à 1,4 kg/habitant/jour avec une moyenne de 0,75 kg/habitant/jour), avec une proportion importante de matières fermentescibles : 40 à 50 % contre 25 % en Europe (Farinet and Niang, 2004). Au Bénin, la production quotidienne d'ordures ménagères à Cotonou par habitant était de 0,59 kg (DST, 2003).

Le développement de l'assainissement et du traitement des eaux usées domestiques par diverses techniques et procédés (biologique, physique ou physico-chimique) dans les villes entraînent une production de plus en plus importante de boues de stations d'épuration (boues de STEP). Avec ces procédés, le traitement d'un mètre cube d'eau usée produit entre 300 et 400 grammes de boues (Vansteelant, 2004). Ces boues contiennent non seulement des éléments fertilisants (azote, phosphore, potassium, calcium, magnésium), mais aussi des constituants indésirables tels que des micropolluants organiques, biologiques et ETM (cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc, etc.) (Baize *et al*., 2006).

***Effluents agro-industriels***

Les industries agro-alimentaires génèrent de par leurs activités de transformation d'importantes quantités de PRO. Parmi ces derniers, certains (déchets d'abattoirs, tourteaux…) sont biodégradables non toxiques, mais peuvent causer des nuisances olfactives par la décomposition de la matière organique et d'autres (margines d'huile d'olive, résidus d'extraction du beurre de karité) riches en structures aromatiques et en tannins ont des propriétés toxiques ou biocides et sont difficiles à dégrader (Roger *et al.*, 1999).

Une étude menée au Maroc sur les effluents d'une conserverie montre qu'ils sont fortement chargés en matières organiques biodégradables, avec un taux de matière en suspension très élevé et des concentrations en azote, phosphore, huiles et graisses, détergents, chlorure, calcium et sodium qui dépassent dans quelques cas cinquante fois la norme autorisée (Benyakhlef *et al*., 2007).

***Effluents d'élevage***

Les élevages qui constituent l'une des composantes importantes de l'AUP, connaissent une intensification dans les zones périurbaines, du fait de la demande importante en protéines animales (viandes, œufs, etc.) des populations. La quantité d'aliments fournis aux villes par les élevages (volailles, porcins, caprins,…) urbains et périurbains est très importante et peut compter pour plus de 50 % en poids de l'approvisionnement alimentaire dans certains cas (FAO, 2007 ; Mbaye and Moustier, 2000 ; Sposito, 2010). Cette intensification des élevages périurbains s'accompagne d'une production massive de déjections animales (fientes, lisiers, fumiers) (Gobat *et al*., 2003).

L'alimentation des volailles et porcins est souvent enrichie en oligo-éléments (notamment Zn, Cu, Se, Mn, et Fe) comme facteurs favorisant le métabolisme, la croissance pondérale ou osseuse et la défense immunitaire de ces animaux. Cependant, il est à noter que la majeure partie des oligo-éléments (95 à 99 %), ingérés en quantité généralement excédentaire par rapport au besoin de l'animal, notamment lorsqu'ils ont été utilisés comme agent d'accélération de la croissance ou tout simplement comme marge de sécurité lors de la fabrication des aliments, sont excrétés et se retrouvent dans les déjections (Mohanna and Nys, 1998 ; Nys, 2001). C'est le cas des fientes qui contiennent des taux importants des oligo-éléments tels que le cuivre et le zinc, du fait de leur faible assimilation par l'animal, ou d'un apport alimentaire en excès.

La gestion de ces PRO constitue un problème environnemental majeur dans le monde et notamment dans les PED. Le recyclage agricole est une solution qui permet de valoriser ces PRO d'origines variées afin de bénéficier de leur valeur fertilisante qui permet une substitution partielle ou totale des engrais minéraux, une restauration de la matière organique des sols cultivés et donc, une amélioration des propriétés physiques, chimiques et microbiologiques de ces sols. Cependant, les risques de contaminations des agrosystèmes par les ETM peuvent freiner le développement de cette pratique (Clapp *et al*., 2007 ; Collin *et al*., 2012 ; Doelsch *et al*., 2011).

## 1.3- Recyclage des produits résiduaires organiques dans l'agriculture périurbaine

L'épandage des PRO d'origine agricole, urbaine et agro-industrielle sur les sols cultivés est une pratique traditionnelle répandue. Les PRO recyclés sous forme d'engrais ou amendement dans les champs améliorent les propriétés physiques (texture, structure, porosité et pouvoir de rétention en eau) des sols, réduisent le ruissellement et l'érosion, augmentent les quantités de carbone organique et autres éléments majeurs (azote, phosphore, potassium, calcium et magnésium), tout en réduisant l'usage des engrais minéraux et en augmentant la biomasse et l'activité microbienne (Gruiz and Klebercz, 2014 ; Houot *et al*., 2009a ; Saison *et al*., 2006). Cette stratégie de gestion des PRO permet non seulement de restaurer la fertilité des sols, mais pourrait également contribuer à la

limitation des émissions nettes de gaz à effet de serre en séquestrant du carbone dans les sols (Clapp *et al*., 2007 ; Lal *et al*., 2007).

De nombreux exemples de recyclage des PRO dans les productions maraîchères ont été rapportés dans la littérature, notamment le recyclage des PRO d'origine agricole (lisiers, fumiers, fientes) (Dikinya and Mufwanzala, 2010 ; Doelsch *et al*., 2011 ; Moreno-Caselles *et al*., 2002), urbaine (composts, boues de station d'épuration) (Doelsch *et al*., 2006; McBride, 2003 ; Rizzardini and Goi, 2014) et agro-industrielle (déchets d'abattoirs, tourteaux, vinasses) (Cofie *et al*., 2006 ; Doelsch *et al*., 2009). Ce mode de valorisation est basé sur la transformation du PRO par l'écosystème sol en biomasse, essentiellement végétale. Schématiquement, un PRO est composé à la fois de substances assimilables (biodisponibles) par les plantes et de substances biodégradables. Ces substances incorporées dans le sol sont assimilées par les cultures de façon directe, soit de façon indirecte après une minéralisation grâce à l'action des agents biologiques présents dans le sol (flore microbienne, champignons, microfaune et macrofaune) sur les composés biodégradables (Citeau *et al.*, 2008).

Bien que le recyclage des PRO dans l'agriculture présente beaucoup d'avantages, il y a plusieurs facteurs qui limitent considérablement l'application de cette stratégie. Ces facteurs ont été répertoriés et discutés par Westerman and Bicudo (2005). Ils comprennent : l'intégration acceptable dans l'agriculture, le contrôle de la qualité des PRO appliqués, la viabilité économique, la logistique et l'organisation, l'acceptation du public (préoccupation nuisance ou de l'environnement) et des règlements environnementaux. L'utilisation agronomique efficace et respectueuse de l'environnement d'un fertilisant organique nécessite un contrôle adéquat de sa qualité chimique (Doelsch *et al*., 2009), de la quantité et la dynamique des nutriments (Feder and Findeling, 2007), et du potentiel polluant (Doelsch *et al*., 2006). En France, l'utilisation des PRO en agriculture est réglementée par des normes rendues d'application obligatoire : norme NFU 44-095 pour les composts de boues urbaines (AFNOR, 2002) et norme NFU 44-051 pour les autres amendements organiques (AFNOR, 2005). Ces normes garantissent l'innocuité à court et moyen terme en limitant les concentrations en éléments traces, composés traces organiques, inertes et pathogènes (Houot *et al.*, 2009a). Par ailleurs, l'investissement des pouvoirs publics dans des dispositifs de valorisation des PRO s'appuyant sur les aires de production agricoles favorise le processus d'intensification de l'AUP à moindre coût. Cette fonction de valorisation des PRO a lieu pour les fumiers d'élevages et pour les eaux usées domestiques (*via* l'implantation d'une STEP dans le bassin maraîcher de Pikine) à Dakar (Temple and Moustier, 2004).

Le recyclage des PRO dans l'AUP engendre cependant des risques de pollutions notables des agrosystèmes et de contamination des récoltes et donc de la chaîne alimentaire, en raison de la présence des micropolluants inorganiques (ETM), organiques (composés organochlorés et halogénés) et des germes pathogènes (salmonelles, streptocoques, coliformes) présents dans les PRO (Doelsch *et al*., 2011 ; Hargreaves *et al*., 2008 ; Hassen *et al*., 2001 ; Tremel-Schaub and Feix, 2005). Parmi ces micropolluants, les ETM ont été examinées de près en raison de leur toxicité pour les humains, les animaux et les plantes d'une part (Mamindy-Pajany *et al*., 2014 ; McBride, 2003 ; Nicholson *et al*., 2003 ; Novak *et al*., 2004), et leur dissémination ou pollution de l'environnement d'autre part (Xue *et al*., 2003; Xue *et al*., 2005).

La gestion durable des agrosystèmes périurbains nécessite donc une maîtrise des pratiques de recyclage des PRO en AUP, et une connaissance approfondie des sols et des différents facteurs qui contrôlent le comportement des ETM dans l'environnement.

## 1.4- Les éléments traces métalliques

### 1.4.1- Concept et définition

La croûte terrestre ou lithosphère est composée de 80 éléments chimiques, dont 12 éléments majeurs et 68 éléments traces. La concentration de chacun des éléments traces est inférieure à 0,1 % et ils ne représentent à eux tous que 0,6 % de la masse totale de la croûte terrestre. Les 12 éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn) comptent pour 99,4 % de la masse (Wedepohl, 1995).

Lorsque les éléments traces sont des métaux (par exemple Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), ils sont nommés « éléments traces métalliques » (ETM) (Baize, 2009 ; Mathieu *et al.*, 2008). Ce terme générique ETM désigne non seulement des métaux, mais aussi des semi-métalliques (As, Sb …) réputés toxiques. Les propriétés physiques et chimiques de ces derniers sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non métal (INERIS, 2006).

### 1.4.2- Présentation et description des ETM considérés dans cette étude

Les ETM peuvent être classés en fonction de leur caractère essentiel pour les organismes vivants. Les éléments essentiels (comme Cu, Zn, Co, Se, Mo, etc.) ont une fenêtre d'essentialité (Figure I-1) dans laquelle les concentrations dans l'alimentation des animaux ou dans le sol doivent être maintenues pour permettre un développement et une reproduction normale des organismes (Walker *et al*., 2012). Si les teneurs sont trop élevées, des mécanismes de toxicité peuvent se développer. Les éléments non essentiels tels que Cd ou Pb, en plus d'être toxiques pour les êtres vivants, peuvent induire des déficiences en éléments essentiels, au travers de la compétition pour les sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes (Walker *et al*., 2012).
Les paragraphes suivants font une description non exhaustive des différents ETM qui sont ciblés dans ce travail.

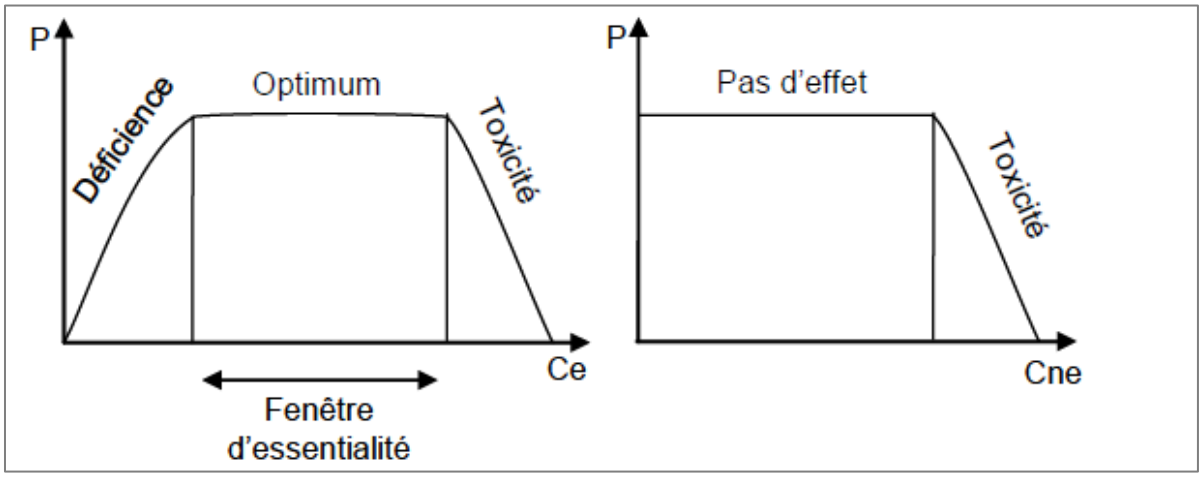



Figure I- 1 : Relation entre la performance (P : croissance, fécondité, survie) et les concentrations des éléments essentiels (Ce) et non essentiels (Cne) dans l'alimentation des animaux (Walker *et al*., 2012).

### *Zinc (Zn)*

Le zinc est un métal modérément réactif, qui est largement utilisé pour la galvanisation de l'acier, mais aussi dans des produits cosmétiques (crèmes, shampoings), pigments et peintures.

Dans le sol, le Zn est présent à l'état d'oxydation (II). Dans la solution du sol, il peut être présent sous la forme de l'ion libre $Zn^{2+}$ ou plus souvent de complexe soluble avec la matière organique dissoute (Ross, 1994). Le Zn forme aussi des complexes insolubles et stables avec des matières organiques particulaires ou avec des ligands inorganiques (carbonates, phosphates, sulfates, etc.) (Clemente *et al*., 2006 ; Usman *et al*., 2004a). Les teneurs en Zn dans les sols non contaminés sont généralement les plus élevées de tous les ETM. Cependant, les sols agricoles sont souvent contaminés en Zn par le biais de l'épandage des boues urbaines (Doelsch *et al*., 2006 ; Li *et al*., 2012), des fumiers de bovins et lisiers de porcins (Doelsch *et al*., 2010a; Novak *et al*., 2004) et des fientes de volailles (Delgado Arroyo *et al*., 2014 ; Jaja *et al*., 2013 ; Nys *et al*., 2003).

L'assimilation du Zn par les plantes est en corrélation avec le pH du sol (Huang and Chen, 2003). Zhang *et al.* (2004) ont constaté que la teneur en Zn dans les pousses du cresson (*Lepidium sativum* L.) était plus grande dans les sols acides (pH ≈ 5) que dans les sols neutres. De même, le Zn contenu dans la laitue *(Lactuva sativa* L.) augmente avec la diminution du pH dans une gamme de sols contaminés (Cornu and Denaix, 2006).

### *Cuivre (Cu)*

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connu car il existe à l'état natif. Le Cu est principalement utilisé (seul ou sous forme d'alliage) dans la confection de feuilles métalliques, de câbles électriques ou de tuyaux (très largement utilisés pour les conduites d'eau).

Les composés du Cu se présentent sous quatre états d'oxydation : (I), (II), (III) et (IV). Les deux premiers sont les plus fréquents dans les environnements de surface. Le Cu (I) est la principale forme que l'on rencontre dans ses gîtes ou minerais. Généralement, ce sont des halogénures cuivreux, qui sont bien connus (CuCl, CuBr, CuI), à l'exception du fluorure, et qui sont des composés toxiques. Par contre, le Cu (II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Par exemple, les sels de cuivre Cu (II) sont largement utilisés dans la fabrication des pigments et dans les arts décoratifs (Scott, 2002).

Par ailleurs, le Cu est un oligo-élément plus communément étudié pour les problèmes de carence qu'il peut engendrer chez les végétaux, le bétail et l'homme, que pour sa toxicité. La phytotoxicité de Cu induit une diminution de l'absorption de Fe qui se traduit par des symptômes de chloroses ferriques (Mengel and Kirkby, 2001 ; Michaud *et al*., 2007). Les micro-organismes du sol sont très sensibles à la toxicité cuprique, ce qui peut entraîner une diminution de la capacité de ce compartiment à fixer l'azote atmosphérique et à dégrader les débris végétaux.

Le Cu a un minimum de solubilité entre pH 6 et 8. Aux pH inférieurs à 6, il est majoritairement sous forme $Cu^{2+}$, et au-dessus de 8 sous forme complexée avec la matière organique dissoute (MOD). La concentration en solution de Cu augmente fortement pour des pH < 5 (Barber, 1995).

***Plomb (Pb)***

Le plomb est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, dense et malléable.

Le plomb est présent sous diverses formes dans tous les compartiments environnementaux (hydrosphère, stratosphère, biosphère, atmosphère, mais surtout dans la croûte terrestre et le sol). Dans ces derniers, il se trouve sous formes inorganiques (acétates, nitrates, carbonates, sulfates ou chlorures) (Garnier, 2005) ou organiques (chélates d'acides fulviques) (Pan *et al*., 2012).

Il est moins biodisponible que les autres ETM (Van der Perk, 2013). Le facteur pH joue un rôle important dans le transfert du plomb du sol vers les végétaux. L'adsorption et/ou absorption sur les oxydes de Fe et Al est aussi importante (Tremel-Schaub and Feix, 2005).

Le plomb est un contaminant écotoxique dans l'environnement. Pour les organismes vivants, il est un élément non essentiel, toxique, mutagène, reprotoxique, neurotoxique et cancérigène (Poëy and Philibert, 2000 ; Silbergeld *et al*., 2000).

***Cadmium (Cd)***

Le cadmium est un métal blanc argent légèrement bleuté, très malléable et ductile. Il a des propriétés similaires au Zn (Pan *et al*., 2012).

Dans les sols, le Cd est moins fortement adsorbé que les autres ETM divalents, et il est de ce fait plus mobile. Sa biodisponibilité est majoritairement gouvernée par le pH du milieu. En effet, dans les sols acides bien drainés, le Cd a une forte mobilité, du fait de sa faible adsorption par la MO, les argiles et les oxydes ; dans de telles conditions, le transfert sol-plante du Cd est très élevé (Kabata-Pendias, 2011). Dans les sols neutres à alcalins, la mobilité et la biodisponibilité du Cd sont faibles, et à un pH 7, le Cd peut co-précipiter avec $CaCO_3$ ou précipiter sous forme de $CdCO_3$ ou de phosphates de Cd (Pan *et al*., 2012).

Le cadmium est un élément non essentiel et présente une toxicité élevée. Les plantes représentent la principale voie pour l'entrée de Cd dans la chaîne alimentaire. Chez l'homme, l'exposition chronique excessive au Cd peut entraîner une insuffisance rénale, une pathologie osseuse (Itaï Itaï, décrit au Japon), voire favoriser une hypertension artérielle. Chez les mammifères de façon générale, le Cd est cancérogène et présente des effets génotoxiques et cytotoxiques, conduisant finalement à l'inhibition de la prolifération cellulaire et l'apoptose. Chez les plantes, le Cd peut provoquer l'inhibition de la photosynthèse, la respiration et le métabolisme de l'azote, ainsi que d'une diminution de l'absorption de l'eau et des nutriments minéraux (Bourrelier and Berthelin, 1998 ; Deckert, 2005 ; Meda *et al*., 2007).

Les apports anthropiques de Cd dans les sols sont importants *via* les activités industrielles (apport atmosphérique), l'amendement des engrais phosphatés (Gray *et al*., 1999) et l'épandage des PRO (composts, boues de station d'épuration…) (Kirkham, 2006 ; Li *et al*., 2012 ; Mahdavi and Jafari, 2010). Pour ces raisons, le comportement du Cd est plus fréquemment étudié par de nombreux chercheurs que les autres ETM. De ce fait, il est surveillé en priorité pour préserver la qualité des récoltes, surtout des cultures maraîchères (notamment la laitue, le chou et l'épinard) qui sont des accumulatrices de Cd dans les parties consommées (Tremel-Schaub and Feix, 2005).

### 1.4.3- Fond pédogéochimique et sources de contamination des sols par les ETM

Pour mieux cerner la notion de « *Fond pédogéochimique* », il est important de rappeler brièvement la définition d'un *sol*.

Les sols sont des formations naturelles superficielles de l'écorce terrestre, meubles, résultant de la transformation, désagrégation, altérations de matériaux géologiques issu d'une roche mère sous-jacente, sous l'influence des processus physiques, chimiques, puis de l'évolution autonome de ces produits de transformation sous l'action de facteurs climatiques et biologiques (Baize, 2009). Ces formations naturelles constituent à la fois le milieu de croissance des plantes (cultivées, essences forestières, végétation spontanée) et l'interface entre atmosphère, biosphère, hydrosphère et lithosphère, donc le lieu d'accumulation de toutes les contaminations de diverses origines (atmosphérique diffuse ou concentrée et liées aux pratiques agricoles) (Gobat *et al*., 2003).

Le fond pédogéochimique naturel (FPGN) est la concentration d'un élément chimique dans un sol que ce soit un élément majeur ou un élément en traces résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine. Le FPGN, pour un élément donné, dépend d'abord étroitement de la composition du matériau géologique parental ou roche-mère dont le sol est issu (matériau parental ou roche-mère). Mais ensuite, au fur et à mesure de l'action des processus pédogénétiques, il va se distinguer du « fond géochimique » local initial et se diversifier, verticalement et horizontalement, d'un horizon à un autre en fonction du jeu relatif des altérations et lixiviations, des migrations, des redistributions et des éventuelles concentrations de matières. Ainsi, dans les cas des sols les plus « anciens » et plus différenciés, les FPGN peuvent devenir très différents des fonds géochimiques de départ, particulièrement dans certains horizons très appauvris ou, au contraire, dans des horizons où divers métaux s'accumulent (Baize, 2009 ; Mathieu *et al*., 2008).

La contamination des sols est définie par rapport aux valeurs du FPGN. Ainsi, la contamination d'un sol est avérée lorsque la teneur en un élément ETM donné est significativement supérieure à la concentration « naturelle » du sol. Les horizons de surface des sols agricoles ne permettent pas d'évaluer le FPGN, puisqu'ils sont touchés par des contaminations diffuses d'origines agricoles et atmosphériques plus ou moins fortes (Chassin *et al*., 1996 ; Citeau *et al*., 2008). En effet, selon Baize (1997), l'ensemble des facteurs qui concourent à l'acquisition des teneurs en ETM dans les sols pourrait être résumé par la Figure I-2.

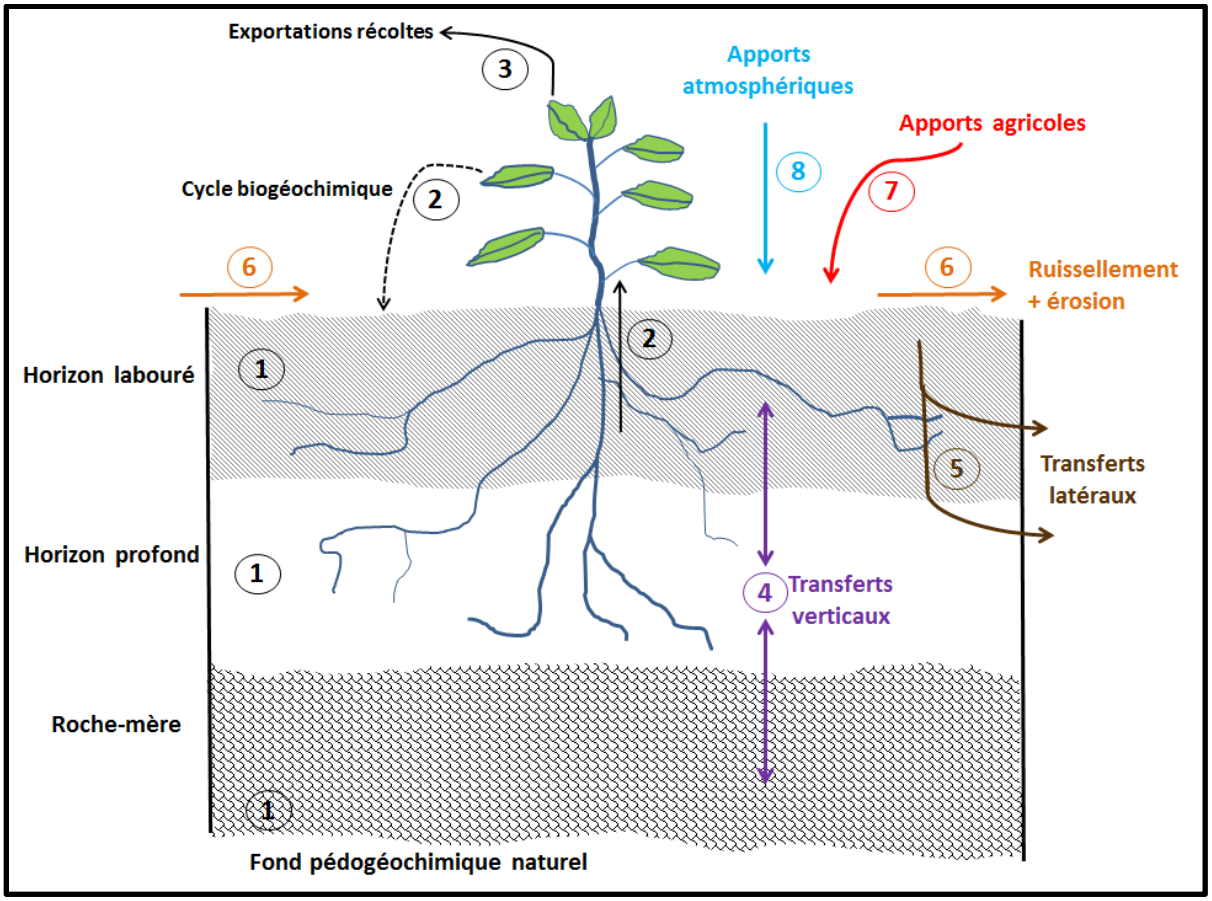



Figure I- 2 : Schéma de l'acquisition des teneurs en ETM dans les sols (Baize, 1997).

La Figure I-2 représente les différentes sources d'acquisition et de transfert des ETM. Sur ce schéma, (1) représente le FPGN. Les ETM peuvent être assimilés par les plantes *via* les racines (2), et être distribués dans les différents organes. Ils peuvent retourner dans le sol par la décomposition des racines dans les horizons profonds ou dans l'horizon superficiel par la chute des parties aériennes formant la litière. Les récoltes occasionnent des exportations (3) des ETM assimilés par les plantes et accumulés dans les feuilles (laitues, épinards, choux…), les grains (céréales) et les racines tubérisées (carottes, betteraves, patates douces…). Les transferts verticaux (4) sont importants dans les régions où les précipitations surpassent l'évapotranspiration. Les transferts latéraux (5) sont liés à l'engorgement temporaire ou permanent du sol. Les transferts par ruissellement ou érosion à la surface (6) se font en association avec les particules entraînées par les eaux de ruissellement qui occasionnent des pertes ou apports selon la position topographique du site. Les apports agricoles (7) notamment les intrants chimiques (engrais minéraux, amendements calcaires ou phosphates naturels…) organiques (épandages des lisiers, fumiers, fientes, boues de station d'épuration, composts urbains…) et produits phytosanitaires peuvent contaminer les sols en ETM. Les apports atmosphériques (8) (diffus d'origine lointaine de type aérosols, massifs localisés d'origine proche comme les activités industrielles, moteurs d'automobiles ou chauffages…) peuvent également contaminer les sols en ETM (Baize, 1997).

### 1.4.4- Spéciation des ETM dans les sols

Le terme spéciation au sens strict recouvre la distribution des espèces chimiques d'un élément au sein d'un système, solide ou liquide ; l'espèce chimique étant la forme spécifique de l'élément considéré selon sa structure moléculaire, complexe, électronique ou nucléaire (Cornu and Clozel, 2000). Alors, la spéciation des ETM désigne les différentes formes chimiques sous lesquelles ils sont présents et interagissent avec les divers constituants du sol. Toutes ces formes chimiques réunies donnent la concentration totale.

La connaissance de la spéciation des ETM dans les sols permet d'établir des perspectives de comportement et d'évolution des ETM en fonction des conditions de milieu et de leur modification. En effet, les ETM interagissent avec les composés organiques et inorganiques du sol, par des mécanismes physico-chimiques qui peuvent être abiotiques ou biotiques essentiellement microbiens (bioaccumulation, réactions de méthylation/déméthylation), et qui peuvent intervenir pour solubiliser ou insolubiliser et concentrer les ETM (Bolan *et al*., 2003 ; Bolan *et al*., 2010).

#### 1.4.4.1- Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu

Les principaux mécanismes physico-chimiques qui interviennent dans les transferts des ETM entre les phases liquide et solide dans les milieux naturels sont : l'adsorption/désorption, la précipitation/dissolution, la complexation/dissociation et l'absorption. Ces différents mécanismes peuvent intervenir simultanément avec une importance relative selon la nature de l'ETM et les conditions physico-chimiques du milieu.

***Adsorption/désorption***

L'adsorption/désorption est un processus réversible contrôlé par une diffusion stœchiométrique qui met en jeu l'attraction et la rétention d'un ion par une surface. Il existe deux types d'adsorption selon l'énergie mise en jeu : (i) l'adsorption physique (physisorption) lorsque l'ion et la surface ont des interactions électrostatiques ; (ii) l'adsorption chimique (chimisorption) qui entraîne la formation de liaison chimique entre l'ion et la surface (Blanchard, 2000 ; Citeau, 2004 ; Sastre *et al*., 2006). Dans les milieux naturels, les ETM adsorbés sont considérés comme potentiellement mobiles car facilement échangeables. La faculté d'un sol à retenir les cations par formation de complexes de sphère externe dépend de sa capacité d'échange cationique (CEC), qui résulte du nombre de charges négatives présentes à la surface des particules (Kabata-Pendias, 2011). Ces charges sont fréquentes dans les minéraux argileux de type smectites (montmorillonite, nontronite). En outre, la présence des substances humiques (acides humiques et fulviques) augmente de façon significative l'adsorption de certains métaux (Cd, Cu…) (Kabata-Pendias, 2011). Les sols ayant des teneurs importantes en minéraux argileux présentent une fraction plus importante d'ETM facilement mobilisables (Covelo *et al*., 2007 ; Manceau *et al*., 2004).

***Précipitation/dissolution***

La précipitation correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Lorsque la réaction inverse se produit, on parle de la dissolution. Ces mécanismes se produisent aussi bien dans la solution du sol qu'à la surface des particules solides.

La précipitation homogène est une polymérisation des espèces cationiques en solution sans lien structural avec le substrat. Elle a lieu lorsque la concentration des espèces ioniques est

supérieure au produit de solubilité de la phase solide. Dans les milieux naturels, particulièrement dans les sols, les ETM précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes (Alloway, 1995 ; Kabata-Pendias, 2011).

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée de plusieurs phases quel que soit le mécanisme d'interaction. Elle est assimilable à la précipitation de surface, et peut avoir lieu en condition de non saturation des sites de surface. Dans les sols, les oxydes de fer peuvent co-précipiter avec Mn, Ni, Cu et Zn, les oxydes de manganèse avec Fe, Ni, Zn et Pb, les carbonates de calcium avec Mn, Fe et Cd, et les argiles avec Ni, Zn, Cu, Pb, Mn et Fe (Alloway, 1995 ; Vansimaeys, 2011).

***Complexation/dissociation***

La complexation est le phénomène par lequel un ETM forme un complexe stable avec un ligand organique ou inorganique. Lorsque le phénomène inverse se produit, on parle de la dissociation. Les cations partagent une ou plusieurs liaisons avec un ou plusieurs oxygènes du complexant, et le complexe ainsi formé est dit de sphère interne. La complexation est également désignée par le terme d'adsorption spécifique, qui est le principal mécanisme de fixation des ETM par de nombreux minéraux. Les ETM adsorbés par ce type de mécanisme sont moins mobiles que ceux adsorbés par échange d'ions. Dans les milieux naturels (sols, sédiments), il se produit également une complexation de surface lorsque l'ETM réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique ($OH^-$, $SO_4^{2-}$, $CO_3^{2}$, $Cl^-$, $PO_4^{3-}$) (Vansimaeys, 2011), ou avec des ligands organiques tels que les substances humiques (acides humiques et fulviques) (Minkina *et al*., 2006).

Chaque ETM a une constante de complexation (K) pour un composé dans des conditions données. Plus cette constante K est élevée, plus le complexe est stable (Joussein *et al*., 2005). En général, les complexes entre les ETM et les ligands inorganiques sont plus stables que ceux formés par les ligands organiques. Certains auteurs ont montré que l'importance de la complexation des ETM par les surfaces minérales en présence de la matière organique augmente à faible pH, mais diminue à pH élevé (Citeau *et al*., 2008; Lenhart & Honeyman, 1999). Cependant, Frimmel and Huber (1996) ont montré que la complexation de $Cu^{2+}$ et $Pb^{2+}$ par différents ligands inorganiques en présence de la matière organique diminue, et que cette diminution ne peut pas être attribuée uniquement à la complexation des ETM par les composés organiques en solution mais aussi à la présence de revêtements de matières organiques à la surface des minéraux.

***Absorption***

L'absorption encore appelée diffusion isomorphique est le phénomène d'incorporation d'un ETM dans un solide. Elle peut se faire par diffusion du soluté à l'intérieur de la phase solide dans des micro-fracturations ou par incorporation du métal dans la maille cristalline. Ce mécanisme dépend de la charge, du rayon ionique et de l'électronégativité de l'ETM incorporé (Alloway, 1995). L'absorption est une forme d'immobilisation très stable puisque l'ETM s'incorpore au réseau cristallin de la phase porteuse.

La spéciation des ETM dans les sols est régie par les mécanismes décrits ci-dessus. Ces mécanismes sont eux-mêmes influencés par des réactions d'acidification et d'oxydoréduction qui concernent directement les ETM et leurs phases porteuses (Bourrelier and Berthelin, 1998).

### 1.4.4.2- Les phases porteuses d'ETM

Dans les milieux naturels, il existe différents types de phases porteuses des ETM, en fonction des conditions du milieu, mais aussi en fonction des processus physico-chimiques mis en jeu. Selon Baize (1997), ces phases porteuses illustrées par la Figure I-3, constituent des réservoirs qui définissent la spéciation des ETM dans le sol.

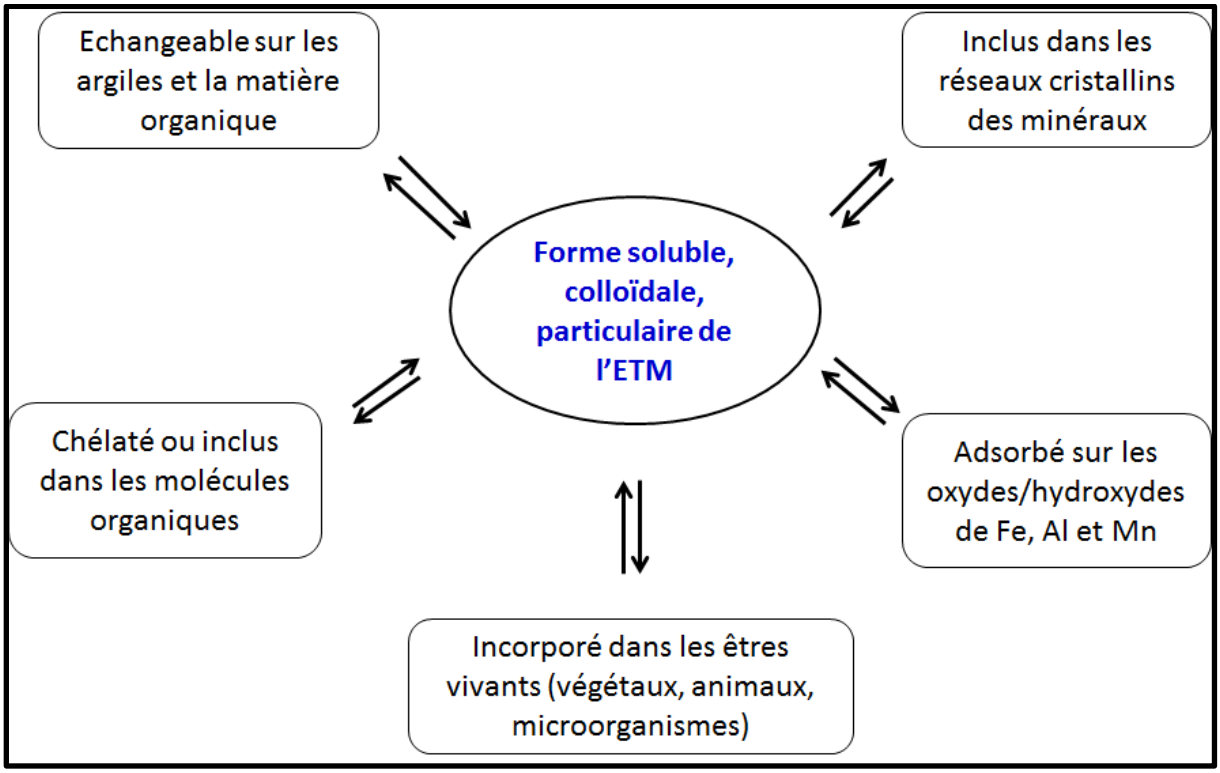



Figure I- 3 : Différentes formes et localisations des phases liquide et solide des ETM dans les sols (Baize, 1997).

Nous allons décrire plus précisément ces phases porteuses dans les paragraphes qui suivent.

***La matière organique***

La matière organique du sol (MOS) est composée d'un mélange de produits végétaux et animaux à différents stades de décomposition et de substances humiques, qui sont des polymères organiques naturels. On distingue la matière organique dissoute (MOD) formée de molécules de taille inférieure 0,45 µm, de la matière organique particulaire (MOP) dont les particules sont de taille supérieure à 0,45 µm (Pernet-Coudrier, 2008). Selon Kabata-Pendias (2011), les MOD, largement distribuées dans les sols, peuvent être divisées en trois catégories :

- Les acides fulviques (AF) ou fulvates qui ont un faible degré de polymérisation avec une forte acidité et une mobilité faible. Ils se rencontrent principalement dans les sols pauvres et acides présentant une faible activité biologique.
- Les acides humiques (AH) ou humates qui ont une polymérisation sphéro-colloïdale avec une acidité et une mobilité moyennes. Ils sont formés dans les sols neutres ou à faible acidité, qui présentent une activité biologique élevée.

- Les humines sont des produits de vieillissement des humates et fulvates, qui présentent un degré élevé de polymérisation avec une faible acidité. Ils se retrouvent dans tous les sols.

Les AH, AF et humines contiennent un nombre relativement important de groupes fonctionnels (OH, C=C, COOH, SH, N) qui ont une grande affinité pour interagir différemment avec les ETM (Kabata-Pendias, 2011 ; Matar, 2012). De nombreuses études se sont intéressées à la réactivité des substances organiques avec les ETM dans les sols. Ainsi, il a été révélé que la complexation des ETM par les MOD dans les sols influence significativement la spéciation, la solubilité, la mobilité et la biodisponibilité de ces ETM (Bolan *et al*., 2003 ; Bravin *et al*., 2012 ; Christl *et al*., 2005 ; Khan *et al*., 2006 ; Weng *et al*., 2002). Par exemple, Weng *et al*. (2002) ont montré que les MOD présentent généralement une plus grande affinité de complexation du Cu et du Pb que pour le Cd et le Zn. Les ETM tels que le Cu, le Zn et le Pb forment plus facilement des complexes avec les AH qu'avec les AF ; la plus forte proportion de Cu étant fixée par les AH dans la gamme de pH 4 – 5, et par les AF dans la gamme de pH 6 – 7 (Kabata-Pendias, 2011). Dans des sols acides (pH < 5,5), Bravin *et al*. (2012) ont constaté que l'augmentation des concentrations de MOD induites par les racines, a entraîné une diminution de la concentration en $Cu^{2+}$, qui a été complexé non seulement par les MOD, mais aussi adsorbé par les autres phases solides du sol. Ces auteurs ont également signalé une augmentation de la labilité du complexe MOD-Cu dans la solution rhizosphérique.

En outre, Besnard *et al*. (2001) ont montré que les matières organiques particulaires (MOP, de diamètre inférieur à 50 µm) associées aux particules argileuses sont fortement impliquées dans la rétention du Cu dans les sols ayant reçus des amendements organiques et que la concentration en Cu dans ces MOP augmente avec la diminution de leur taille. Les MOP de petites tailles sont plus réfractaires à la dégradation et sont particulièrement réactives avec les ETM (Balabane and Van Oort, 2002 ; Sebastia *et al*., 2008).

Les MOS augmentent fortement la CEC des sols, de 20 à 70 % en raison de leurs propriétés de surface et d'association avec les argiles pour former des complexes argilo-humiques, leur conférant une grande capacité d'adsorption des ETM. Toutefois, la CEC de la matière organique est fortement influencée par les variations du pH du fait de ses charges variables (Kabata-Pendias, 2011; Vansimaeys, 2011).

***Les argiles***

Les argiles encore appelées phyllosilicates sont des aluminosilicates constituées d'une superposition de feuillets de couches tétraédriques à base de Si-O et de couches octaédriques à base de Al-OH (Blanchard, 2000). Elles sont de composition et de structure variées avec des couches de type 1:1 ou 2:1 (argiles 1:1 et 1:2) (Kabata-Pendias, 2011). Les argiles possèdent des propriétés de surface (pouvant atteindre 700 $m^2.g^{-1}$) très réactives avec une capacité élevée d'échange de cations, due la présence de charges négatives. Elles jouent ainsi un rôle fondamental dans les propriétés chimiques et physiques des sols (Alvarez-Puebla *et al*., 2005; Manceau et al., 2000). En effet, ces charges négatives peuvent retenir les ETM par des forces électrostatiques non-spécifiques. Ces réactions d'échange sont rapides et réversibles (Majone *et al*., 1996). De nombreux auteurs ont démontré que la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles influence la spéciation des ETM. Par exemple, Abollino *et al.* (2008) ont rapporté que la capacité d'adsorption des ETM par la vermiculite est beaucoup plus élevée que celle de la montmorillonite. Toutefois, l'ordre

d'affinité des ETM pour ces deux minéraux argileux était similaire ($Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$ et $Zn^{2+}$). Cependant, les ETM adsorbés par la montmorillonite peuvent être facilement libérés dans la phase liquide et constitués par conséquent de micropolluants disponibles pour les plantes qui poussent sur des sols contaminés (Kabata-Pendias, 2011).

***Les oxydes/hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse***

Les oxydes et hydroxydes de Fe, Al et Mn sont répandus dans les sols. Ils sont formés au cours de l'altération des minéraux primaires, et ont une structure cristalline où les liaisons sont à caractère ionique dominant. Généralement, ils possèdent des groupes fonctionnels hydroxyles amphotères qui subissent des réactions de protonation ou de déprotonation pour produire des charges de surface positives ou négatives en fonction du pH et du point de charge nulle, ce dernier variant entre 7 et 9,3 selon le type d'oxyhydroxyde. Ainsi, ils jouent un rôle important dans la spéciation des ETM (Chadwick and Chorover, 2001 ; Kabata-Pendias, 2011 ; Kirpichtchikova *et al*., 2006). Les ETM peuvent être adsorbés à la surface à travers des réactions d'échange d'ions ou co-précipités à la surface de ces oxyhydroxydes, ou précipités comme des oxydes individuels (Kabata-Pendias, 2011 ; Martínez and McBride, 1998). Toutefois, la capacité de sorption de ces oxyhydroxydes est très variable selon le degré de cristallinité, les impuretés associées, la taille, la présence de co-précipités et le degré d'altération des oxydes. Les mécanismes de liaisons peuvent être différents d'un oxyhydroxyde à l'autre et apparaissent être influencés non seulement par la disponibilité des différents types de sites d'adsorption à la surface des oxydes, mais aussi par le pH et les conditions d'oxydoréduction ($E_h$) (Pokrovsky *et al*., 2005 ; Warren and Haack, 2001). Ces mécanismes de liaisons des ETM avec les oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn ont été étudiés par de nombreux auteurs. Par exemple, Chang *et al*. (2005) ont signalé la présence significative du Cu précipité sous forme $Cu(OH)_2$ pour des valeurs de pH supérieures à 5,6, et une désorption importante du $Cu^{2+}$ pour des valeurs inférieures de pH. Par ailleurs, les conditions réductrices dans les sols peuvent conduire à la dissolution des oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, et par conséquent une libération des ETM qui étaient complexés par ces oxyhydroxydes (Davranche and Bollinger, 2000).

***Les carbonates***

Le terme carbonate désigne les composés contenant le groupe $CO_3$. Les minéraux carbonatés les plus fréquemment rencontrés dans les sols sont la calcite ($CaCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). Ils sont très solubles et interagissent avec les ETM par divers mécanismes (adsorption, complexation, précipitation de surface, co-précipitation) qui peuvent se produire simultanément. Les ETM peuvent précipiter sous forme de carbonates individuels tels que l'octavite ($CdCO_3$), la cérusite ($PbCO_3$) ou la smithsonite ($ZnCO_3$). Le calcium peut co-précipiter avec Cd ou Pb par adsorption sur la calcite. Le Zn et le Cu peuvent également co-précipiter avec la calcite par incorporation (absorption). On parle d'hydroxycarbonates tels que l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$), la malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$) ou l'azurite ($Cu_3(OH)_6(CO_3)_2$). La formation des carbonates métalliques par précipitation est importante dans les milieux alcalins pollués par les ETM et riches en $CO_2$ dissous, mais ces phases peuvent facilement être solubilisées lors d'une acidification du milieu (Alloway, 1995 ; Kabata-Pendias, 2011 ; Vansimaeys, 2011).

***Les phosphates***

Les phosphates sont des composés dérivés du phosphore. Les phosphates se forment lorsqu'un ion chargé positivement se lie à l'anion $PO_4^{3-}$. La plupart des phosphates sont solubles dans les eaux naturelles. Les formes cristallines de minéraux phosphatés sont rares dans les sols ; toutefois, de nombreuses variétés de phosphates métastables sont d'une grande importance dans les processus pédogénétiques. Ainsi, des phosphates de Ca (apatite et hydroapatite) ou à base d'un mélange de Ca, Fe et Al prédominent dans les sols (Kabata-Pendias, 2011).

Dans les milieux naturels (sols, sédiments, eaux), l'adsorption des ETM par les phosphates est fréquente. Par exemple, les rocks phosphates sont susceptibles d'adsorber le Pb, le Cu et le Zn (Prasad *et al*., 2008), l'affinité d'adsorption étant plus grande pour le Pb que pour le Cu et le Zn (Singhal *et al*., 2007). Par ailleurs, de nombreux auteurs ont montré l'immobilisation des ETM par adsorption sur les apatites (phosphates de calcium) (Dominguez *et al*., 2008 ; Oliva *et al.,* 2010 ; Qian *et al*., 2009). Par exemple, Corami *et al*. (2008) ont rapporté que l'immobilisation du Cd par hydroxyapatite se fait en deux étapes : une complexation rapide de surface, suivie d'une dissolution partielle de l'hydroxyapatite et l'échange d'ions avec du Ca conduisant à la formation d'une hydroxyapatite contenant du cadmium.

***Les sulfures, sulfates et chlorures***

Les sulfures désignent les composés chimiques contenant l'atome de soufre à son degré d'oxydation (–II). Cependant, dans les sols sulfatés acides développés dans les zones climatiques tropicales, en conditions d'hydromorphie (environnements saturés d'eau), les sulfures sont susceptibles de se former. Dans ces conditions, les bactéries (*Thiobacillus ferrooxidans*) forment des sulfures de fer (la pyrite, $FeS_2$). La pyrite est le minéral le plus commun des sulfures de Fe dans les sols. Dans les sols inondés, les ETM (Cd, Cu et Zn) peuvent être facilement co-précipités avec des sulfures de fer pour former des sulfures métalliques relativement stables. La précipitation des ETM sous forme de sulfures est un mécanisme important qui régule la concentration de la solution en anion $S^{2-}$ et la spéciation des ETM dans les milieux réducteurs ou très basiques. Les sulfures métalliques peuvent être transformés en sulfates lorsque le sol inondé devient exondé et aéré. En effet, lorsque les sols sont bien drainés et aérés, les sulfures métalliques réagissent avec l'oxygène pour former de l'acide sulfurique et des ETM libres (Alloway, 1995 ; Kabata-Pendias, 2011).

Les sulfates précipitent rarement avec les ETM dans les sols bien drainés. Cependant, des réactions de précipitation des ETM avec les sulfates, principalement de Fe (par exemple, la jarosite ($PbFe_3(OH)_6(SO_4)_2$), mais aussi de Al (alunites) et de Ca (gypse anhydrite), sont susceptibles de se produire dans des conditions oxydantes du sol. Les sulfates métalliques ainsi formés sont facilement solubles et disponibles pour les plantes. Cimrin *et al.* (2007) ont rapporté que le soufre élémentaire au taux de 300 $mmol.kg^{-1}$ diminue le pH du sol de 0,5 unité et augmente la phytodisponibilité de plusieurs ETM dans des sols calcaires à pH alcalin.

Les chlorures sont les sels les plus solubles qui se rencontrent dans les sols des zones arides et semi-arides. Les chlorures ont une grande affinité de complexation des ETM (par exemple le Cd) pour former des complexes solubles, mobiles et phytodisponibles (Weggler *et al.*, 2008).

#### 1.4.4.3- Les paramètres influençant la spéciation

L'ensemble de ces facteurs qui concourent à la spéciation des ETM et de leur répartition entre les différentes phases est influencé par des paramètres contrôlant les cinétiques et équilibres, tels que le pH de la solution du sol, le potentiel d'oxydoréduction, la salinité, la température et l'humidité (Kabata-Pendias, 2011 ; Mustafa *et al*., 2006 ; Mustafa *et al*., 2004). Par exemple, la diminution du pH de la solution du sol est accompagnée d'un accroissement du nombre de protons, qui entrent en compétition avec les ETM adsorbés sur les phases solides, et provoquent finalement leur libération dans la phase aqueuse (Davis and Upadhyaya, 1996 ; Nareshkumar *et al*., 2008).

Le pH est en étroite relation avec le changement du Eh (potentiel d'oxydoréduction). L'Eh des sols varie souvent avec les conditions d'hydromorphie de surface (zones d'inondation temporaire ou permanente) ou de profondeur (zones de battement de nappes). Les conditions réductrices entraînent une augmentation du pH, et celles oxydantes entraînent une diminution du pH. Ces changements de conditions d'Eh et du pH entraînent des précipitations ou des dissolutions qui influent sur le comportement géochimique des ETM (Alloway, 1995 ; Davranche and Bollinger, 2000).

#### 1.4.4.4- L'action des microorganismes

Les microorganismes sont abondants dans la couche superficielle des sols, et leur abondance varie suivant les conditions climatiques et peut atteindre jusqu'à 20 % du biote total de sol. Ils sont très importants dans le fonctionnement écologique des sols. En effet, ils sont fortement impliqués dans la production, la consommation et le transport de l'énergie, et dans les cycles biogéochimiques des éléments dans l'écosystème (Kabata-Pendias, 2011). Selon cet auteur, les microorganismes jouent un rôle significatif dans la spéciation et la mobilité des ETM dans le sol par divers processus tels que :

- le transport intra (ou extra) cellulaire des ETM,
- la modification de la charge de l'ETM,
- la biosorption ou la complexation des ETM avec des acides organiques ou d'autres composés produits par les microorganismes,
- l'accumulation et la mobilisation des ETM par les microorganismes,
- la méthylation des ETM par les microorganismes,
- la dégradation des MOS et MOE (matière organique exogène) qui contribue au relargage des ETM libres dans le sol.

Les microorganismes ont un ratio surface/volume élevé en raison de leur petite taille, et par conséquent ils offrent une grande surface de contact qui peut interagir avec les ETM dans les milieux naturels (Ledin, 2000 ; Zouboulis *et al*., 2004). Ledin (2000) a montré également que les microorganismes influencent les propriétés physico-chimiques (pH, Eh, concentrations ioniques) et la spéciation des ETM par divers mécanismes qui conduisent à leur mobilisation ou immobilisation (Figure I-4). Cependant, des concentrations élevées des ETM inhibent significativement les activités microbiennes (minéralisation et fixation symbiotique et non symbiotique de $N_2$) dans les sols. Ces effets inhibiteurs (toxiques) sont fréquemment rapportés pour le Cd et le Zn, même à de faibles concentrations pour le Cu (Kabata-Pendias, 2011).

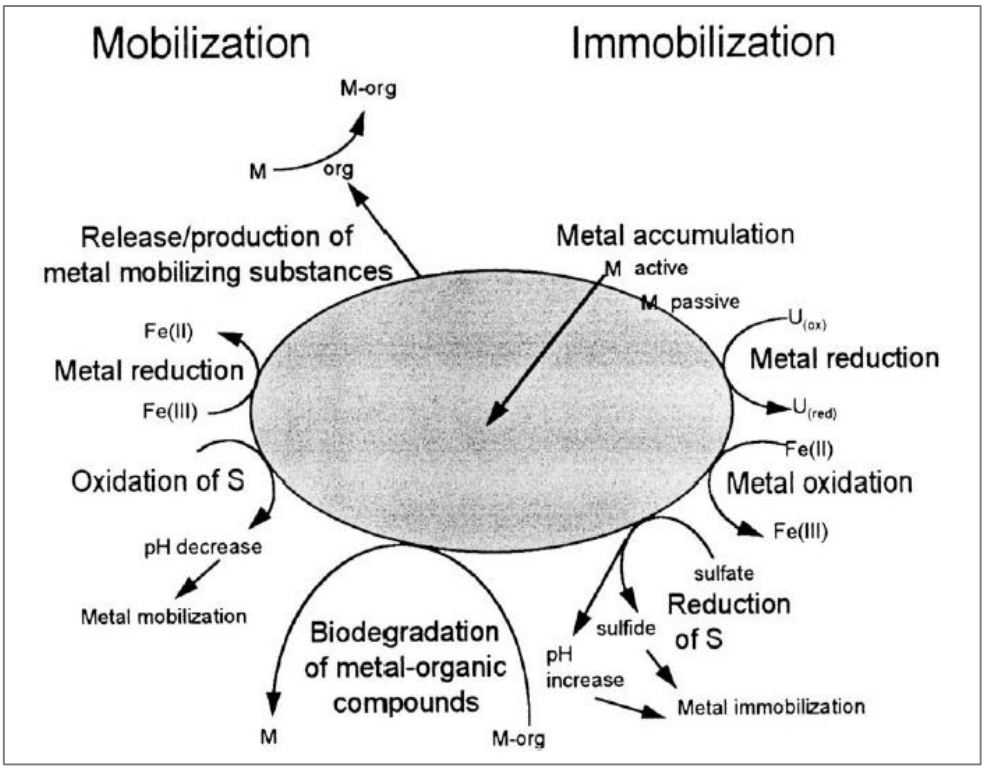



Figure I- 4 : Interaction entre les métaux et les microorganismes (Ledin, 2000).

### 1.4.5- Mobilité et biodisponibilité des ETM dans le système Sol – Eau – Plante

**Mobilité**

La mobilité d'un ETM est son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est fortement retenu vers ceux où il est moins énergiquement retenu ; le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide (solution du sol). La mobilité chimique est liée à la mobilité spatiale qui est l'aptitude de l'élément à se déplacer dans un profil de sol (Juste, 1988 ; Tremel-Schaub and Feix, 2005).

Les processus de mobilité des ETM sont influencés par les facteurs tels que les conditions acido-basiques et d'oxydoréduction, la présence et la nature des ligands organiques et minéraux, la présence et la nature des colloïdes minéraux et organiques (MO, argiles, oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn), les activités des microorganismes, les interactions et réactions aux interfaces organismes-solutions-phases solides (Académie des Sciences, 2007 ; Violante *et al*., 2010). Par ailleurs, Acosta *et al*. (2011) ont montré que la salinité influence considérablement la mobilité des ETM dans les sols.

La mobilité des ETM dans le sol ne dépend pas seulement de leur concentration totale, mais aussi de leurs phases porteuses (Ure and Davidson, 2001). En effet, un métal inclus dans un cristal ne passe pas facilement en solution, alors qu'un ETM fixé par échange d'ion sur une surface argileuse est plus facilement échangeable et mobile (Denaix, 2007).

Dans les sols agricoles, l'apport des PRO augmente par exemple la teneur en MOD du sol qui possède la propriété de complexer les ETM. La mobilité en phase aqueuse de ces complexes permet aux ETM d'atteindre la zone non saturée profonde et la nappe (Xue *et al*., 2003).

**Biodisponibilité**

Le concept de biodisponibilité peut être subdivisé en trois composantes : la « disponibilité environnementale », la « biodisponibilité environnementale » et la « biodisponibilité toxicologique » (Figure 1.5) (ISO, 2008 ; Lanno *et al*., 2004 ; Peijnenburg *et al*., 1997).

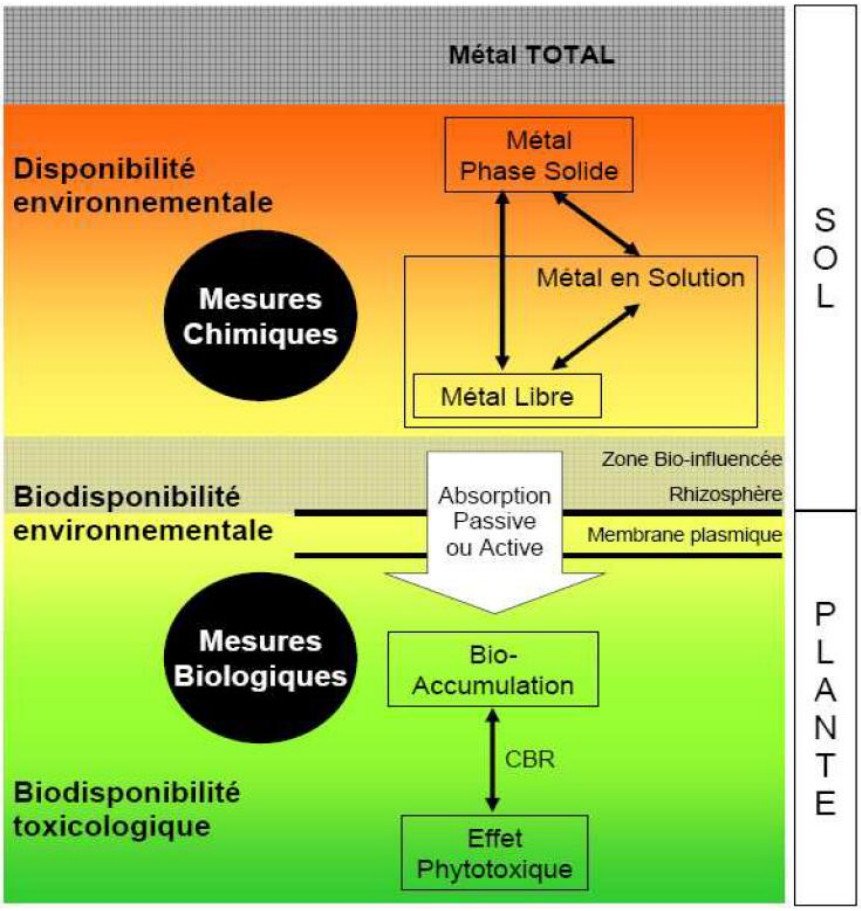



Figure I- 5 : Biodisponibilité des métaux pour les plantes à trois composantes : disponibilité environnementale, biodisponibilité environnementale et biodisponibilité toxicologique (Lanno *et al*., 2004 ; Bravin, 2008 ; ISO, 2008).

***Disponibilité environnementale***

La biodisponibilité des ETM est rarement liée à la concentration totale de ces derniers dans les sols. La disponibilité environnementale ou « disponibilité », est la fraction du contaminant ETM potentiellement disponible pour des organismes et qui résulte de processus physico-chimiques de désorption (Harmsen *et al*., 2005 ; ISO, 2008). Ainsi, dans le contexte des interactions sol-plante, la disponibilité des ETM pourrait se définir comme le niveau d'exposition des racines aux ETM, qui dépend principalement de la spéciation des métaux dans le sol (Bravin, 2008). Cependant, bon nombre d'auteurs estiment que les racines peuvent interagir avec la rhizosphère et en modifier les propriétés physico-chimiques (pH, concentration en solution des ETM et en molécules organiques, etc.), créant ainsi une zone de sol « bio-influencée ». Dans cette zone (rhizosphère), la spéciation et donc la disponibilité des ETM peuvent être fortement modifiées en fonction de l'espèce végétale, du sol et du temps d'exposition (Harmsen *et al*., 2005 ; ISO, 2008 ; Peijnenburg and Jager, 2003 ; Peijnenburg *et al*., 1997).

***Biodisponibilité environnementale***

La biodisponibilité environnementale est généralement définie comme la fraction disponible des éléments nutritifs et/ou potentiellement toxiques présents dans les sols, et qui est prélevée par les racines des plantes ou les microorganismes par des processus physiologiques d'absorption (ISO, 2008 ; Rensing and Maier, 2003 ; Thornton, 1999).

Bon nombre d'auteurs ont remarqué que la biodisponibilité environnementale est non seulement dépendante du temps d'exposition des racines au sol contaminé, mais également spécifique de l'organisme cible (Chaignon, 2001; Harmsen *et al*., 2005; Michaud, 2007). Ainsi, dans le cas des plantes exposées aux ETM dans les sols, une définition plus opérationnelle de la biodisponibilité peut donc être proposée : il s'agit de la phytodisponibilité. Elle est définie comme la quantité d'éléments qui peut être prélevée par la plante durant son développement. Elle résulte de processus successifs qui contribuent au transfert de l'élément de la phase solide du sol aux tissus de la plante : l'offre du sol, le transport vers les racines, le prélèvement par les racines, le transport de l'élément vers les différents organes végétaux. En général, les plantes absorbent facilement les ETM qui sont dissous dans les solutions de sol sous des formes ioniques ou chélatés et complexés (Kabata-Pendias, 2011). Ces formes dites phytodisponibles sont sous l'influence de facteurs liés au sol (pH, Eh, CEC), à la plante et aux microorganismes du sol (espèce, variété, stade de développement et exsudats racinaires), au climat (température, humidité), aux techniques culturales, aux caractéristiques de l'élément et aux interactions entre éléments (Tremel-Schaub and Feix, 2005). Elle est estimée à partir de la mesure du flux moyen d'ETM cumulés dans la plante pendant la durée d'exposition au sol (Harmsen *et al.*, 2005 ; ISO, 2008).

***Biodisponibilité toxicologique***

Cette composante du concept de biodisponibilité concerne l'accumulation dans la plante des ETM et l'induction d'effets toxiques éventuels (phytotoxicité) (ISO, 2008) ; il s'agit de la « biodisponibilité interne ». Les effets toxiques interviennent à partir d'un certain seuil d'accumulation de l'ETM dans l'organisme (Rensing and Maier, 2003). La phytotoxicité peut s'exprimer au niveau racinaire (rhizotoxicité) et/ou au niveau des parties aériennes et se caractérise par des réponses moléculaire, métabolique et/ou à différents niveaux d'organisation de la plante entière (Bravin, 2008 ; ISO, 2008).

Finalement, la biodisponibilité et la toxicité potentielle des ETM dans le sol dépendent non seulement de leur teneur totale, mais aussi de leur spéciation dans le sol et la solution du sol (Cancès *et al.,* 2003).

## 1.5- Éléments traces métalliques et recyclage agricole des PRO

Le recyclage agricole des PRO engendre des risques de contamination en ETM des sols et cultures, et de transfert vers les nappes souterraines. Le comportement (accumulation et transfert) des ETM dans les sols amendés et leur assimilation par les plantes dépendent fortement de la spéciation des ETM, des PRO, des propriétés physico-chimiques du sol et des espèces cultivées (Kidd *et al.,* 2007 ; McBride, 2003 ; Tremel-Schaub and Feix, 2005).

### 1.5.1- Teneurs totales et spéciation des ETM dans les PRO

Les teneurs totales en ETM des PRO (boues de STEP, fumiers, fientes, etc.) varient considérablement. Les teneurs en Zn et Cu sont généralement les plus élevées (Wang *et al*.,

2005 ; Wang *et al.*, 2013). Cette élévation des teneurs en Zn et Cu des PRO s'explique par le fait que ces deux ETM sont à la fois d'origine anthropique, agricole et urbain.

Le Tableau 1.1 indique des exemples de teneurs totales en Zn et Cu de deux PRO (fientes de volailles et boues de STEP) à caractéristiques analytiques contrastées, étudiés dans quelques pays des cinq continents (Afrique, Amérique, Asie et Europe et Océanie) du monde.

Tableau 1. 1 : Concentrations totales en Zn et Cu des fientes de volailles et de boues de STEP de quelques pays dans le monde.

| Type de PRO | **Zn** ($mg.kg^{-1}$ MS) | | **Cu** ($mg.kg^{-1}$ MS) | | Pays | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Moyenne | Variation (min - max) ou Ecartype | Moyenne | Variation (min - max) ou Ecartype | | |
| Fiente de volaille | 373 | 133 - 599 | 479 | 86 - 1204 | Etats-Unis | (Jackson et al., 2003) |
| Fiente de volaille | 516 | - | 152 | - | Chine | (Zhou et al., 2005) |
| Fiente de volaille | 314 | 92 - 739 | 66 | 28 - 182 | Australie | (Sager, 2007) |
| Fiente de volaille | 309 | ±189 | 102 | ±108 | Chine | (Luo et al., 2009) |
| Fiente de volaille | 386 | 346 - 426 | 135 | 107 -163 | Japon | (Faridullah et al., 2009) |
| Fiente de volaille | 432 | 73.0 - 1827 | 142 | 18 - 1726 | Chine | (Wang et al., 2013) |
| Boue de STEP | 2032 | ±393 | 433 | ±126 | Slovénie | (Scancar et al., 2000) |
| Boue de STEP | 1283 | 930 - 1636 | 265 | 204–326 | Espagne | (Álvarez et al., 2002) |
| Boue de STEP | 1202 | ±16 | 377 | ±28 | Chine | (Cai et al., 2007) |
| Boue de STEP | 1195 | ±20 | 518 | ±7.5 | Chine | (Yuan et al., 2011) |
| Boue de STEP | 791 | 555 -1026 | 529 | 256 - 802 | Egypte | (Gaber et al., 2011) |
| Boue de STEP | 1127 | 304 - 1732 | 362 | 81 - 626 | Afrique du Sud | (Shamuyarira & Gumbo, 2014) |

De ce tableau, il ressort que les concentrations totales en Zn et Cu des boues de STEP sont globalement plus élevées que celles des fientes de volailles. Ainsi, les teneurs totales en ETM des PRO dépendent fortement de la nature des PRO et de l'origine (urbaine, agricole, industrielle, etc.) de ces ETM, mais ne sont pas fonction de l'origine géographique. Par ailleurs, Tella *et al.* (2013) ont rapporté que les concentrations en ETM des PRO ne sont pas liées à l'origine géographique de ces derniers, mais sont plutôt corrélées avec la taille des villes ou des fermes où ces PRO sont produits. Cette corrélation entre les teneurs en ETM et la taille des villes ou des fermes, explique la grande variabilité observée pour le Zn ou le Cu dans le même type de PRO dans certains pays (Tableau 1.1). Par exemple, Baize *et al.* (2006) ont rapporté qu'on peut trouver des boues de compositions extrêmement diverses, selon qu'il s'agisse de petites stations de bourgs ruraux ou de grandes stations d'agglomérations industrielles.

Du fait que ces PRO contiennent des teneurs relativement importantes en Zn et Cu, leur recyclage agricole engendre des risques de contamination significatifs des agrosystèmes par ces ETM. Pour quantifier la contribution relative des PRO aux entrées d'ETM dans les sols agricoles d'une région donnée, diverses sources (effluents d'élevages, boues de STEP, fertilisants inorganiques, pesticides, eau d'irrigation et dépôt atmosphérique) doivent être considérées. C'est ainsi que dans la littérature, certains auteurs ont fait l'inventaire des entrées annuelles de Zn et Cu dans les sols agricoles en Angleterre et Pays de Galles (Nicholson *et al.,* 2003), France (Belon *et al*., 2012) et Chine (Luo *et al*., 2009) (Tableau 1.2).

Tableau 1. 2 : Les apports annuels de Zn et du Cu dans les sols agricoles en Angleterre et Pays de Galles (Nicholson *et al.*, 2003), France (Belon *et al*., 2012) et Chine (Luo *et al*., 2009).

| | | Angleterre et Pays de Galles | | France | | Chine | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | T.an$^{-1}$ | % | T.an$^{-1}$ | % | T.an$^{-1}$ | % |
| Zn | Effluents d'élevages | 1858 | 36.9 | 11848 | **78** | 95668 | **51** |
| | Boues de STEP et autres PRO | 430 | 8.5 | 608 | **4** | 669 | **0.4** |
| | Fertilisants inorganiques | 266 | 5.3 | 760 | 5 | 7874 | 4.2 |
| | Pesticides | 21 | 0.4 | 303 | 2 | 125 | <0.1 |
| | Eau d'irrigation | 5 | 0.1 | - | - | 4432 | 2.4 |
| | Dépôt atmosphérique | 2457 | 48.8 | 1671 | 11 | 78973 | 42 |
| | Total | 5038 | | 15190 | | 187741 | |
| Cu | Effluents d'élevages | 643 | **39.7** | 2581 | **53** | 49229 | **68.5** |
| | Boues de STEP et autres PRO | 284 | **17.5** | 243 | **5** | 224 | **0.3** |
| | Fertilisants inorganiques | 53 | 3.3 | 146 | 3 | 2741 | 3.8 |
| | Pesticides | 8 | 0.5 | 1655 | 34 | 5000 | 7.0 |
| | Eau d'irrigation | 2 | 0.1 | - | - | 1486 | 2.1 |
| | Dépôt atmosphérique | 631 | 38.9 | 243 | 5 | 13145 | 18.3 |
| | Total | 1621 | | 4869 | | 71825 | |

Pour la France et la Chine, les effluents d'élevages représentent les majeures sources des entrées totales de Zn (78 et 51 % respectivement) et Cu (53 et 68,5 % respectivement) dans les sols agricoles. Par contre, en Angleterre et Pays de Galles, les principales sources des entrées totales de Zn et de Cu dans les sols agricoles sont non seulement les effluents d'élevages (36,9 et 39,7 % respectivement), mais aussi les dépôts atmosphériques (48,8 et 38,9 % respectivement) et les boues de STEP (8,5 et 17,5 % respectivement).

Ces exemples d'inventaire d'entrée des ETM liée à l'application des PRO dans les terres agricoles témoignent les potentiels risques d'accumulation et d'écotoxicité de ces ETM dans les agrosystèmes. Toutefois, l'écotoxicité des ETM dans les agrosystèmes ou dans l'environnement de façon générale, est fortement dépendante de leur spéciation, et non pas de leur concentration totale (Ure and Davidson, 2001).

Ainsi, de nombreux auteurs se sont intéressés à la spéciation des ETM, notamment du Zn et du Cu dans les fientes de volailles et les boues de STEP (Tableau 1.3). D'après les études sélectionnées et indiquées dans ce tableau, il se révèle une grande variabilité dans la distribution des différentes fractions des ETM dans les PRO.

Dans les fientes de volaille, les proportions du Zn labile (soluble ou échangeable) sont faibles (variant de 4,8 à 10,2 %), tandis que celles du Cu labile sont plus ou moins considérables (variant de 14,4 à 41 %). Le Zn est majoritairement distribué entre les fractions adsorbées sur les carbonates (31 - 36%) et résiduelles (31 - 48 %) ; alors que, pour le Cu, ces fractions sont relativement faibles.

Dans les boues de STEP, le Cu est principalement (> 70%) lié à la matière organique, tandis que le Zn est largement distribué entre les fractions échangeables (3,9 – 25,4 %) et les fractions liées aux carbonates, aux oxyhydroxydes et à la matière organique. Cette

distribution indique un potentiel plus élevé de disponibilité et de mobilité pour le Zn comparativement au Cu dans les boues.

Tableau 1. 3 : Quelques références sur la spéciation du Zn et du Cu dans les fientes de volailles et les boues de STEP.

| Type de PRO | Traitement | Méthodes | Spéciation du **Zn** | Spéciation du **Cu** | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| Fiente de volaille | Séchée et tamisée | Extraction-Eau | Zn-soluble : 6% | **Cu-soluble : 41%** | (Jackson et al., 2003) |
| Fiente de volaille | Séchée, broyée et tamisée à 5.8 mm | Extraction-Eau | Zn-soluble : 5.5 - 10.2% | **Cu-soluble : 37.6 - 40.7%** | (Toor et al., 2007) |
| Fiente de volaille | Séchée à l'air et broyée à 250 µm | Extraction Chimique Séquentielle | Zn-échangeable : 4.8 - 6.2%, **Zn-carbonate : 31 - 36%, Zn-résiduel : 31 - 48%** | **Cu-échangeable : 14.4 - 16.4%,** Cu-carbonate : 8.7 - 10.6%, Cu-résiduel : 1.6 - 3.4% | (Faridullah et al., 2009) |
| Boue de STEP | Stabilisée, séchée à l'air et broyée à 63 µm | Extraction Chimique Séquentielle | Zn-échangeable : 8.4 – 10.3% Zn-réductible : 9.0 – 23.7% **Zn-oxydable : 53.0 – 59.1%** Zn-résiduel : 14.1 – 17.6% | Cu-échangeable : 0.05 – 0.13% Cu-réductible : 0.05 – 0.06% **Cu-oxydable : 72.5 – 86.2%** Cu-résiduel : 10.1 – 21.0% | (Álvarez et al., 2002) |
| Boue de STEP | Activée, séchée à 105°C et tamisée à 0.2mm | Extraction Chimique Séquentielle | Zn-échangeable : 3.9 – 25.4% Zn-carbonate : 8.5 – 25.5%, **Zn-oxyhydroxyde : 36.5 – 55.8%** Zn-MO : 12.7 – 38.7% Zn-résiduel : 1.2 – 4.9% | Cu-échangeable : 1.2 – 9.2% Cu-carbonate : 1.9 – 4.7%, Cu-oxyhydroxyde: 3.0 – 4.6% **Cu-MO : 71.1 – 84.3%** Cu-résiduel : 8.1 – 18.6% | (Lasheen & Ammar, 2009) |

Il ressort qu'en contexte de recyclage agricole, les teneurs totales et la spéciation des ETM dans les PRO doivent être bien connues afin de réduire autant que possible l'accumulation des ETM et leur biodisponibilité dans les sols agricoles.

### 1.5.2- Accumulation des ETM dans les sols amendés

Les quantités d'ETM apportées par les PRO dans les sols agricoles sont fonction des concentrations en ETM dans les PRO, de la quantité de PRO apportée, et de la durée de l'exploitation. Toutefois, on observe une augmentation significative des concentrations en ETM des horizons superficiels des sols amendés. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté des accumulations significatives des ETM (Zn et Cu) dans les horizons de surface des sols ayant reçu des épandages répétés de boues de STEP, même à des doses recommandées (Mantovi *et al*., 2005 ; Wei and Liu, 2005). Par ailleurs, de nombreux auteurs ont observé des augmentations significatives des concentrations totales en ETM et de leurs formes disponibles (échangeables) dans les sols amendés par des boues de STEP comparativement aux sols témoins (Illera *et al*., 2000 ; Jalali and Arfania, 2011 ; Morera *et al*., 2001). De même,

Li *et al.* (2012) ont rapporté que les concentrations totales en Zn, Cu et Cd des sols amendés croissent linéairement avec des doses croissantes d'application de boues de STEP.

### 1.5.3- Transfert sol-plante des ETM en contexte de recyclage agricole

De nombreux auteurs ont rapporté que l'épandage des PRO sur les sols agricoles influence significativement la biodisponibilité des ETM dans ces sols (Ahumada *et al*., 2011 ; Morera *et al.*, 2002). Or, une biodisponibilité élevée des ETM dans les sols agricoles peut engendrer des phénomènes de biotoxicité ou des transferts importants des ETM dans la chaîne alimentaire dont l'homme est l'ultime maillon (Doelsch, 2010). Par exemple, Ahumada *et al*. (2011) ont montré que l'épandage de boues de STEP a diminué significativement les fractions résiduelles du Zn et Cu, en augmentant les fractions biodisponibles, et par conséquent une augmentation des teneurs en Cu et Zn dans les plantes fourragères (*Lolium perenne*). De même, Morera *et al*. (2002) ont révélé que l'apport de boues d'épuration sur un sol acide (regosol) et des sols alcalins a favorisé la biodisponibilité du Zn et Cu, et par conséquent une absorption importante par les plantes de tournesol (*Helianthus annuus* L).

Dans certains pays d'Afrique de l'Ouest, il a été signalé des cas d'accumulation d'ETM dans les légumes produits dans les périmètres maraîchers urbains et périurbains en contexte de recyclage des PRO (Atidegla *et al*., 2012 ; Seka *et al*., 2015). En effet, lors d'une étude portant sur la qualité des légumes produits sur les sols sableux amendés par la fiente de volaille dans la Commune de Grand-Popo au Sud-Bénin, Atidegla *et al*. (2012) ont observé des teneurs élevées en Pb et Cd dans la carotte (respectivement 4,1 et 2,5 $mg.kg^{-1}$ MS) et la tomate (respectivement 3,8 et 2 $mg.kg^{-1}$ MS). Ces auteurs ont souligné que ces teneurs en Pb et Cd dépassent respectivement de 41 et 25 fois celles admises par les normes béninoises dans la carotte (0,1 $mg.kg^{-1}$ pour les deux ETM) et de 38 et 40 fois dans la tomate (0,1 et 0,05 mg/kg respectivement pour Pb et Cd). À Abidjan en Côte-d'Ivoire, Seka *et al*. (2015) ont signalé des teneurs significativement plus élevées en Pb dans les feuilles de laitues produites sur les sites maraîchers d'Attécoubé (24,81 ± 2,6 $mg.kg^{-1}$ MS) et de Cocody (27,36 ± 2,6 $mg.kg^{-1}$ MS) comparativement à la valeur maximale limite (0,1 $mg.kg^{-1}$) admise par FAO/WHO (2001).

Dans une expérimentation basée sur des épandages de lisier de porc sur le Cambisol des Colimaçons (île de la Réunion), il a été observé de l'accumulation de Cu et Zn dans le sol amendé, mais aucune différence significative n'a été détectée entre les concentrations en Zn des plantes (*Stenotaphrum dimidiatum*) sur la parcelle amendée et celles de la parcelle Témoin. En revanche, la concentration en Cu des plantes de la parcelle amendée est significativement supérieure à celle de la parcelle Témoin (Legros, 2008 ; Legros *et al*., 2013). Ainsi, ces auteurs concluent que le transfert sol-plante du Zn n'est pas corrélé à l'accumulation du Zn dans le cambisol amendé par le lisier de porc. Ceci s'explique par la grande variabilité du Zn dans les plantes et dans le sol d'une part, et la spéciation du Zn dans le lisier d'autre part. En effet, l'étude de la spéciation du Zn dans le lisier de porc a révélé la prédominance de trois principales formes stables ou très peu disponibles : 49 % de Zn lié à la matière organique, 37 % de Zn lié aux hydroxydes amorphes et 14 % de sphalérite (ZnS) (Legros *et al*., 2010).

### 1.5.4- Transfert des ETM vers les nappes en contexte de recyclage agricole

Dans des expérimentations en colonnes de sols, de nombreux auteurs ont observé des augmentations significatives de concentrations en ETM des lixiviats en dessous des colonnes

de sols amendés par les boues à fortes doses comparativement aux sols témoins (Antoniadis and Alloway, 2002a ; Gove *et al*., 2001 ; Toribio and Romanya, 2006). Toutefois, les flux de transfert des ETM vers les couches profondes dépendent des propriétés physico-chimiques du sol (texture, pH, etc.) (Richards *et al*., 2000). En effet, parmi les différentes espèces métalliques présentes dans la solution du sol, on peut trouver des formes libres, complexées à des ligands organiques ou inorganiques, adsorbées sur des phases solides appelées colloïdes. Ces colloïdes peuvent être mobilisés sous l'influence de changement des propriétés chimiques de la solution du sol (Cambier *et al*., 2009). Par exemple, Li and Shuman (1997) ont rapporté que l'application des fientes de volailles ou de boues de STEP aux sols contenant des teneurs élevées en ETM, peut augmenter significativement la migration de ces derniers sous forme de complexes organométalliques vers les nappes souterraines. Dans une expérimentation basée sur le déploiement de lysimètres à deux différentes profondeurs (45 cm et 1 m) de sols agricoles, il a été observé des concentrations significativement élevées de Cu dans les lixiviats de parcelles amendées par des résidus organiques comparativement au témoin, tandis qu'aucun effet significatif n'a été observé pour Zn. L'impact des amendements sur les concentrations de soluté est plus faible à 1 m qu'à 45 cm (Cambier *et al*., 2014).

Par ailleurs, en étudiant l'ensemble du système eau-sol-plante après l'épandage du lisier de porc sur un cambisol en climat tropical, Legros *et al.* (2013) ont observé certes l'accumulation de Cu dans la couche 0-20 cm, et du Zn dans la couche 20-60 cm, mais n'ont détecté aucun flux de Zn ou Cu soluble à la profondeur 60 cm. Martinez and Peu (2000) ont obtenu des tendances similaires sur un sol amendé par du lisier de porc en climat tempéré, néanmoins, ils ont enregistré de faibles flux de Cu et Zn (0,05 et 0,6 % de quantités respectives apportées) dans l'eau de drainage à 60 cm de profondeur.

La majeure partie des ETM incorporés aux sols *via* le recyclage agricole des PRO sont fortement retenus par les différents constituants des sols. Leur mobilité n'est cependant pas nulle, et leur transfert ou migration vers les profondeurs dépend de nombreux facteurs liés aux sols (pH, teneurs en ligands organiques et inorganiques) et aux PRO (teneurs en acides organiques, spéciation des ETM).

## 1.6- Conclusion

La synthèse des connaissances révèle que l'agriculture urbaine et périurbaine joue d'importants rôles dans les villes en termes de sécurité alimentaire, de création d'emplois et participe à la gestion des PRO *via* leur recyclage sous forme d'amendements aux sols. Cette stratégie de recyclage des PRO dans l'AUP permet de restaurer la fertilité des sols, mais peut entraîner la pollution des agrosystèmes par les ETM (Zn, Cu, Cd et Pb). Le comportement (disponibilité, biodisponibilité et mobilité) de ces ETM est fortement dépendant de leur spéciation, qui est généralement influencée par les modifications du pH et l'Eh. Ainsi, de nombreux auteurs se sont intéressés à leurs études par diverses méthodes, qui sont parfois complémentaires. Ces études sont le plus souvent réalisées dans les contextes tempérés, et très peu dans les contextes tropicaux. Les régions tropicales présentent pourtant des conditions à risques (acidité et salinité des sols, nappe peu profonde, etc.). C'est le cas de la région de Dakar qui constitue notre cadre d'étude, et dont les caractéristiques géographiques, géomorphologiques, pédologiques et économiques sont présentées dans le chapitre suivant (Chapitre 2).

# CHAPITRE 2 : APERÇU DU MILIEU D'ETUDE, HYPOTHESES ET STRATEGIE DE RECHERCHE

## 2.1- Zone d'étude : région de Dakar

### 2.1.1- Caractéristiques géographiques et climatiques

La région de Dakar constitue le cadre géographique de notre étude. Elle est située dans la presqu'île du Cap Vert qui représente la partie (pointe) ouest et la plus occidentale de l'Afrique continentale. Elle fait partie intégrante du territoire sénégalais et s'étend sur une superficie de 550 km², soit 0,28 % du territoire national. Elle est comprise entre les 17°10' et 17°32' de longitude ouest et les 14°53' et 14°35' de latitude nord.

Du point de vue administratif, la région de Dakar est constituée de quatre départements (Dakar, Guédiawaye, Pikine et Rufisque). Elle est limitée à l'est par la région de Thiès et par l'océan Atlantique dans ses parties nord, ouest et sud (Figure 2.1) (ANSD, 2008).

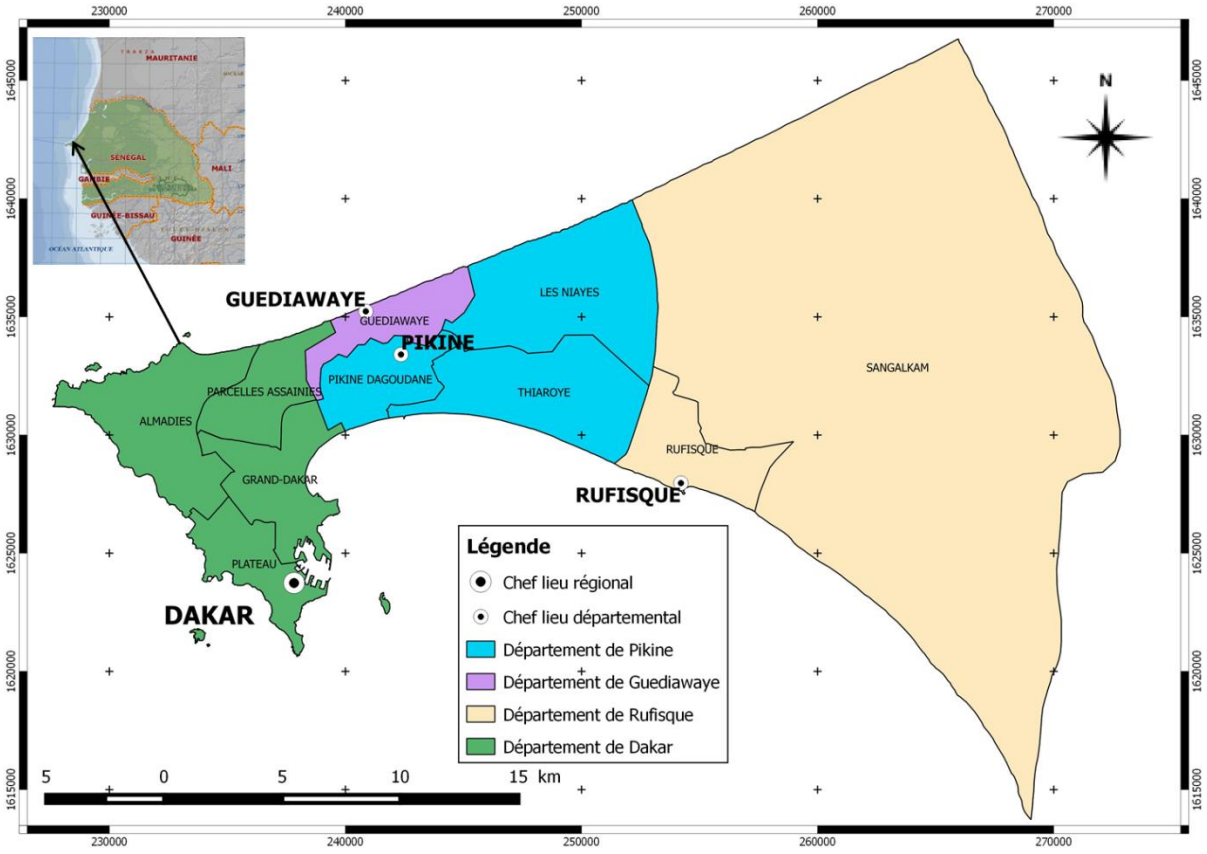



Figure 2. 1 : Carte administrative de la région de Dakar.

La région de Dakar connaît un climat de type canarien qui subit fortement l'influence des facteurs géographiques et atmosphériques malgré l'appartenance de cette région à la zone sahélo-soudanienne (Figure 2.2) (Tandia *et al*., 2004). La pluviométrie moyenne annuelle est de 500 mm, avec une saison sèche et une saison pluvieuse. La saison des pluies s'installe généralement au mois de juillet et dure 3 à 4 mois avec une concentration des évènements pluvieux entre les mois d'août et de septembre (Figure 2.3). La pluviométrie est marquée par

une inégale répartition dans le temps et dans l'espace d'une part, et par une faiblesse des quantités d'eau enregistrées d'autre part (ANSD, 2008).

Par la présence d'une façade maritime ceinturant presque toute la région, on note un microclimat marqué par l'influence de l'alizé maritime pendant une bonne période de l'année ; d'où l'existence d'une fraîcheur et d'une humidité quasi-permanente. L'humidité relative mensuelle moyenne de l'air est comprise entre 60 et 80 % avec des maxima observés durant la saison des pluies (Sall, 2010) ; la moyenne annuelle étant de 75 % (Tandia *et al*., 2004). Toutefois, l'alizé continental saharien (harmattan) se fait sentir faiblement en saison sèche et au fur et à mesure que l'on s'éloigne des côtes.

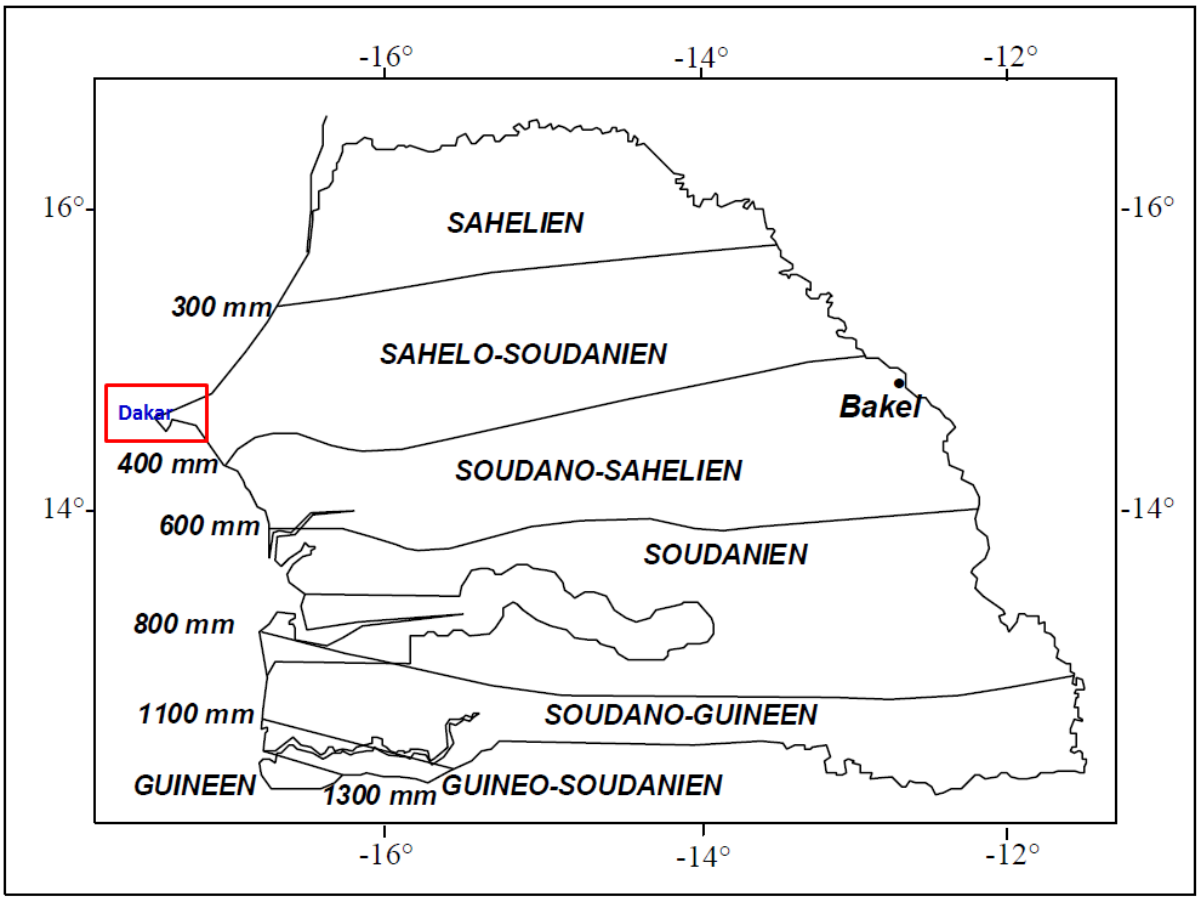



Figure 2. 2 : Répartition actuelle des isohyètes au Sénégal (Tandia *et al*., 2004).

Les températures mensuelles moyennes sont généralement comprises entre 18 et 30°C et augmentent du rivage vers l'intérieur des terres. La période la plus fraîche se situe entre les mois de décembre et février (température variant entre 17° et 25°C) et celle la plus chaude entre les mois de juin et novembre (température variant entre 27° et 30°C (Figure 2.3).

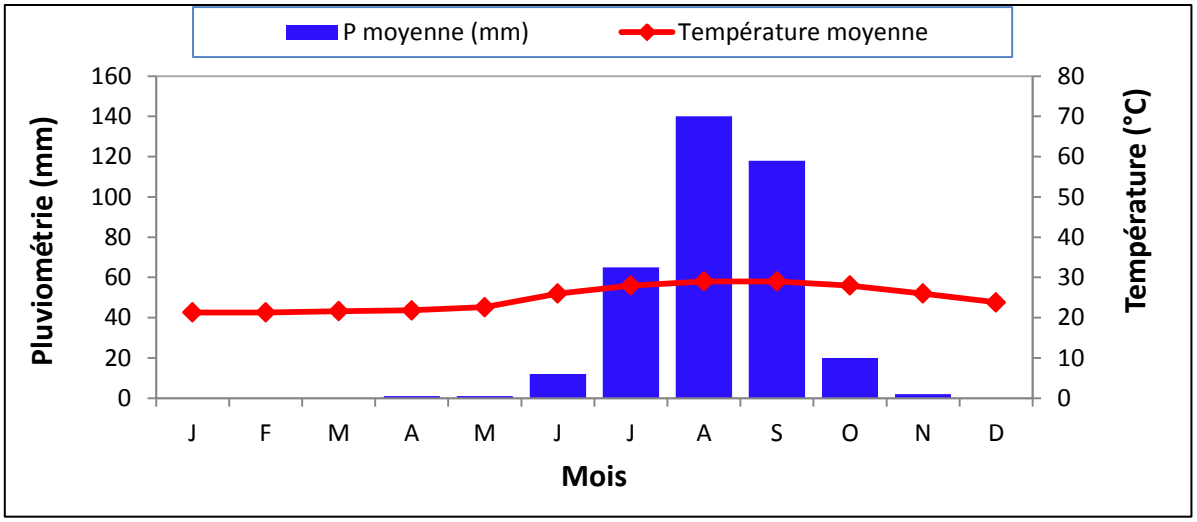



Figure 2. 3 : Diagramme ombrothermique de la région de Dakar (1970 – 2003) (Source des données : Météorologie nationale).

L'évaporation et l'évapotranspiration correspondent à des phénomènes de perte de l'eau sous forme de vapeur. Ils dépendent des facteurs physiques et physiologiques. Les valeurs de l'évaporation Piche oscillent entre 50 mm (en septembre) et 102 mm (en décembre-janvier) et celles de l'évapotranspiration Turc évoluent entre 141 mm (septembre) et 173 mm (avril-mai) (Tandia *et al*., 2004).

### 2.1.2- Caractéristiques hydrogéologiques, géomorphologiques et pédologiques

Sur le plan géomorphologique, la région de Dakar peut être subdivisée en trois grandes parties d'ouest en est : l'extrémité occidentale (a), la zone de mosaïque dunes-dépressions (b) et la zone de mosaïque plateaux-collines (c) (Maignien, 1959).

a) L'extrémité occidentale constituée de formations sédimentaires soulevées en relation avec un volcanisme récent (Maignien, 1959), peut être subdivisée en trois zones :

- La zone sud-est, d'altitude comprise entre 15 et 40 m, est formée de coulées volcaniques et d'affleurements du substratum (limons, marnes et calcaires) recouvert au centre d'une cuirasse latéritique.
- La zone centrale présente une altitude inférieure à 10 m ; elle est constituée de sables reposant sur un substratum argilo-calcaire avec quelques affleurements de calcaires.
- La partie nord-ouest correspond au second massif d'origine volcanique dont l'altitude moyenne est supérieure à 60 m (la plus élevée de la région).

b) La deuxième grande partie de la région de Dakar est constituée d'une mosaïque de cordons dunaires et de dépressions reposant sur un substratum marneux (Seck, 1990). Les dépressions sont constituées par des cuvettes appelées « Niayes » ou des lacs souvent asséchés et très fertiles, avec une nappe souterraine peu profonde ou superficielle (Ozer and Sene, 2002 ; Touré and Seck, 2005). Ces dépressions interdunaires qui se présentent sous la forme de vallées colmatées sont des vestiges d'un ancien réseau hydrographique. Certains de ces axes alluviaux se raccordent perpendiculairement à la côte témoignant ainsi d'une communication qui se faisait à une certaine époque avec la mer et qui a été interrompue par le cordon dunaire littoral (Fall, 1986). Les cuvettes de tailles et formes variables sont

disséminées entre les dunes (Khouma *et al*., 2004). La zone des Niayes (située au nord-ouest du Sénégal) couvre la frange côtière et son arrière-pays qui s'étend de Dakar à Saint-Louis sur une longueur de 180 km avec une largeur variant de 5 à 30 km (Fall and Fall, 2001), et prend en écharpe quatre régions administratives : Dakar, Thiès, Louga et Saint-Louis (Touré and Seck, 2005). Le secteur des Niayes de la région de Dakar couvre environ 4800 ha sur une superficie totale de 26 000 ha (CSE, 2006 ; Dryade, 1990). Du point de vue hydrogéologique, l'aquifère des sables quaternaires du littoral est l'aquifère principal (superficie estimée à 5000 $km^2$ avec une épaisseur pouvant dépasser 50 m et atteignant un maximum vers le rivage) de cette région. Cet aquifère repose sur un substratum marneux de l'Éocène, qui présente une pente du sud vers le nord, et recèle une nappe à surface libre. La recharge naturelle de la nappe dépend essentiellement de l'infiltration des eaux de pluie et les niveaux piézométriques augmentent pendant la saison des pluies pour ensuite baisser progressivement durant la saison sèche. La profondeur de la nappe par rapport à la surface du sol varie généralement de moins d'un mètre à quelques mètres et dépasse rarement 10 mètres. La nappe, dans sa partie littorale, surplombe de l'eau salée provenant de la mer (Comte *et al*., 2012 ; PELTS, 2004). La présence de l'eau souterraine peu profonde ou superficielle dans la zone des « Niayes » favorise le maraîchage et la floriculture avec une production de biomasse végétale considérable (Lézine and Chateauneuf, 1991). Mais la salinisation de l'eau et des sols constitue une contrainte à cette production (CSE, 2000).

c) La partie orientale comprend une mosaïque de collines et de plateaux d'altitudes inférieures à 50 m. Elle abrite le territoire du département de Rufisque. Sa couverture géologique comprend une alternance de marnes et de calcaires dont les plus perméables sont les calcaires paléocènes de Sébikhotane (qui recèlent une nappe semi-profonde généralement captive mais aussi libre à quelques endroits), les sables et les grès du Mæstrichien (qui contiennent une nappe profonde dont l'alimentation se fait à partir du horst de Ndiass et de vallées fossiles). La géomorphologie de cette zone témoigne de l'existence probable d'anciennes vallées fluviatiles, où l'on observe des écoulements diffus et superficiels pendant la saison des pluies. Ces écoulements favorisés par les contrastes altitudinaux peuvent s'organiser pour aboutir à des chenaux d'écoulement temporaire (Fall, 1986).

La couverture géomorphologique diversifiée ainsi décrite engendre *ipso facto* une diversité de sols dans la région de Dakar (Figure 2.4), dont les plus dominants appartiennent aux groupes des sols ferrugineux non lessivés (sous-groupe des « *diors* ») et des sols hydromorphes à engorgement temporaire de surface (les sols « deck » ou argile noire) (Maignien, 1959). Les sols « *diors* » sur roches complexes (observés généralement dans les trois grandes parties précédemment décrites) et les « *deck »* sur alluvions sablo-argileux (observés dans la partie orientale) sont respectivement des ***Arénosol*** et ***Fluvisol*** (Baize and Girard, 2008 ; IUSS Working Group WRB, 2006), et abritent les deux bassins maraîchers (Pikine et Rufisque respectivement) de la région de Dakar. Ce sont ces deux bassins maraîchers qui ont fait l'objet de notre étude.

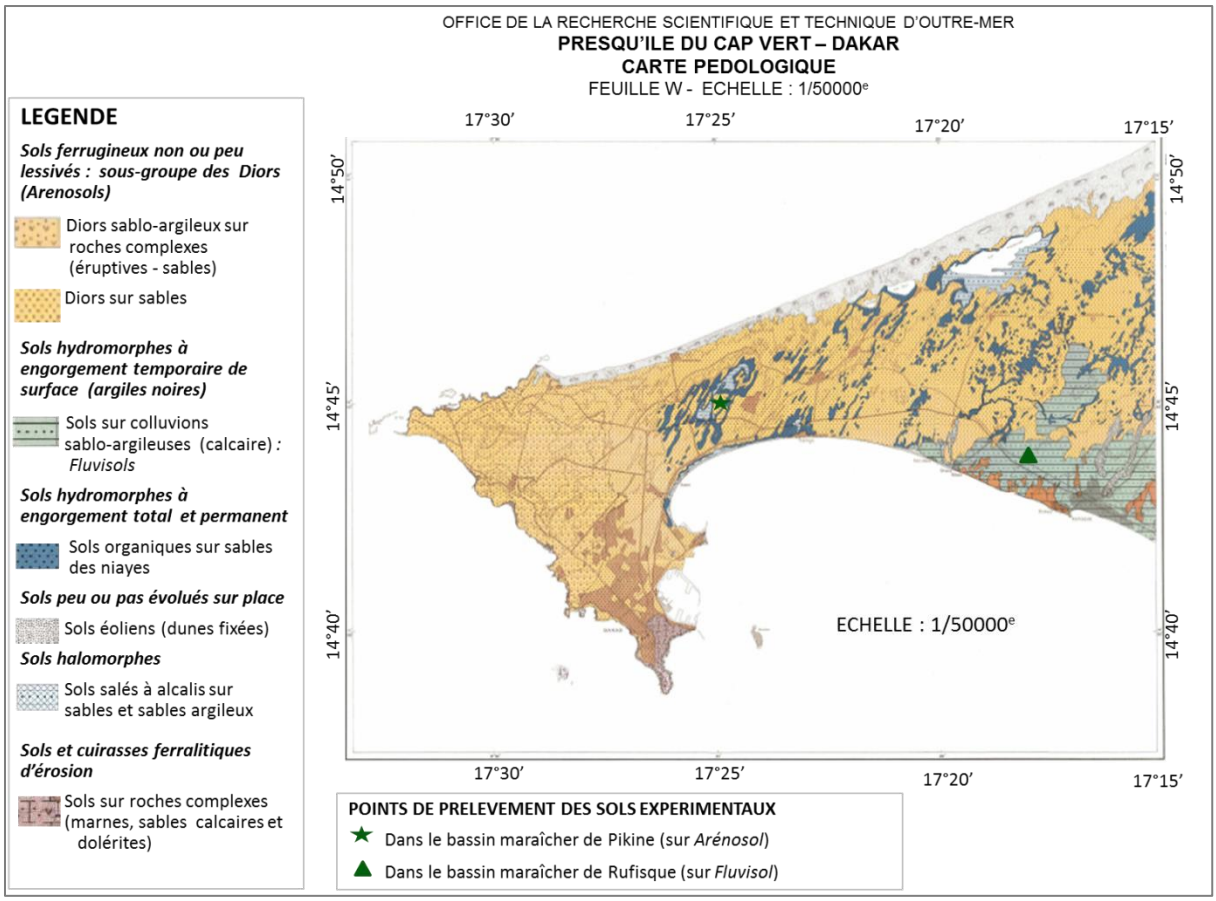



Figure 2. 4 : Carte pédologique de la presqu'île du Cap Vert – Dakar (Maignien, 1959), illustrant les deux points de prélèvement des sols expérimentaux.

### 2.1.3- Caractéristiques démographiques et économiques

La région de Dakar qui héberge la capitale de la République Sénégalaise est la plus peuplée du pays. Selon ANSD (2014), la population de la région de Dakar est estimée à 2 956 023 habitants en 2013, soit 23 % de la population totale (12 873 601 habitants) sur une superficie représentant 0,3 % seulement de celle du pays. Sa densité est de 5404 habitants au km² tandis que celle du pays est de 65 habitants au km² en 2013. La région de Dakar regroupe presque la moitié de la population urbaine du pays (49 %), avec un taux d'urbanisation (proportion de personnes habitant la zone urbaine par rapport à la population de la région) de 96 %, contre un taux d'urbanisation national de 45 %. En 2010, cette population était estimée à 2 592 191 habitants (ANSD, 2010), soit un taux d'accroissement moyen annuel de 3 % entre 2010 et 2013. En 2020, au rythme actuel de croissance de la population, Dakar devrait passer à 5 millions d'habitants (Temple and Moustier, 2004).

Cette croissance rapide est surtout due à la migration vers la région de Dakar, des populations de l'intérieur du pays qui sont attirées par des conditions favorables aux activités économiques aussi bien dans le secteur primaire que dans les secteurs secondaires et tertiaires (Sall, 2010). Ces activités économiques sont notamment l'AUP (horticulture et élevages), l'industrie agro-alimentaire (les huileries Sunéor), les abattoirs de la Société Générale des Abattoirs du Sénégal (SOGAS), la pêche et les industries de transformation des produits halieutiques). Cette région concentre 80 % des industries et 75 % des activités économiques et administratives du Sénégal (Seck, 1997 ; ANSD, 2009).

### 2.1.4- Caractéristiques de l'agriculture urbaine et périurbaine

L'AUP de la région de Dakar a une longue tradition de productions horticoles (maraîchères, fruitières et ornementales) et d'élevages, tant pour l'autoconsommation que pour la commercialisation sur les marchés urbains (Mbaye, 1999). En effet, l'horticulture y a connu ses débuts en 1903 avec le jardin de Hann (Fall and Fall, 2001). Concernant l'élevage, les premières migrations importantes d'éleveurs vers les Niayes de Dakar remonteraient à 1915 (Ba Diao, 2004). Traditionnellement, on pouvait distinguer les cultures vivrières des cultures de rente, mais de nos jours, ces agrosystèmes se sont particulièrement spécialisés dans le maraîchage et l'aviculture. En effet la région de Dakar est devenue un pôle de consommation par excellence d'une part, et constitue un cadre de diversification et de sécurisation des revenus agricoles d'autre part (Ba, 2007 ; Ba and Moustier, 2010 ; Ba Diao, 2004). En outre, les conditions bioclimatiques, hydriques et pédologiques des « Niayes » favorisent particulièrement le développement du maraîchage (Mbaye and Moustier, 2000), ce qui a conféré à cette zone l'appellation « poumon vert » et a été déclarée ressource publique protégée (UICN, 1998). Les « Niayes » (4800 ha) de la région de Dakar occupent la première place dans cette activité, de par la quantité produite, le nombre d'exploitants et la diversité des légumes (Niang, 1999) avec une production annuelle de 35000 à 40000 tonnes de légumes (moyenne des années 1995 à 2000), représentant le quart de la production nationale (Ba Diao, 2004).

En termes de parts de marché, la production de légumes de la région de Dakar couvrirait 60 % de la consommation urbaine en légumes (Mbaye and Moustier, 2000). À Dakar, la production de légumes est plus régulière que la production rurale du pays, grâce au recours à l'irrigation. (Temple and Moustier, 2004). Ces cultures maraîchères se pratiquaient sur les marges des dépressions mais, l'assèchement progressif des dépressions humides a entraîné le déplacement des périmètres maraîchers vers les versants des dunes (Aguiar, 2009).

En considérant le système d'irrigation et la superficie des exploitations, on distingue : (i) les petites exploitations maraîchères caractérisées par une superficie généralement inférieure à 1 ha et dont le système d'irrigation est basé sur des « *céanes* » (puits traditionnels qui varient entre 1 et 10 mètres de profondeur) (Aguiar, 2009) et/ou des eaux usées domestiques issues de la STEP (implantée dans le bassin maraîcher) à Pikine (Temple & Moustier, 2004) ; (ii) les exploitations couvrant une superficie de 1 à 10 ha et où l'irrigation des plants se fait par l'eau potable de la SDE (Société des Eaux) (Touré and Seck, 2005) dans le bassin maraîcher de Rufisque. Du point de vue foncier, les exploitants sont héritiers ou ne sont pas propriétaires des terres. En effet, les terres leur sont prêtées, louées ou données en métayage (Ba Diao, 2004). Ces exploitations dites de type « familiales » représentent 93 % des entreprises horticoles des deux bassins maraîchers (Pikine et Rufisque) de la région (DA, 2001). Leurs productions s'étalent sur toute l'année et les cultures sont très diversifiées (l'oignon, la carotte, le navet, la laitue, le chou…), et sont essentiellement destinées à l'approvisionnement des marchés locaux (Ba Diao, 2004 ; Mbaye, 1999). En 2002, dans le bassin maraîcher de Pikine, 384 exploitations employant 830 personnes ont été recensées sur une superficie totale de 42,24 ha. Cela témoigne d'une contribution de cette activité à la lutte contre le sous-emploi et la pauvreté dans la région (Gaye and Niang, 2002).

Les autres exploitations maraîchères « de grande taille » représentant 7 % des entreprises horticoles, détiennent plus de 70 % des terres agricoles (DA, 2001), qui sont concentrées dans le département de Rufisque. Ce sont généralement des exploitations privées ou à

caractère associatif dont les particularités sont : la forte présence de populations d'origine citadine (commerçants, fonctionnaires, industriels), l'emploi de main-d'œuvre salariée et la forte mécanisation. Parmi elles, se trouvent des exploitations spécialisées, dont la taille dépasse souvent 50 ha et dont le niveau d'investissement peut dépasser 100 millions de FCFA. Ces grandes exploitations sont généralement dotées de forages pour l'irrigation des cultures (Touré and Seck, 2005). Les cultures sont très peu diversifiées (notamment le haricot vert et la tomate), et les productions sont destinées principalement à l'exportation. Par exemple, lors de la campagne 1999-2000, le haricot et la tomate ont constitué 80 % des exportations horticoles du Sénégal (Niang and Stinghlamber, 2001).

Pour fertiliser les parcelles, les exploitations familiales font généralement recours à une utilisation intensive des PRO (boue de STEP, fumiers, fientes, déchets de poisson, déchets d'abattoirs, etc.) et associent parfois des engrais minéraux. Les exploitations « de grande taille » qui disposent de moyens plus importants et d'un appui technique accordent une attention particulière au respect des normes techniques concernant les fumures de fonds et celles dites d'entretien (Mbaye and Moustier, 2000 ; Touré and Seck, 2005). Les légumes les plus souvent produits et rencontrés sur le marché sénégalais sont : la laitue, la tomate, l'oignon, la carotte, l'aubergine, le chou, le piment, etc.

Une autre composante de l'AUP dans la région de Dakar est l'aviculture intensive, qui est le principal système d'élevage qu'on y rencontre. Toutefois, les élevages d'équins, caprins, bovins et ovins y sont également rencontrés dans une moindre mesure. L'aviculture semi-intensive a débuté dans les années 1960 et a connu un réel essor à partir des années 1980 (Arbelot *et al*., 1997). Selon l'ANSD (2009), la production de la viande de volaille dans la région de Dakar s'élevait à 16 360 tonnes en 2008, soit 80 % de la production totale du pays. Dans les fermes de poulets de chair, le nombre de sujets par ferme varie entre 150 et 2000, alors qu'il se situe entre 400 et 13500 sujets pour les fermes de poules pondeuses.

Deux catégories d'éleveurs se distinguent : ceux qui exercent exclusivement l'aviculture comme activité économique principale et ceux qui l'associent à l'horticulture (maraîchage et/ou cultures fruitières). Les exploitations qui pratiquent simultanément l'horticulture et l'aviculture, associent généralement les élevages de poulets de chair et poules pondeuses. L'activité de production de poulets de chair est souvent effectuée de façon épisodique pour tirer profit des opportunités de marché qui se présentent à l'occasion des fêtes religieuses. Tandis que les éleveurs qui s'adonnent exclusivement à l'aviculture intensive, concentrent généralement leurs efforts sur la production d'œufs et exploitent chaque année plusieurs bandes, les poules étant réformées après le cycle de ponte (Touré and Seck, 2005). Ce système intensif d'élevage de poules pondeuses est connu sous l'appellation de « batterie ». Le système d'élevage en batterie est rencontré dans la plupart des fermes avicoles de la SEDIMA (Sénégalaise de Distribution de Matériels Agricoles).

L'aviculture intensive connaît un développement important dans la région de Dakar surtout depuis l'interdiction d'importation des cuisses et ailes de l'Union européenne. De nos jours, le marché de Dakar est essentiellement approvisionné en poulets et en œufs par la production locale. Le développement de cette activité est dû à l'appui bien structuré, surtout en amont, avec l'existence de tous les maillons de la chaîne (accouveurs, provendiers, distributeurs de matériel, techniciens, organisations de producteurs, etc.), aussi bien pour la production de poulets de chairs que de pondeuses (ANSD, 2008). La tendance est à la professionnalisation des élevages, du fait de l'émergence d'une nouvelle catégorie d'éleveurs instruits, de leur organisation à travers plusieurs associations telles que l'UNIA

(Union nationale des industriels de l'aviculture), l'AAD (Association des aviculteurs de Dakar), l'AVIDAK, (Association des femmes avicultrices de Dakar), l'ASCOPA (Association des commerçants de produits avicoles), le COTAVI (Collectif des techniciens avicoles), de leur regroupement au sein de la Fédération des acteurs de la filière avicole (FAFA), et de leur participation à des foires agricoles nationales et internationales (Ba Diao, 2004).

L'urbanisation et la concentration de ces activités économiques dans la région de Dakar engendrent *ipso facto* une production massive de PRO de diverses origines.

### 2.1.5- Sources des produits résiduaires organiques et leur recyclage dans l'agriculture urbaine et périurbaine

L'accroissement de la population urbaine et la concentration des activités économiques dans la région de Dakar ont engendré l'augmentation de la production de PRO tels que les déchets urbains solides et liquides (eaux usées domestiques), les effluents d'élevages et les sous-produits agro-industriels. En effet, entre 1971 et 2009, la production annuelle de PRO dans cette région est passée de 118625 à 501875 tonnes (ANSD, 2009 ; Seck, 1997).

Dans cette synthèse, nous nous intéressons particulièrement aux PRO les plus fréquemment utilisés comme amendements organiques dans les bassins maraîchers de Pikine et de Rufisque. Ceci exclut donc les déchets urbains solides managers (DUSM) qui étaient autrefois collectés et déchargés à la décharge de Mbeubeuss, ouverte depuis 1968 sans aucun aménagement préalable, et qui occupe 75 ha et accueillait chaque jour 1300 à 2000 tonnes de DUSM déversés en vrac sans tri ni traitement préalable (Quensière and Retière, 2013). Actuellement, il est envisagé la fermeture de la décharge de Mbeubeuss (en raison de la construction de l'autoroute à péage Dakar-Diamniadio : 34 km), et l'ouverture d'un Centre d'enfouissement technique à Sindia dans le département de Mbour.

Dans le cadre du projet ISARD (Intensification écologique des Systèmes de production Agricoles par le Recyclage des Déchets), des études de caractérisation et de valorisation agricole des PRO dans la région de Dakar ont été faites (Diène, 2010 ; Zelem, 2011). En effet, Diène (2010) a identifié dans la région de Dakar les principales sources de PRO qui sont fréquemment utilisés comme amendement organiques dans les bassins maraîchers. Ainsi, de nombreuses sources de PRO ont été répertoriées, dont essentiellement : trois STEP (localisées à Cambérène, Pikine et Rufisque) productrices des boues, des fermes de volailles (poules pondeuses et poulets de chair) produisant de fientes, des abattoirs de la SOGAS (Société Générale des Abattoirs du Sénégal) producteurs de fumier d'abattoir, des centres équestres producteurs de fumier de cheval et des unités de production de la farine de poisson.

#### *Les boues de STEP*

Le réseau d'assainissement des eaux usées domestiques (EUD) de la région de Dakar date des années 70 et 80 mais les eaux étaient non traitées ou prétraitées et rejetées dans les lacs ou dans l'océan Atlantique. Depuis 2008, avec la relance du programme d'assainissement, le réseau des EUD de la région de Dakar, long de 863 km, comporte 45 stations de pompage et quatre STEP (Cambérène, Pikine, Rufisque et Guédiawaye) d'une capacité totale de 24100 $m^3$ par jour. Sur un volume de 59377 $m^3$ des EUD collectées par jour, seuls 24100 $m^3$ sont traitées par l'ensemble des 4 STEP ; soit 40 % des EUD traitées contre 60 % (35277 $m^3$) rejetées sans traitement directement dans la mer (ANSD, 2009).

Les quatre STEP sont de type « lagunaire », basées sur des procédés biologiques à cultures libres en bassins et aboutissant à des boues activées. Dans les bassins, les bactéries se développent en suspension dans les EUD, et sont donc en contact permanent avec les matières organiques dont elles se nourrissent en présence de l'oxygène atmosphérique nécessaire à leur assimilation (Canler *et al*., 1999). Après l'élimination des matières organiques en suspension, les bassins suivants « dits d'affinage » permettent la décantation puis le séchage en lits par l'action du rayonnement solaire. Les principaux sous-produits issus de ce processus d'épuration des EUD sont les boues et les eaux épurées, qui sont utilisées pour le maraîchage.

Les STEP de Cambérène, de Pikine et de Rufisque produisent des quantités annuelles respectives de 2555, 1095 et 328,5 tonnes de boues, soit au total 4000 tonnes environ de boues produites par an (Diène, 2010).

Avant la mise en place des STEP dans la région de Dakar, de nombreux auteurs ont rapporté une utilisation courante des EUD brutes non traitées dans le maraîchage, en raison de leur disponibilité et leur valeur agronomique très élevée (richesse en azote, phosphore et potassium) (Ndiaye, 2009 ; Niang, 1996 ; Temple and Moustier, 2004 ; Touré and Seck, 2005). Mais depuis que les STEP ont commencé à produire des boues et des eaux épurées (ou traitées), on assiste à une valorisation importante de ces sous-produits dans le maraîchage, notamment dans le bassin maraîcher de Pikine (Zelem, 2011).

Une étude réalisée par Tella *et al*. (2013) sur les boues provenant des STEP de Cambérène et de Pikine, a révélé des concentrations extrêmement élevées en ETM (Cd, Cu, Zn et Pb) dans ces boues. Ceci témoigne leurs potentiels risques de contamination des agrosystèmes, en contexte de recyclage de ces PRO dans le maraîchage.

***Les fientes de volaille***

L'aviculture intensive dans la région de Dakar génère une quantité importante de fientes. Diène (2010) a recensé dans la région, 432 fermes de volailles qui produisent au total une quantité moyenne annuelle de 9072 tonnes de fientes brutes. Deux catégories de fientes sont généralement distinguées : (i) les fientes pures issues des systèmes d'élevages « batterie » et (ii) les fientes mélangées aux litières (sciure de bois ou déchets de décorticage de riz) utilisées comme support dans les poulaillers. Cette catégorie de fientes connue encore sous l'appellation de « fumier de volailles » est généralement raclée du poulailler après un temps donné (6 mois en moyenne pour les poules pondeuses, et 45 jours à 2 mois pour les poulets de chair), et remplacé par de nouvelles litières.

Les fientes sont appréciées par les maraîchers en raison de leur richesse en éléments nutritifs, qui leur confèrent une grande valeur fertilisante. Bon nombre de maraîchers épandent généralement les fientes en combinaison avec d'autres fumiers (fumiers de chevaux, d'abattoirs, etc.), en raison de l'élévation de la température lors de leur minéralisation, et qui engendre des brûlures de cultures. Afin de limiter les risques de brûlures, certains maraîchers, ne sachant pas la dose d'apport adaptée, préfèrent les utiliser en période froide (Zelem, 2011).

La proximité de ces PRO, surtout dans le bassin maraîcher de Rufisque, renforce leur utilisation sous forme de fertilisant par les maraîchers, qui les acquièrent gratuitement ou parfois les achètent auprès des aviculteurs.

La valorisation de ces fientes dans le maraîchage périurbain dakarois présente également de risque de contamination des agrosystèmes par les ETM, notamment le Zn et le Cu, en raison de leur teneur élevée dans les fientes.

### *Les fumiers de chevaux* et d'abattoirs

Les fumiers de chevaux et d'abattoirs font également partie des PRO résiduaires disponibles dans la région de Dakar.

Les fumiers ou crottins de chevaux sont fournis par les centres (au nombre de 5 dans la région de Dakar) équestres, ou collectés dans les sites de parcage d'équins. La production totale annuelle de fumiers de chevaux dans la région de Dakar est estimée à 25 000 tonnes environ, dont 55 % (14 079 tonnes) produits dans le département de Rufisque (Diène, 2010).

Les fumiers d'abattoirs sont issus des panses d'animaux notamment de bovins, et sont fournis par la SOGAS. Diène (2010) a estimé la quantité totale annuelle de production de fumiers d'abattoirs à 4000 tonnes dans la région de Dakar.

Les maraîchers utilisent généralement ces fumiers en combinaison avec les fientes pour fertiliser leurs parcelles. Ces différents fumiers sont appréciés, car ils contribuent à la restauration de la fertilité des sols en apportant non seulement des éléments nutritifs, mais aussi en améliorant la capacité de rétention en eau des sols (Zelem, 2011). Cependant, leur approvisionnement constitue une contrainte majeure à leur utilisation (N'dienor *et al*., 2013). En effet, la proximité ou l'éloignement de leur source de production conditionnent fortement leur utilisation. Ce paramètre fait intervenir plusieurs catégories d'acteurs : les producteurs de fumiers, les transporteurs (qui sont généralement des charretiers) et les maraîchers. On note souvent une dépendance totale des maraîchers vis-à-vis des transporteurs, dont les tarifs sont d'autant plus élevés que les conditions de transport sont difficiles et que le volume des PRO diminue (notamment en période d'hivernage) (Zelem, 2011).

Dans le bassin de Rufisque, N'dienor *et al*. (2013) ont utilisé le modèle MAGMA pour évaluer l'approvisionnement des exploitations en ces fumiers. Ainsi, ils ont comparé un scénario reflétant les pratiques réelles des maraîchers avec deux alternatives où les pratiques et les moyens de transport sont mieux adaptés. Les résultats de simulations ont montré une application plus uniforme des fumiers pour les cultures, une diminution du risque de lixiviation de l'azote et une réduction du kilométrage du transport.

Il ressort alors que, quand bien même que ces fumiers ne soient pas disponibles en quantité importante, il se pose le problème de doses d'application mal maîtrisées par les maraîchers. Ainsi, on assiste probablement à une perte importante d'azote (par volatilisation et lixiviation). Ceci constitue l'un des principaux impacts environnementaux du recyclage des PRO dans la région de Dakar, et que nous détaillerons plus tard (§ 2.1.6).

### *Les farines de poissons*

Les farines de poissons encore appelées « fumiers de poissons » sont des sous-produits issus de la transformation artisanale ou industrielle des produits halieutiques. La pêche étant une activité très développée dans la région de Dakar, on enregistre un nombre important d'industries de conservation et d'unités de transformation artisanale des produits halieutiques. Le tonnage (matière sèche) des produits halieutiques transformés de manière artisanale dans la région de Dakar, en 2007, s'élève à 1718,7 tonnes, dont 65,5 %

transformés dans le département de Rufisque (ANSD, 2008). La farine de poisson est l'un des principaux dérivés du poisson transformé (fumé, séché ou moulu). Dans le département de Rufisque (à proximité du bassin maraîcher), la farine de poisson est produite par de petites unités de transformation artisanale et industrielle comme l'UPAMA (Unité de Production et d'Approvisionnement en Matériels Avicoles). Ces farines produites sont généralement destinées à l'alimentation animale, mais sont également utilisées par les maraîchers pour la fertilisation de leurs parcelles.

Pour fertiliser les sols, les maraîchers utilisent généralement le fumier de poisson (en raison de sa richesse en azote et phosphore) en combinaison avec d'autres fumiers (de chevaux, d'abattoir ou fientes). Cependant le fumier du poisson est moins utilisé comme amendement du fait de la présence des arêtes qui occasionnent des blessures lors des travaux de désherbage manuel (Zelem, 2011).

### 2.1.6- Impacts environnementaux du recyclage agricole des produits résiduaires organiques

Les pratiques de l'AUP dans la région de Dakar engendrent des impacts négatifs sur l'écosystème et l'environnement du milieu. Certains impacts tels que la pollution des nappes par les nitrates, la salinisation et l'alcalinisation des sols ont été largement signalés dans la littérature. Par contre, les impacts liés aux fortes teneurs en ETM de certains PRO notamment les boues de STEP et les fientes de volailles, qui présentent de potentiels risques de contamination ont été peu étudiés.

La pollution de la nappe phréatique par les nitrates dans les Niayes de Pikine, a été rapportée par de nombreux auteurs, qui ont lié ce problème à l'intensification du maraîchage sur ces sols de texture sableuse, et qui ont une faible CEC et un taux élevé de saturation en bases échangeables (Sall, 2010 ; Sall and Vanclooster, 2009). Des teneurs en nitrates pouvant atteindre 400 $mg.L^{-1}$ donc huit fois supérieures aux normes internationales de l'OMS (50 $mg.L^{-1}$) et une présence de streptocoques dans la nappe des sables quaternaires, caractérisée par une forte perméabilité, ont été observées dans la région de Dakar (Ndao, 2012 ; Tandia *et al*., 1997). Par ailleurs, l'évolution des nitrates de la solution du sol depuis la surface jusqu'à la nappe montre de fortes teneurs variant autour de 500 $mg.L^{-1}$ ce qui témoigne que cette pollution en nitrates du sol et de la nappe est liée à la décomposition des PRO enfouis ou épandus au sol (Tandia *et al*., 1997).

Outre le processus naturel d'intrusion de l'eau salée dans la nappe, les pratiques agricoles notamment l'amendement des sols par les PRO et l'irrigation des cultures par les EUD contribuent à la salinisation et à alcalinisation des sols maraîchers et de la nappe dans la région de Dakar (Buechler *et al*., 2003 ; Sall, 2010).

Nous avons montré dans le chapitre 1 que l'utilisation intensive des PRO tels que les boues de STEP et les fientes de volailles comme amendement dans l'agriculture, pouvait entraîner une contamination des sols et une pollution des eaux superficielles et souterraines par les ETM et leur transfert dans les réseaux trophiques. L'évaluation des risques de pollution en ETM des agrosystèmes périurbains de la région de Dakar doit être une préoccupation majeure. C'est pour répondre à cette préoccupation que notre travail s'est posé un certain nombre de questions et hypothèses à résoudre par des outils de recherche appropriés dans le contexte de l'AUP de Dakar.

## 2.2- Hypothèses et objectifs

### 2.2.1- Questions et hypothèses de recherche

En considérant les caractéristiques géomorphologiques et pédologiques, la pratique de recyclage des boues de STEP et de fientes de volailles, de l'AUP de la région de Dakar, les questions de recherche suivantes se posent :

- Dans quelle mesure la dynamique de minéralisation des PRO apportés dans ces systèmes intensifs influence-t-elle le stock, la spéciation, la biodisponibilité et la mobilité des ETM (Zn, Cu, Pb et Cd) ?
- Quels sont les impacts des apports cumulés de PRO pour la viabilité et la durabilité des agrosystèmes périurbains de Dakar ?
- Comment concilier l'intensification de l'AUP et la préservation durable des agrosystèmes tropicaux ?

Les hypothèses rattachées à ce questionnement sont les suivantes.

***Hypothèse 1***

La quantité et la fréquence des apports de PRO sur les sols de la région de Dakar modifieraient les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, teneur en MOD, etc.), et influenceraient la spéciation, la biodisponibilité et la mobilité des ETM (Zn, Cu, Pb et Cd).

***Hypothèse 2***

Les apports cumulés de boues de STEP et de fientes de volailles contenant des teneurs élevées en ETM fragiliseraient la durabilité des agrosystèmes périurbains de Dakar.

### 2.2.2- Objectifs

L'objectif général de la thèse est donc d'identifier et de caractériser les risques de pollutions des agrosystèmes par les ETM dans les systèmes de production agricole périurbains intensifs recourant massivement aux PRO.

Il s'agit spécifiquement de :

- caractériser les systèmes de productions maraîchères recourant aux PRO, afin de diagnostiquer les risques de contamination des sols par les ETM (*objectif 1*) ;
- évaluer le stock et la spéciation des ETM dans les sols et les PRO susceptibles de contaminer les agrosystèmes périurbains de Dakar (*objectif 2*) ;
- étudier les dynamiques de minéralisation de la matière organique, et de relargage des ETM disponibles dans les mélanges sols-PRO en conditions contrôlées (*objectif 3*) ;
- étudier la biodisponibilité et l'absorption des ETM par la plante au cours de la minéralisation des PRO en conditions contrôlées (*objectif 4*) ;
- étudier le gradient d'accumulation et la dynamique de transfert des ETM en colonnes de sols en conditions de flux d'eau imposés (*objectif 5*).

## 2.3- Stratégie de recherche

La stratégie de recherche adoptée se résume en une démarche exploratoire de connaissance agro-pédologique, une enquête diagnostique de contamination des sols par les ETM, l'usage de diverses méthodes (chimiques, biomimétiques et biologiques) d'évaluation de la spéciation, la disponibilité et de la biodisponibilité des ETM dans les compartiments sol, eau et plante, et des expérimentations en colonnes de sols (Figure 2.5).

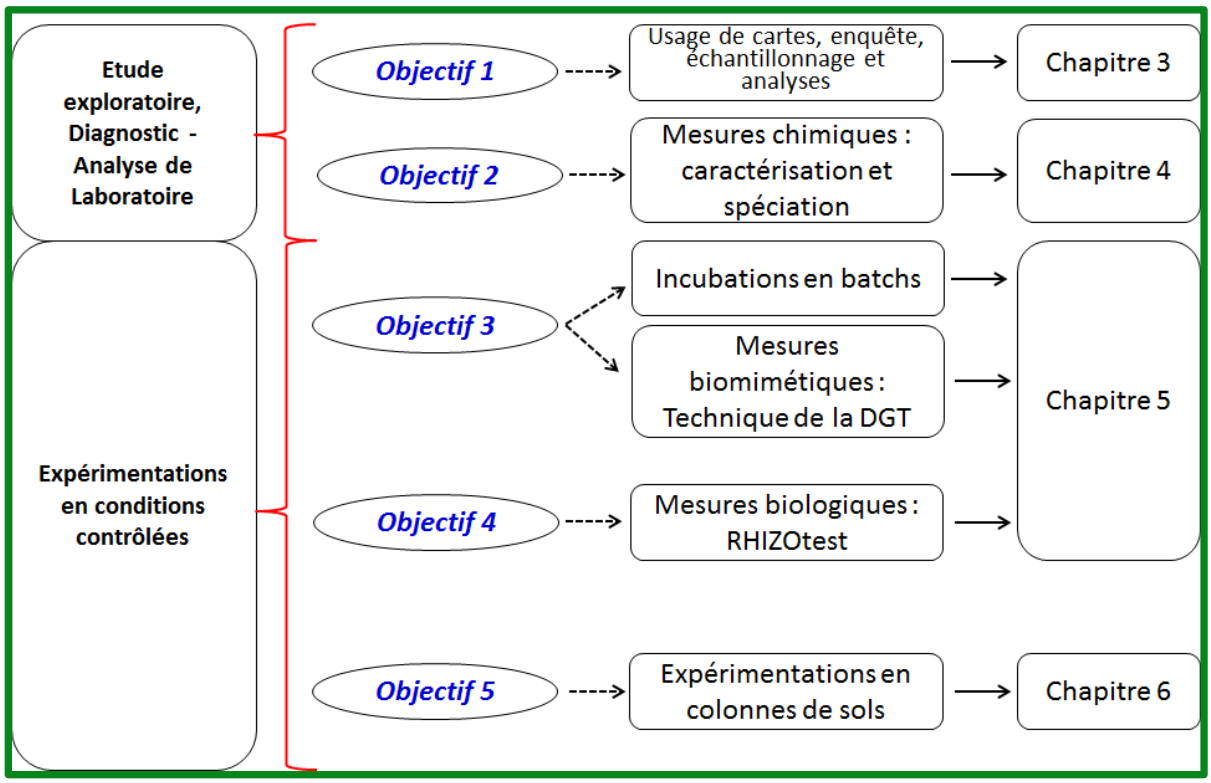



Figure 2. 5 : Schéma conceptuel de la stratégie de recherche adoptée dans ce travail.

***Démarche exploratoire de connaissance agro-pédologique***

L'étude exploratoire de connaissance agro-pédologique a pour objectif de choisir les sites à échantillonner sur les deux principaux sols représentatifs de la région de Dakar, à savoir l'*Arénosol* et le *Fluvisol*, et sur lesquels sont localisés respectivement les bassins maraîchers de Pikine et de Rufisque. Les sols de ces sites ont servi de substrats pour les expérimentations en conditions contrôlées.

Pour y parvenir, la carte pédologique (Maignien, 1959) et l'image satellitaire de la région de Dakar ont été superposées, et des points de prélèvement ont été sélectionnés dans les deux unités de sols (10 points sur Fluvisol et 6 points sur Arénosol). Les points ont été choisis dans des zones non cultivées ou occupées par la végétation naturelle. Ces points ont été échantillonnés au sein d'une couche superficielle (0 – 20 cm). Les échantillons de sols, séchés et tamisés à 2 mm, ont été analysés. Les paramètres analytiques de base, tels que le pH, la conductivité électrique, la salinité, la granulométrie, l'azote, le carbone et le calcaire total ont été déterminés.

Les résultats analytiques ont été comparés aux données existantes sur ces sols (Maignien, 1959), et datant de plus de cinq décennies, en vue d'écarter les sites ayant subi de fortes

influences anthropiques. Après recoupement des résultats analogues et confrontation aux données existantes, les deux sites ont été retenus et échantillonnés à nouveau sur des couches 0 – 20 cm et 20 – 40 cm pour les expérimentations en batchs et en colonnes de sols.

***Enquête diagnostique***

L'approche de diagnostic vise à caractériser les exploitations maraîchères et à établir le diagnostic des risques de contamination des sols par les ETM dans la zone d'étude. Pour ce faire, une enquête par questionnaire a été réalisée auprès de 40 producteurs dans l'ensemble des deux bassins maraîchers (Pikine et Rufisque). Les informations collectées visent non seulement à caractériser les exploitations (superficie, pratiques culturales, historique, inventaire des PRO utilisés, etc.), mais aussi à faire des observations sur la manifestation des symptômes de phytotoxicité (le rabougrissement des plantes, la chlorose des feuilles, la réduction de la vigueur des pousses et la nécrose du système racinaire), et l'identification des portions de terre non cultivées, etc.) *in situ.*

Les données ainsi collectées ont été recoupées, afin de dégager quatre sites, soit deux par bassin, qui ont été sondés sur 1 m de profondeur avec cinq profondeurs de prélèvement (0-20, 20-40, 40-60, 60-80 et 80-100 cm), aussi bien sur parcelles cultivées qu'en zones non cultivées soit deux zones (cultivée et non cultivée) prélevées par site. Les sites où les exploitants font un usage massif des boues de STEP (ou EUD) et/ou fientes de volailles depuis deux décennies au moins ont été privilégiés. Les échantillons ainsi prélevés ont été analysés au laboratoire, afin d'établir les profils de concentrations des éléments majeurs et ETM.

Le principe du diagnostic de contamination des sols par les ETM est basé sur la comparaison des profils de concentrations totales de ces éléments dans les parcelles cultivées et non cultivées.

***Approche expérimentale***

L'approche expérimentale a visé l'évaluation des potentiels de minéralisation des boues de STEP et des fientes de volailles dans les deux sols (*Arénosol* et *Fluvisol*), et des dynamiques de disponibilité, de biodisponibilité et de transfert des ETM au cours de la minéralisation des PRO apportés aux sols en conditions contrôlées.

Les potentiels de minéralisation du carbone et de l'azote des PRO ont été évalué *via* des incubations des mélanges sols-PRO dans des microcosmes, suivis des mesures de la production de $CO_2$ par chromatographie en phase gazeuse (AFNOR, 2009), et l'extraction de l'azote minéral (nitrate et ammonium) par du KCl 1N, puis dosé par colorimétrie à flux continu (Bremner, 1965).

La disponibilité des ETM au cours de la minéralisation des PRO a été évaluée par la technique de Diffusive Gradient in Thin films (DGT) (Zhang *et al*., 1998). Les mélanges sols-PRO incubés à différentes dates (1, 3, 7, 14, 28, 60 et 88 jours) ont été mis en contact avec le dispositif DGT, afin de quantifier par ICP-MS, les flux des ETM libérés dans le milieu par les processus de minéralisation des PRO. Dans cette expérimentation, les évolutions du pH et de concentration en COD (dosé au COTmètre) ont été également suivies dans les solutions de sol des mélanges sols-PRO incubés, afin de caractériser l'impact de leurs modifications sur la disponibilité des ETM.

La biodisponibilité des ETM dans les mélanges sols-PRO incubés a été évaluée par le RHIZOtest précédemment développé par Chaignon and Hinsinger (2003). Cette technique permet une meilleure caractérisation de la biodisponibilité et des processus rhizosphériques impliqués. Ainsi, les résultats issus de ce biotest ont été soumis à une analyse de corrélation de Pearson avec ceux obtenus par la technique de DGT.

La dernière expérimentation, réalisée en colonnes de sols, vise l'évaluation des dynamiques de transfert des ETM et leur gradient d'accumulation dans les profils de sols amendés par deux apports successifs de PRO, *via* l'étude des propriétés géochimiques des eaux lixiviées à deux profondeurs (20 et 40 cm). Le dispositif est composé de mésocosmes (pots cylindriques en polypropylène, de 33 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur), dans lesquels les sols remaniés ont été reconstitués conformément aux densités apparentes mesurées *in situ*. Les mésocosmes étant munis de collecteurs de lixiviats à 20 et 40 cm, des échantillonnages hebdomadaires de lixiviats ont été faits, afin de suivre les évolutions de leur pH et leurs concentrations en COD et ETM. Afin de reproduire les processus physico-chimiques et biologiques qui s'opèrent en milieu réel, deux cycles culturaux d'une plante test (laitue : *Lactuca sativa*) ont été mis en place sur les colonnes de sols.

# DEUXIÈME PARTIE : CARACTÉRISATION DES EXPLOITATIONS, DIAGNOSTIC DE CONTAMINATION ET SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LES AGROSYSTÈMES PÉRIURBAINS DE DAKAR

Cette partie du présent manuscrit de thèse a fait l'objet de :

(i) *une communication orale à la Conférence Internationale « RAMIRAN »*

Hodomihou N.R., Feder F., Agbossou K. E., Masse D., Ndour-Badiane Y., Cazevieille P., Chevassus-Rosset C., Montes M., Marger J-L. and Doelsch E. (2013): Negative externalities of intensive use of organic wastes on two tropical soils in the context of urban agriculture in the region of Dakar. *In* Acts of 15th International Conference RAMIRAN; Versailles, France, 3 - 5 June 2013. INRA, 4p. http://www.ramiran.net/doc13/Proceeding_2013/documents/S2.04..pdf (Annexe 1).

*(ii) deux articles :*

Hodomihou N.R., Feder F., Masse D., Agbossou K.E., Amadji G.L., Ndour-Badiane Y., Doelsch E. (2016). Diagnostic de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement,* ***20****(3),* http://popups.ulg.ac.be/1780-4507/index.php?id=13035 (Annexe 2, extrait du Chapitre 3).

Hodomihou N.R., Feder F., Masse D., Agbossou K.E., Amadji G.L., Ndour-Badiane Y., Doelsch E. Assessment of metals speciation in soils and organic wastes used as fertilizers in the suburban agricultural area of Dakar, Senegal » (Chapitre 4, en attente de soumission à une revue à ''*facteur d'impact*'').

# CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES EXPLOITATIONS ET DIAGNOSTIC DE CONTAMINATION DES AGROSYSTEMES PERIURBAINS DE DAKAR PAR LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

## 3.1- Introduction

L'accroissement de la population urbaine dans la région de Dakar a engendré une forte augmentation des besoins alimentaires ainsi qu'une augmentation significative de la production des produits résiduaires organiques (PRO) tels que les déchets urbains solides et liquides (eaux usées domestiques, boues de STEP), les effluents d'élevage (fientes, fumiers) et les sous-produits agro-industriels. Pour répondre à ces besoins alimentaires, on assiste à une intensification de l'agriculture urbaine et périurbaine (AUP) notamment le maraîchage qui recourt à l'utilisation massive de ces PRO. Selon (Mbaye, 1999), cette AUP assure plus de 70 % du ravitaillement en légumes de la ville de Dakar. Cette AUP se pratique dans un écosystème très fragile (sol perméable et nappe souterraine peu profonde), où l'épandage massif des PRO sur les sols et l'utilisation des eaux usées épurées, partiellement épurées ou brutes pour l'irrigation des champs posent de grands risques pour l'environnement et la santé des populations (Ndiaye, 2009). En effet, de nombreuses études ont montré que les applications répétées à long terme des PRO (boues de STEP, fientes de volailles) engendrent une bioaccumulation des ETM dans les cultures, leur accumulation dans les horizons de surface des sols agricoles, et leur transfert vers les couches profondes (Li and Shuman, 1997a ; Morera *et al*., 2002 ; Wei and Liu, 2005). Par ailleurs, Doelsch (2004) a rapporté que des concentrations en ETM qui diminuent avec la profondeur des sols peuvent traduire des contaminations en surface et donc qui peuvent être liées aux pratiques culturales. Ainsi, la comparaison des propriétés physico-chimiques et des teneurs totales en ETM de sols cultivés et non cultivés permet d'étudier les éventuels impacts des pratiques culturales.

Dans la région de Dakar, l'AUP se pratique principalement dans deux bassins de productions maraîchères (Pikine et Rufisque) localisés respectivement sur un Arénosol (sableux) et un Fluvisol (sablo-argilo-limoneux). Sachant que la contamination des agrosystèmes par les ETM est fonction des types de sol, de PRO et de la quantité cumulée des apports, le diagnostic des risques de contamination doit être une préoccupation majeure dans ce contexte périurbain. Dans ce chapitre, nous proposons de caractériser les exploitations maraîchères et de diagnostiquer les risques de contamination en ETM de ces agrosystèmes périurbains en relation avec les pratiques culturales. Il s'agit spécifiquement (i) d'inventorier les pratiques culturales qui engendrent de potentiels risques de contamination en ETM de ces agrosystèmes ; (ii) de vérifier si les pratiques culturales modifient les propriétés chimiques et augmentent les concentrations totales en ETM des profils de sols en comparant des parcelles cultivées et non cultivées.

## 3.2- Matériel et méthodes

### 3.2.1- Sites d'étude

L'étude a été conduite dans les deux bassins maraîchers de Pikine et de Rufisque, localisés respectivement sur un Arénosol (formé sur sables dunaires) et un Fluvisol (formé sur des alluvions marno-calcaires) (IUSS Working Group WRB, 2006).

### 3.2.2- Approche méthodologique

Pour caractériser les exploitations maraîchères et établir le diagnostic des risques de contamination des sols par les ETM, une enquête par questionnaire a été réalisée dans un échantillon aléatoire de 40 exploitations réparties dans l'ensemble des deux bassins maraîchers. Le questionnaire d'enquête a visé la collecte des informations ci-après :

- pratiques culturales : systèmes de fertilisation et d'irrigation, cultures, successions culturales,
- historique des parcelles et année de mise en culture,
- sources d'approvisionnement des PRO et fréquence d'utilisation,
- identification des portions de terre non cultivées depuis la mise en place de l'exploitation.

Les données issues de cette enquête ont été recoupées, afin de dégager quatre sites (à raison de deux par bassin) pour réaliser un sondage sur 1 m de profondeur. Les sites mis en exploitation depuis deux décennies au moins ont été privilégiés. Les critères de discrimination hiérarchisés de choix des sites sont les suivants :

- existence d'une portion de terre non cultivée ou non amendée,
- usage fréquent et représentatif de l'un des PRO (boues de STEP et fientes de volailles) à risques potentiels de contamination,
- année de mise en culture de l'exploitation,
- manifestations de symptômes de phytotoxicité ou anomalies chez les plantes au niveau des parcelles cultivées (relatés ou constatés *in situ*).

Après avoir identifié les quatre sites, des échantillons de sols ont été prélevés à l'aide de la tarière à cinq profondeurs de sol (0-20, 20-40, 40-60, 60-80 et 80-100 cm) dans la parcelle cultivée (PC) avec fertilisation organique et dans la parcelle non cultivée (PNC : zone considérée comme témoin) de chaque site. Afin de prendre en compte la variabilité intra parcelle, chacun des sites a été échantillonné à cinq points différents et les échantillons regroupés par profondeur afin de constituer des échantillons composites. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air libre et tamisés à 2 mm avant les analyses chimiques.

Le principe du diagnostic de contamination des sols par les ETM, que nous avons retenu, est basé sur la comparaison des profils de concentrations totales de ces éléments dans les PC et ceux des PNC.

### 3.2.3- Analyses chimiques des sols

Les principaux paramètres chimiques des sols tels que le pH, le carbone organique (C org), l'azote total (N), le phosphore (P) total, le phosphore assimilable (P Olsen-Dabin), les bases échangeables ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$ et $Na^{+}$), la capacité d'échange cationique (CEC) et les ETM (Cu, Zn, Pb, et Cd) totaux ont été analysés en utilisant des méthodes standards. Le pH a été déterminé selon la méthode potentiométrique dans le surnageant d'une suspension sol/eau avec un rapport ½ (AFNOR, 1999b). Le N (ISO 13878) et carbone total (ISO 10694) ont été déterminés par combustion sèche avec un analyseur élémentaire NC 2100 (Thermo Electron Corp.), et le C org a été déduit par différence avec le carbone minéral calculé à partir de la teneur en carbonate (AFNOR, 1999c). Les bases échangeables et la CEC ont été déterminés selon la méthode basée sur l'absorbance du chlorure de cobaltihexamine (Orsini et Rémy, 1976). Le P Olsen-Dabin a été déterminé par colorimétrie du complexe phosphomolybdique réduit par l'acide ascorbique en milieu acide sulfurique à chaud à la longueur d'onde de 660

nm à l'aide d'un spectromètre à flux continu Intégral Plus (Alliance Instruments) (Dabin, 1967). Pour le P total et les ETM, après une calcination des échantillons de sols à 450°C pendant 2 heures, une dissolution totale a été réalisée en utilisant un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique ($HNO_3$) et perchlorique ($HClO_4$) (AFNOR, 2001). Ensuite, les concentrations totales de ces éléments ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES) (JY 138 Ultrace, Jobin Yvon, France). Tous les matériels utilisés pour la digestion totale des ETM ont été préalablement trempés dans une solution d'acide nitrique à 5 % (v/v) pendant une nuit et rincés avec de l'eau Milli-Q. Pour chaque paramètre, trois répétitions ou mesures ont été effectuées. En outre, deux échantillons de sols certifiés : CRM 7001 (sableux) et CRM 7004 (limoneux) ont été utilisés pour vérifier l'exactitude des résultats en fonction de la certification ISO 9001 du laboratoire. Le coefficient de variation de ces contrôles est inférieur à 5 %.

### 3.2.4- Analyse statistique

Le logiciel XLSTAT version 01.04.2014 a été utilisé pour les statistiques descriptives. Pour chaque paramètre analytique, la moyenne des trois mesures a été calculée ainsi que l'écart-type.

Le facteur d'enrichissement en ETM (FE) ou l'indice de contamination en ETM des horizons de profils de sols des PC par rapport aux PNC a été calculé par la formule suivante :

$$\mathrm{FE} = \frac{(\text{Teneur en ETM de la couche de la PC}) - (\text{Teneur en ETM de la couche de la PNC})}{\text{Teneur en ETM de la couche de la PNC}} \times 100$$

## 3.3- Résultats et discussion

### 3.3.1- Caractéristiques des exploitations

Les résultats des enquêtes ont révélé de forts contrastes entre les caractéristiques (superficies et systèmes de production) des exploitations des bassins maraîchers de Pikine (sur Arénosol) et de Rufisque (sur Fluvisol).

3.3.1.1- Age et superficie des exploitations

L'âge des 40 exploitations enquêtées varie de 25 à 65 ans (date de mise en culture des terres variant de 1950 à 1990). Ceci indique que les exploitations les plus vieilles datent depuis deux générations au moins dans la région de Dakar.

À Pikine, les exploitations sont de petite taille (superficie < 0,5 hectare). En effet, 80 % des exploitations ont une superficie variant de 500 à 2500 $m^2$. La petitesse de ces exploitations s'explique par le fait que ce bassin maraîcher est implanté à l'intérieur de la ville. Ceci favorise ainsi une mise en culture intensive des terres. À Rufisque, les exploitations sont de « type familial » et couvrent une superficie variant de 0,5 à 5 hectares. La plus grande taille des exploitations dans ce bassin s'explique par le fait que le département de Rufisque se situe à la périphérie de la ville de Dakar. Toutefois, Ba Diao (2004) a signalé une baisse continue de la superficie des terres agricoles, qui subissent de fortes pressions démographiques (construction des bâtiments et infrastructures routières).

3.3.1.2- Systèmes de production : irrigation et fertilisation

La Figure 3.1 présente les types et proportions des eaux utilisées par les maraîchers pour irriguer les cultures dans les bassins de Pikine (Fig. 3.1A) et de Rufisque (Fig. 3.1B).
Pour irriguer les cultures à Pikine, 50 % des maraîchers utilisent des eaux usées épurées (EUE : eaux résultant des processus de traitement de la STEP), et 30 % mélangent les EUE aux eaux des céânes (EC : puits peu profonds *in situ*). Ainsi, au total 80 % des maraîchers font usage des EUE, et le reste utilise EC pure (15 %) ou associe EC et EL (eau du lac) (Figure 3.1A). Cette forte proportion d'utilisateurs des EUE s'explique par la proximité des PC par rapport à la STEP, la disponibilité et la richesse en éléments nutritifs de ces EUE. Cependant, l'utilisation répétée et à long terme des EUE peut engendrer des risques de pollution en ETM des sols, cultures et nappes souterraines. En effet, Thornton *et al.* (2001) ont rapporté que les EUE contiennent des nutriments et des ETM, même si une fraction de ces éléments se retrouvent dans les boues. Par contre, dans le bassin de Rufisque, 100 % des exploitants utilisent de l'eau potable fournie par la SDE (Société des Eaux) pour irriguer les cultures. Ainsi, le risque de contamination en ETM de cet agrosystème par l'eau d'irrigation serait faible.

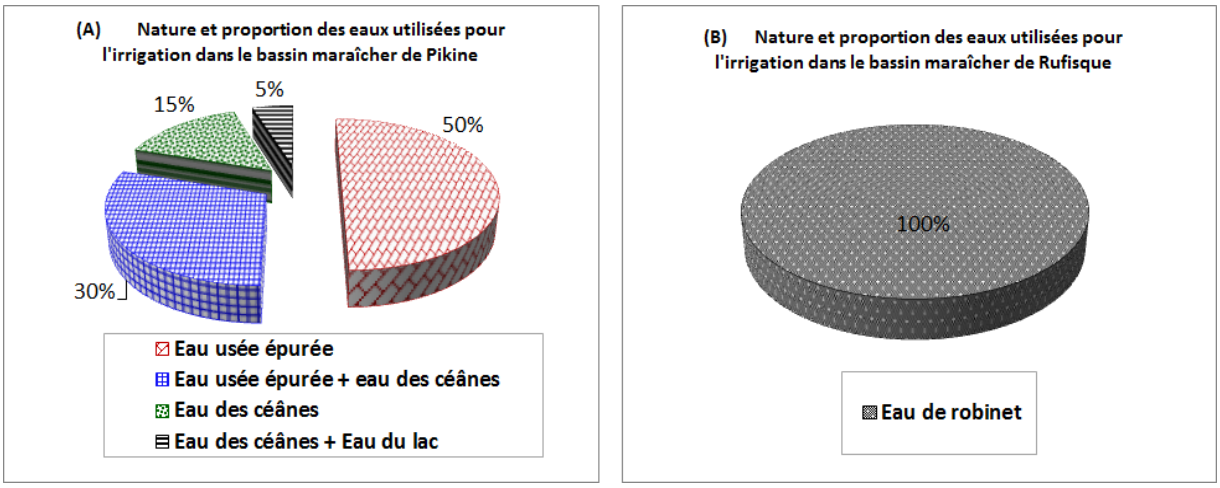



Figure 3. 1 : Natures et proportions des eaux utilisées par les maraîchers pour irriguer les cultures dans les bassins de Pikine (A) et Rufisque (B).

Dans toutes les exploitations enquêtées, les maraîchers utilisent intensivement des PRO pour fertiliser les sols. En effet, à Pikine (Figure 3.1A), 55 % des exploitants font usage d'une combinaison de boues de STEP, de fientes de volailles (FV) et de fumiers (FUM de chevaux, bovins, caprins). D'autres utilisent uniquement de la boue (15 %) ou la combinent à la fiente (10 %) ou aux FUM (10 %). Ainsi, la majorité des exploitants de Pikine fertilisent leurs champs avec des combinaisons variées de PRO incluant les boues (90 %) ou les fientes (75 %). La proximité, la disponibilité et la richesse en nutriments de ces PRO justifient leur valorisation sous forme de fertilisants par la majorité des exploitants. À Rufisque, nos enquêtes ont montré que les FV et les FUM sont les plus fréquemment utilisés par les maraîchers. La combinaison FV et FUM est dominante (40 %), suivie de l'usage exclusif de la FV (25 %) et des FUM (15 %) (Figure 3.2B). Le fumier d'abattoir (FA) ou d'autres PRO (poussière d'arachide, farine de poissons) sont dans une moindre mesure associés aux FUM et/ou aux FV par certains agriculteurs. La FV est généralement constituée d'un mélange de déjections de poules (pondeuse ou chair) et de copeaux de bois utilisés comme litière dans les poulaillers. L'usage prédominant (75 %) de la FV par les exploitants, s'explique par une

intensification des élevages avicoles dans le département de Rufisque au cours des dernières décennies.

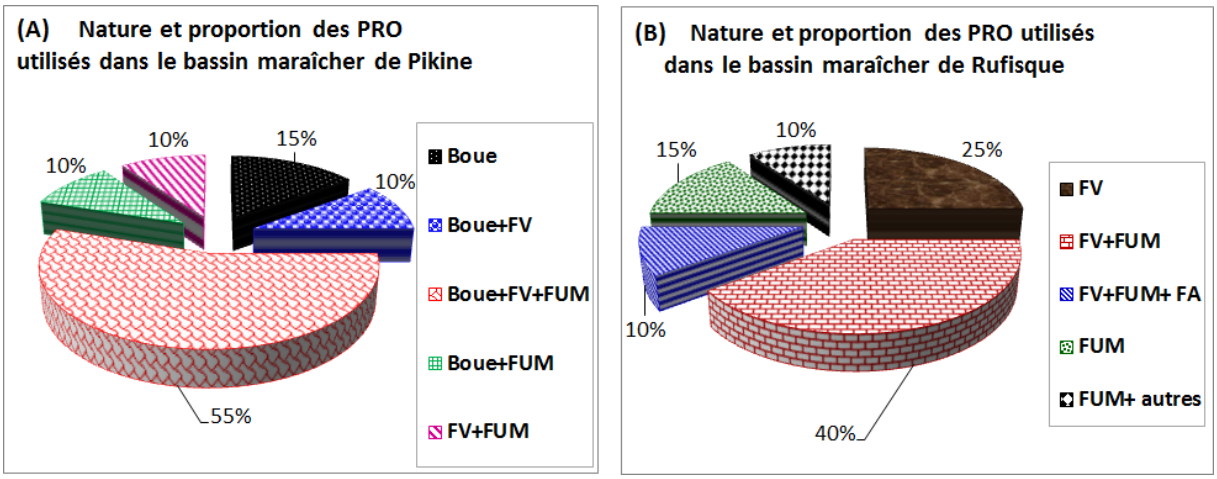



Figure 3. 2 : Natures et proportions des PRO utilisés par les maraîchers pour fertiliser les sols dans les bassins de Pikine (A) et Rufisque (B).

Cette stratégie de recyclage de ces PRO dominants (boues à Pikine et fientes de volaille à Rufisque) peut engendrer des risques de pollution notables. En effet, les boues de STEP (Baize *et al*., 2006) et les fientes de volailles (Jackson *et al*., 2003) peuvent contenir des teneurs élevées en ETM. Ainsi, dans la littérature, de nombreux auteurs ont observé de significatives contaminations en Zn, Cu, Cd et Pb de sols amendés par de boues de STEP (Doelsch *et al*., 2006 ; McBride, 2003). Pour l'application des fientes de volailles aux sols agricoles, les risques de contamination sont surtout élevés pour Zn et Cu (Jaja *et al*., 2013). En effet, les aliments des volailles sont souvent enrichis en oligo-éléments (notamment Zn, Cu, Se et Fe) comme facteurs favorisant le métabolisme et la défense immunitaire de ces animaux. Mais 95 à 99 % de ces oligo-éléments (ingérés en quantité généralement excédentaire) sont excrétés dans les déjections (Mohanna and Nys, 1998 ; Nys, 2001).

3.3.1.3- Cultures

Les cultures identifiées dans les exploitations des deux bassins montrent une forte diversité de cultures maraîchères. Les figures 3.3A et 3.3B représentent respectivement les spéculations rencontrées à Pikine et à Rufisque.

Dans le bassin maraîcher de Pikine, sept spéculations ont été recensées (Fig. 3.3A), dont les plus dominantes sont la laitue (*Lactuca sativa*) et la tomate (*Lycopersicon esculentum* var.). La prédominance de ces deux cultures a été également observée par Ba Diao (2004). La forte dominance de la laitue s'expliquerait par plusieurs facteurs : le cycle végétatif court qui favorise la reproduction de plusieurs (7 à 9) cycles culturaux sur une même parcelle au cours de l'année, la petite taille des exploitations, et la forte demande du marché de proximité. Les cultures s'étalent sur toute l'année avec des apports répétés de PRO sur les parcelles. La reproduction de plusieurs cycles culturaux au cours de l'année témoigne du degré d'intensification de cet agrosystème maraîcher (Pikine).

À Rufisque, douze spéculations ont été identifiées (Fig. 3.3B), dont les trois dominantes sont le chou pommé (*Brassica oleracea*), la carotte (*Daucus carota* var.) et le poivron (*Capsicum annuum* L.). La laitue, l'oignon (*Allium cepa*) et la tomate (*Lycopersicon esculentum*) sont

moyennement représentés. Au vu de la durée relativement longue (4 à 6 mois) des cycles culturaux des spéculations dominantes, qui ne favorise pas la reproduction de plusieurs cycles, l'agrosystème maraîcher de Rufisque est moins intensifié que celui de Pikine.

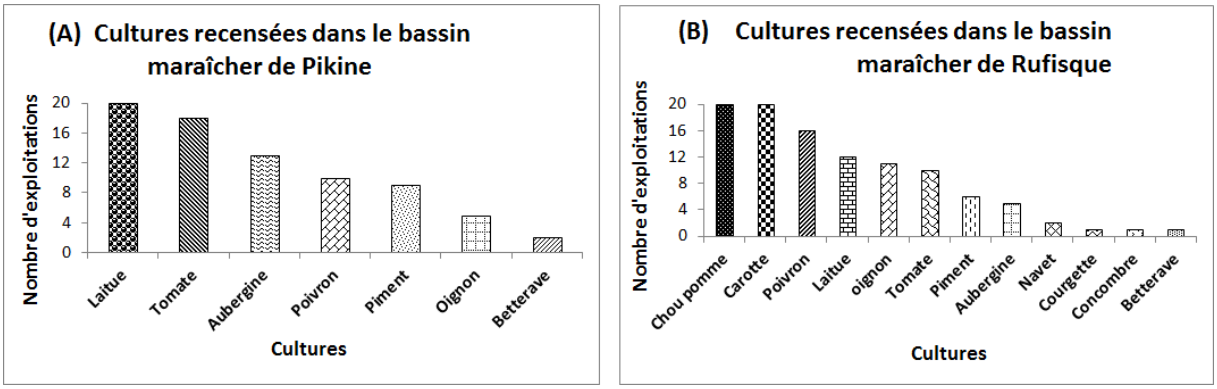



Figure 3. 3 : Inventaires des cultures pratiquées dans les bassins maraîchers de Pikine (A) et Rufisque (B).

### 3.3.2- Impacts des pratiques culturales sur les propriétés chimiques et les teneurs totales en ETM des sols

#### 3.3.2.1- Bassin maraîcher de Pikine sur Arénosol

Les deux sites (1 et 2) retenus pour évaluer les impacts des pratiques culturales sur l'Arénosol sont mis en exploitation depuis 1973 (4 décennies) et 1985 (3 décennies) respectivement. Les coordonnées géographiques du site 1 sont 14°45'33.7'' latitude nord et 17°24'18.0'' longitude ouest, et celles du site 2 sont 14°45'41.8'' latitude nord et 17°24'16.3'' longitude ouest. Sur ces deux sites de superficies respectives 0,25 et 0,2 hectare, les exploitants utilisent une combinaison de boues, FV et FUM pour fertiliser les sols, et irriguent les cultures avec de l'EUE.

##### 3.3.2.1.1- Paramètres chimiques dans les profils de l'Arénosol cultivé et non cultivé

Les évolutions du pH, C org, N, P total, P assimilable (P Olsen-Dabin) dans les profils des PC et PNC des sites 1 et 2 sur l'Arénosol sont représentées sur la Figure 3.4. Les profils PNC présentent des pH légèrement acides ($pH_{eau}$ = 6,98 et 6,53 respectivement pour les sites 1 et 2) en surface, et qui diminuent vers la profondeur (5,75 et 6,14 respectivement pour les sites 1 et 2). Cette tendance est similaire à celle observée par Maignien (1959) sur ce même sol. Ceci témoigne que les sols des PNC n'ont pas subi de substantielles modifications du pH au cours des cinq dernières décennies. Par contre, les pH des profils PC sont élevés par rapport aux PNC, à l'exception du pH de l'horizon superficiel de la PC du site 1. Ces pH, globalement neutres ou alcalins varient très peu de la surface vers la profondeur. Ces résultats sont conformes à la littérature. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté que l'épandage à long terme des PRO ou amendements organiques peut induire une augmentation (Bastida *et al*., 2008 ; García-Gil *et al*., 2004) ou une diminution du pH des sols, et ceci en fonction du pH initial des PRO ou amendements organiques (Bi *et al*., 2009 ; Diacono and Montemurro, 2010). Codling *et al.* (2008) ont observé une augmentation du pH des sols sableux amendés par des fientes comparés aux sols non amendés sous végétations. Ces auteurs ont rapporté que cette augmentation du pH des parcelles amendées serait probablement liée à la présence du carbonate de calcium résiduel dans les fientes. Par ailleurs, Mkhabela and

Warman (2005) ont montré que l'augmentation du pH des sols amendés est due à la minéralisation de la matière organique exogène qui libère dans le milieu des bases échangeables tels que $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$.

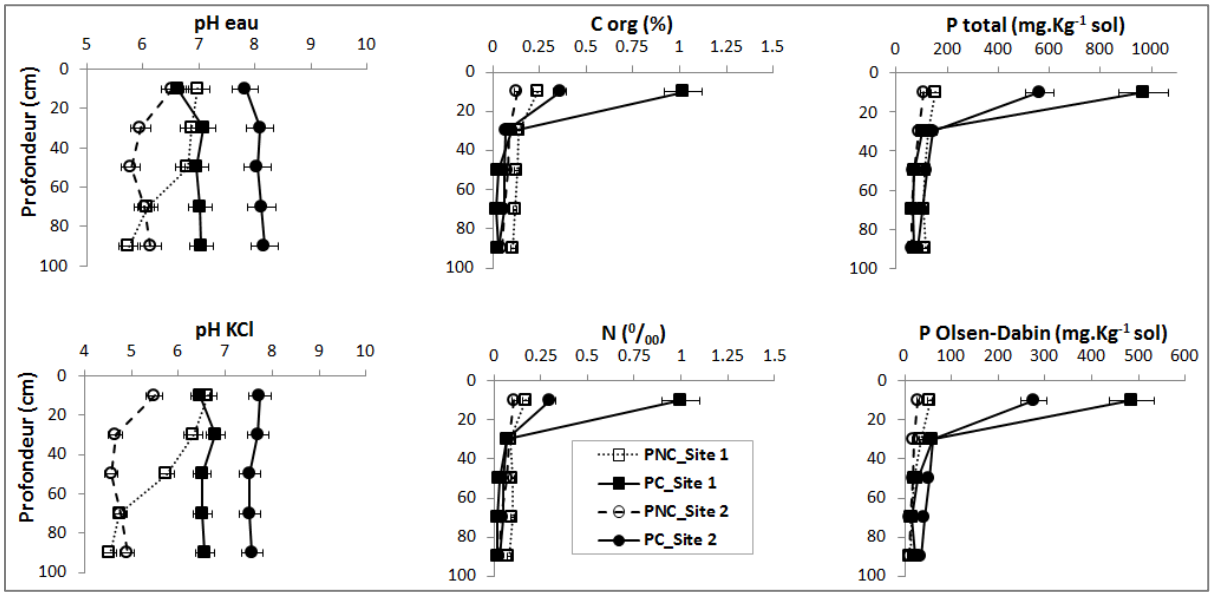



Figure 3. 4 : Profils de pH et des concentrations en carbone organique, azote total, phosphore total et assimilable (Olsen-Dabin) des sites 1 et 2 sondés sur l'Arénosol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type).

Les teneurs en C org, N, P total et P Olsen-Dabin dans les horizons superficiels (0 - 20 cm) des PC sont significativement ($p<0,05$) supérieures aux mêmes éléments des PNC des sites 1 et 2. Dans les horizons profonds (20–100 cm), aucune différence significative ($p>0,05$) n'est observée entre PC et PNC. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature par Bi *et al*. (2009) et Regmi *et al*. (2002), qui ont montré des augmentations importantes des teneurs en carbone organique et nutriments des horizons superficiels des sols soumis à des amendements organiques à long terme. Diacono and Montemurro (2010) ont montré que l'application répétée de fertilisants organiques améliore les teneurs en C et N organiques des sols jusqu'à plus de 90 % par rapport aux sols non amendés. Dans la zone des Niayes de Thiès au Sénégal, la réalisation des bilans en nutriments des exploitations agricoles a montré des excédents de N et de P avec des valeurs moyennes respectives de 1455,4 et 76,6 kg/ha/an (Ngom *et al*., 2013). Dans les systèmes maraîchers sur les sols sableux du littoral au Bénin, Perrin et al. (2014) ont observé également des bilans positifs en éléments nutritifs avec des excédents moyens de l'ordre de 120 et 84 kg/ha respectivement pour N et P.

Les concentrations en cations échangeables des horizons superficiels des PC sont généralement élevées par rapport à celles des PNC (Figure 3.5). Ces concentrations décroissent vers la profondeur. Le calcium échangeable ($Ca^{2+}$) présente les concentrations les plus élevées sur les deux sites (variant de 3,1 à 0,4 $cmol_{(+)}$/kg pour PC et 1,3 à 0,4 $cmol_{(+)}$/kg pour PNC sur le site 1, et 2,55 à 0,5 $cmol_{(+)}$/kg pour PC et 0,54 à 0,2 $cmol_{(+)}$/kg pour PNC sur le site 2). Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par (Weber *et al*., 2007), qui ont étudié l'effet à long terme de l'application de composts municipaux sur des sols sableux, et ont constaté une augmentation de la CEC avec une abondance du $Ca^{2+}$ dans les parcelles amendées comparativement aux témoins. Par ailleurs, de nombreuses études portant sur

des essais de fertilisation organique à long terme, ont révélé que l'augmentation de la CEC des sols suite l'application des PRO, est due à la forte charge négative de la matière organique, qui s'associe à l'argile pour former le complexe argilo-humique (Diacono and Montemurro, 2010 ; Landon, 1991 ; Zebarth *et al*., 1999). Ce complexe joue un rôle très important dans la rétention des éléments nutritifs et le contrôle de leur disponibilité pour les plantes (Landon, 1991). Toutefois, signalons que les valeurs de CEC des horizons superficiels des PC (3,42 et 2,72 $cmol_{(+)}$/kg pour les sites 1 et 2 respectivement) sur l'Arénosol demeurent toujours très faibles (Landon, 1991) malgré les épandages de PRO. La faible CEC de ce sol pourrait être attribuée principalement à sa texture sableuse.

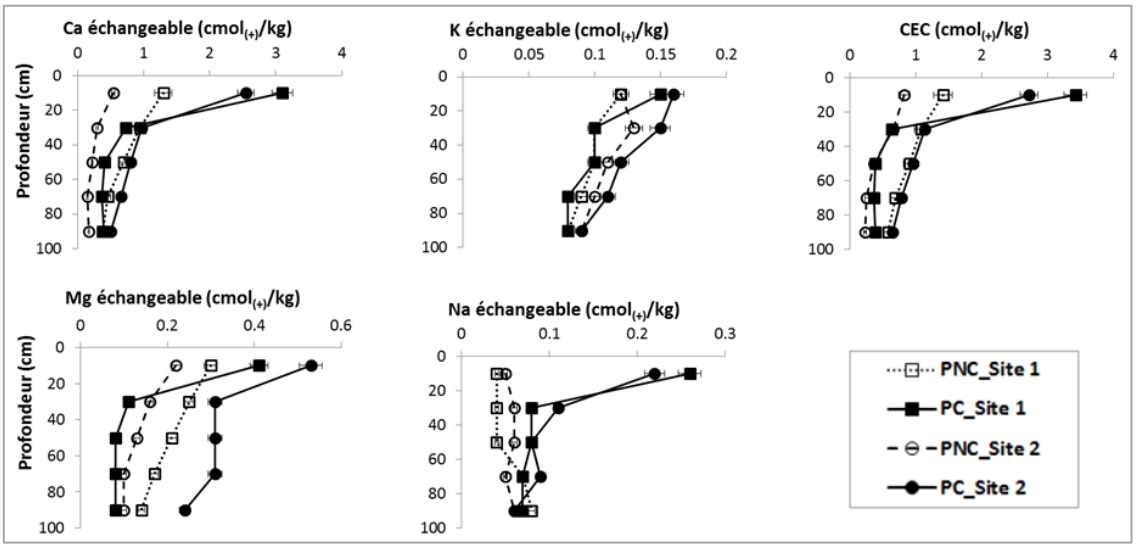



Figure 3. 5 : Profils des concentrations en cations échangeables ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Na^{+}$) et de la CEC des sites 1 et 2 sondés sur l'Arénosol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type).

3.3.2.1.2- Évolution des concentrations totales en ETM des profils de l'Arénosol cultivé et non cultivé

La Figure 3.6 présente les profils de concentrations en ETM des horizons de sols en fonction de la profondeur d'échantillonnage dans les PC et PNC des sites 1 et 2 sur l'Arénosol. Globalement, les concentrations en ETM des profils de sols des PNC varient très peu en fonction de la profondeur. Par contre les profils des PC montrent des concentrations en ETM significativement élevées ($p<0,05$) dans les horizons superficiels (0-20 cm) comparativement aux PNC des deux sites. Ceci indique une contamination en ETM des horizons superficiels, due aux pratiques culturales, notamment l'application des PRO (boues, FV et FUM) aux sols et l'irrigation des cultures par des eaux usées épurées. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par de nombreux auteurs, qui ont montré que l'application répétée des PRO aux sols entraîne une accumulation des ETM dans les horizons agricoles des sols (Achiba *et al*., 2009 ; Houot *et al*., 2009b ; Kidd *et al*., 2007). Cette contamination de la couche de superficielle des PC est plus importante sur le site 1 que le site 2. Ceci pourrait s'expliquer par l'exploitation plus intensive et l'usage massif de boues de STEP sur le site 1 comparativement au site 2. Dans les horizons de surface des PC, le facteur d'enrichissement en Zn, Cd, Cu et Pb sont respectivement de 83, 84, 81 et 61 % pour le site 1, et 88, 50, 68 et 55 % pour le site 2. Ces facteurs d'enrichissement témoignent d'une contamination élevée en ETM dans la couche de surface (0-20 cm) du site 1 par rapport au site 2. Ces résultats

corroborent ceux de Houot *et al.* (2009) qui ont observé des augmentations significatives des teneurs totales en ETM des horizons agricoles ayant reçus des épandages de PRO pendant 9 ans. Toutefois, dans la couche 20-40 cm, les concentrations totales de certains ETM (Zn et Pb) des PC sont légèrement supérieures à celles des PNC des deux sites. C'est également le cas du Cd sur le site 1, et Cu sur le site 2. Ce résultat indique qu'il y aurait un transfert vertical d'une faible proportion d'ETM vers la profondeur. Ce transfert vertical d'ETM pourrait se justifier par la faible CEC et la texture sableuse de l'Arénosol.

Dans les horizons profonds (40-100 cm), les concentrations en ETM des profils PC ne sont pas significativement différentes de celles des PNC. Ceci indique que les pratiques culturales n'ont pas impacté les couches profondes. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté que les horizons profonds des sols agricoles sont a priori exempts d'apports d'ETM liés aux pratiques agricoles (épandages d'engrais, de pesticides, etc.) et partiellement protégés des retombées atmosphériques qui s'accumulent dans l'horizon superficiel (Cambier *et al*., 2009 ; Chassin *et al*., 1996 ; Citeau *et al.*, 2008). Ainsi, selon Chassin *et al.* (1996), on peut admettre que les teneurs en ETM observées dans ces horizons profonds des sols se rapprochent du fond pédogéochimique naturel.

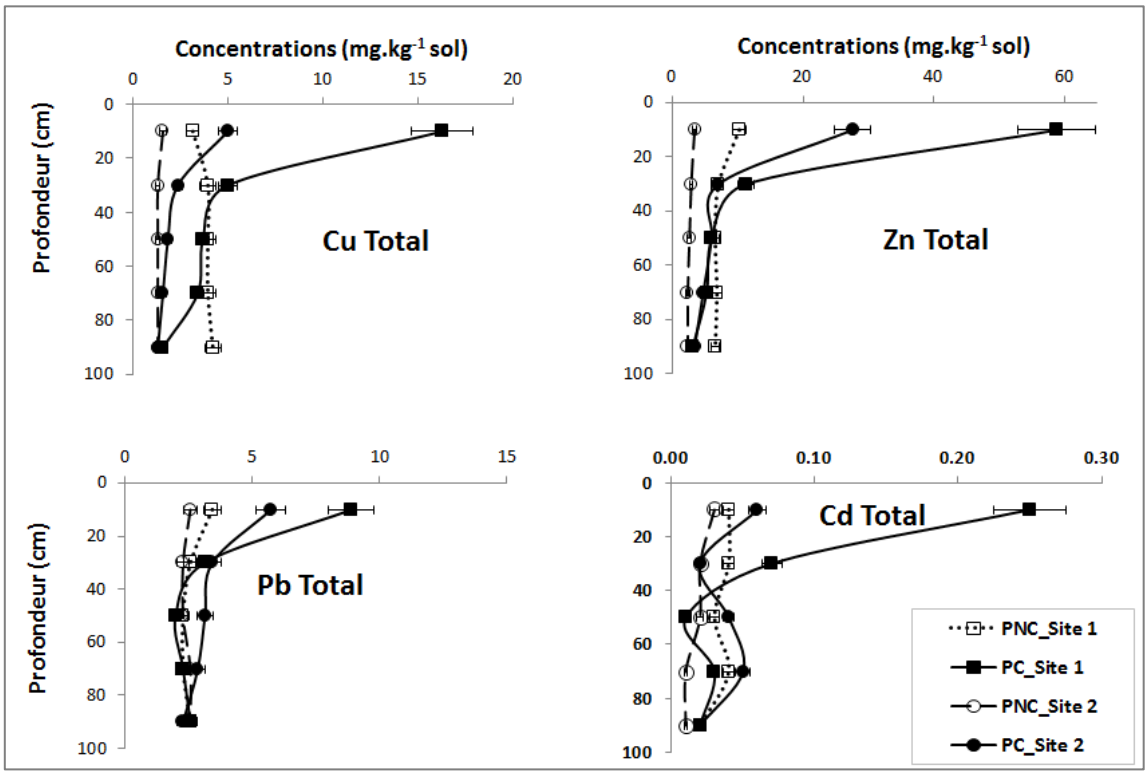



Figure 3. 6 : Profils des concentrations totales en Cu, Zn, Pb et Cd des sites 1 et 2 sondés sur l'Arénosol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type).

3.3.2.2- Bassin maraîcher de Rufisque sur Fluvisol

Les sites 3 et 4 retenus pour évaluer les impacts des pratiques culturales sur le Fluvisol couvrent respectivement 0,6 et 1 hectare, et sont mis en exploitation depuis respectivement 1988 (27 ans) et 1990 (25 ans). Les coordonnées géographiques du site 3 sont 14°42'56.7'' latitude nord et 17°14'46.4'' longitude ouest, et celles du site 4 sont 14°43'59.4'' latitude nord et 17°14'48.9'' longitude ouest. Les exploitants de ces deux sites fertilisent leurs

champs avec des PRO (FV et FUM) et engrais minéraux (NPK, urée et phosphate naturel), et irriguent les cultures avec de l'eau de robinet.

3.3.2.2.1- Paramètres chimiques dans les profils du Fluvisol cultivé et non cultivé

Les Figures 3.7 et 3.8 présentent les évolutions du pH, C org, N, P total, P Olsen-Dabin et bases échangeables dans les profils PNC et PC des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol.

Les pH (eau) des profils de PC et PNC ne sont pas significativement ($p>0,05$) différents les uns des autres et augmentent légèrement de la surface vers la profondeur (passant de 8,6 en moyenne dans les horizons superficiels à 9 en moyenne dans les horizons profonds) sur les deux sites. Ces profils de sols sont très alcalins d'après l'échelle d'interprétation de l'alcalinité des sols de Baize (2000). Cette forte alcalinité est due à la richesse en carbonate du Fluvisol, dont le matériau originel est une roche sédimentaire de type marno-calcaire (Maignien, 1959). En effet, Katyal and Sharma (1991) ont rapporté qu'une teneur élevée en carbonate est un facteur favorisant une élévation du pH des sols.

Les teneurs en C org, N, P total et P Olsen-Dabin des profils de sols décroissent globalement de la surface vers la profondeur, avec des teneurs élevées dans les PC comparativement aux PNC. L'évolution de ces teneurs dans les profils des PNC indique une richesse originelle de l'horizon superficiel du Fluvisol en matière organique et en éléments nutritifs (N et P). Ceci a d'ailleurs été observé par Maignien (1959), qui a rapporté que l'horizon A est épais et riche en humus et azote, en liaison avec l'argile du type montmorillonite contenu dans ce sol. L'augmentation des teneurs en C org, N, P total et P Olsen-Dabin des profils des zones cultivées est liée aux apports cumulés de PRO. En effet, les PC sont mis en exploitation depuis plus de deux décennies (depuis 1988 et 1990 respectivement pour les sites 3 et 4). Ces augmentations de teneurs en matière organique et en éléments nutritifs des PC comparativement aux PNC ont été également rapportées dans la littérature par de nombreux auteurs (Bi *et al*., 2009 ; Diacono and Montemurro, 2010).

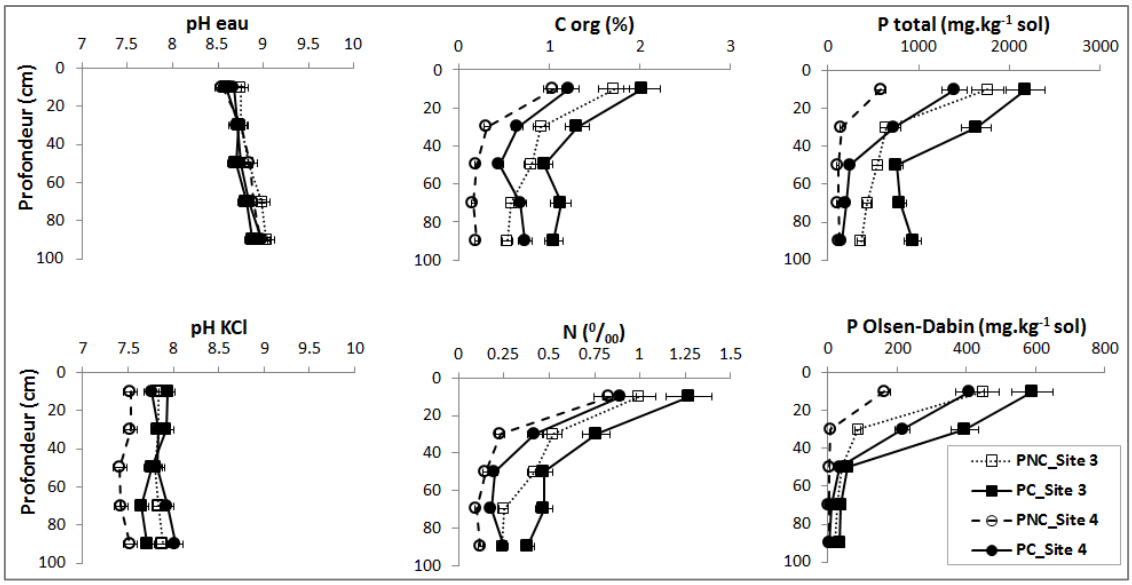



Figure 3. 7 : Profils de pH et des concentrations en carbone organique, azote total, phosphore total et assimilable (Olsen-Dabin) des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type).

Contrairement à ce que nous avons décrit précédemment pour l'Arénosol, les horizons profonds des PC sur Fluvisol montrent des teneurs élevées par rapport aux zones non cultivées. Ceci pourrait s'expliquer par la lixiviation partielle ou le transfert au travers des écoulements préférentiels des éléments nutritifs vers les couches profondes. En effet, des transferts du phosphore total et assimilable (P Olsen-Dabin) vers les couches profondes ont été signalés dans la littérature par Heckrath *et al*. (1995), qui ont rapporté que ces mécanismes pourraient être liés à l'écoulement préférentiel ou au transfert par drainage.

Quant aux cations échangeables, $Ca^{2+}$ est le plus abondant, suivis de $Mg^{2+}$, $K^{+}$ et $Na^{+}$ dans les profils de sols des deux sites étudiés sur le Fluvisol (Fig.3.8). Les cations $K^{+}$ et $Na^{+}$ présentent dans les horizons superficiels des concentrations élevées, et qui décroissent vers la profondeur. Le site 3 montre particulièrement une accumulation significative en $K^{+}$ et $Na^{+}$ dans la couche 0-40 cm de PC comparativement à PNC. Par contre, les teneurs en $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ de PNC sont similaires à celles de PC dans la couche 0-40 cm tandis que dans la couche 40-100 cm, ces teneurs ont augmenté significativement dans PC comparativement à PNC de ce même site. Ceci indique une accumulation de $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ dans les horizons profonds de la zone cultivée du site 3. Tout comme le C org et le P total, cette ré-augmentation des teneurs en $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$, ainsi que de la CEC dans les horizons profonds pourrait s'expliquer par deux facteurs : (i) une lixiviation de ces éléments majeurs issus de la minéralisation des matières organiques exogènes, et (ii) un transfert des particules solides (matière organique) via les fentes de retrait dans les horizons profonds. Ces résultats obtenus se justifient d'ailleurs par l'argile de type montmorillonite contenue dans le Fluvisol, et qui favorise l'ouverture des fentes de retrait verticales pouvant atteindre 100 cm de profondeur dans le profil du sol en périodes sèches (Maignien, 1959). En outre, en périodes de saison des pluies qui dure environ 3 mois (juillet – septembre), ce sol formé sur le plateau sédimentaire marno-calcaire de Bargny est sujet à des inondations temporaires, qui favoriseraient la lixiviation par infiltration et le transfert des éléments vers les horizons profonds par les fentes de retrait. En effet, Novák *et al*. (2000) ont rapporté que la capacité d'infiltration d'un sol argileux présentant des fentes de retrait s'améliore significativement par rapport à celle d'un sol argileux ne présentant pas de fentes de retrait. La largeur de l'ouverture de ces fentes et la hauteur de la nappe d'eau inondée influencent temporairement la vitesse d'infiltration (Liu *et al*., 2003). L'infiltration au travers des fentes de retrait facilite par conséquent le transport accéléré des nutriments et micropolluants vers les couches profondes, et présente ainsi des risques d'accumulation de ces éléments dans les horizons profonds des sols et la pollution de la nappe phréatique (Bégin and Naud, 2007).

#### 3.3.2.2.2- Évolution des concentrations totales en ETM des profils du Fluvisol cultivé et non cultivé

La Figure 3.9 présente l'évolution des concentrations en ETM des profils en fonction de la profondeur d'échantillonnage dans les PNC et PC des sites 3 et 4 sur le Fluvisol.

Globalement dans les profils PNC des deux sites, les concentrations en ETM des sols varient faiblement, et sont quasi constantes le long des profils à l'exception du Zn et Pb qui présentent dans l'horizon 0-20 cm des concentrations légèrement supérieures à celles des horizons profonds au niveau du site 3.

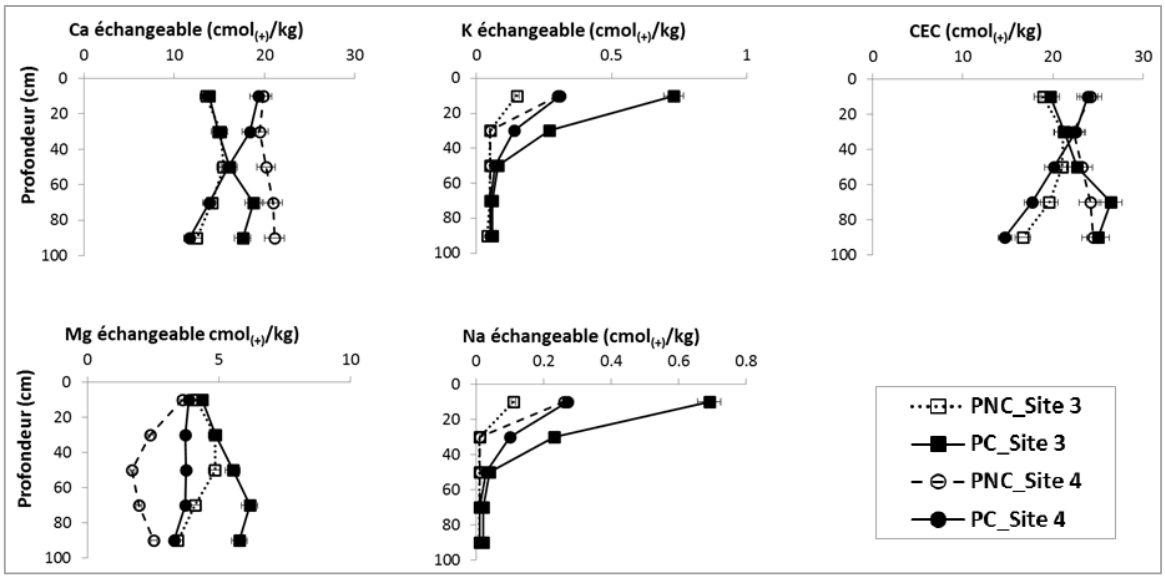



Figure 3. 8 : Profils des concentrations en cations échangeables ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$, $Na^{+}$) et de la CEC des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type).

Dans la PC du site 3, tous les ETM (Cu, Zn, Pb et Cd) montrent des comportements similaires le long du profil, et font distinguer trois couches. Il s'agit de la couche de surface 0-40 cm, où les concentrations sont significativement supérieures à celles de la PNC, et diminuent ; une couche intermédiaire 40-60 cm (pour Zn et Cd) ou 40-80 cm (pour Cu et Pb), où les concentrations ne sont pas significativement différentes de celles de la PNC ; et enfin une troisième couche dite de profondeur (60-100 cm pour Zn et Cd, et 80-100 cm pour Cu et Pb), où les concentrations ré-augmentent légèrement sans pour autant atteindre celles de la couche superficielle. Ainsi, ces résultats indiquent globalement une contamination en ETM des horizons superficiel (0-40 cm) et profond (80-100 cm) de la zone cultivée du site 3. En effet, le facteur d'enrichissement en ETM varie entre 21 et 70 % (Cd) dans l'horizon 0-40 cm, et entre 17 et 71 % (Cd) dans l'horizon 80-100 cm. Cette contamination serait due aux pratiques culturales (fertilisation organique et minérale), qui auraient impacté directement la couche de surface (0-20 cm). Mais, par le processus d'écoulement préférentiel *via* les fentes de retrait, les ETM ont été transférés dans l'horizon profond qui présente une CEC élevée. L'augmentation du pH et de la CEC dans les horizons profonds de la PC du site 3 témoigne d'ailleurs la forte capacité de rétention des ETM de ces horizons. En effet, Abollino *et al.* (2008) ont rapporté que l'adsorption des ETM par les minéraux argileux de type montmorillonite croît avec l'augmentation du pH et en présence de ligands organiques. Cependant, les ETM adsorbés par la montmorillonite peuvent être facilement libérés dans la phase liquide (Kabata-Pendias, 2011). Ceci pourrait alors induire des risques de contamination des eaux souterraines dans les zones soumises aux battements de la nappe. Par ailleurs, Chadwick *et al*. (2002) ont rapporté que l'application de fumiers aux sols argileux présentant des fentes d'écoulement préférentiel augmente les risques de pollution des eaux souterraines.

Quant au site 4, les concentrations en Zn, Cu et Pb de la couche superficielle (0-40 cm) de la PC ne sont pas significativement différentes de celles de la PNC. Ceci indique une absence de contamination en ces éléments. Par contre, dans les horizons profonds (40-100 cm), les concentrations en ces ETM dans la PC ont diminué et sont inférieures à celles obtenues dans

la PNC. Cette diminution pourrait s'expliquer par la dissolution des phases solides des ETM, en raison des battements de la nappe souterraine non profonde (à 80 cm), et qui induit des processus d'oxydo-réduction dans la couche intermédiaire (40-80 cm) de la PC, et dans la couche la plus profonde (80 à 100 cm) de la PNC. En effet, du point de vue topographique, la PC et la PNC sont situées respectivement dans les parties basse et haute du site 4. Davranche and Bollinger (2000) ont rapporté que la topographie est un facteur fondamental qui contrôle la fluctuation du niveau piézométrique des nappes souterraines, et par conséquent la variation des conditions d'oxydo-réduction dans les sols et la dissolution des oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, libérant ainsi les ETM.

Pour le Cd dans les profils du site 4, il y a une contamination significative de l'ensemble du profil de la PC comparativement à la PNC. Cette contamination proviendrait du phosphate naturel, qui est aussi utilisé comme amendement sur le site, à raison de 200 kg.ha$^{-1}$ tous les deux ans. En effet, Gray *et al*. (1999) et Nziguheba and Smolders (2008) ont démontré la contamination en Cd des sols agricoles liée à l'utilisation d'engrais phosphatés.

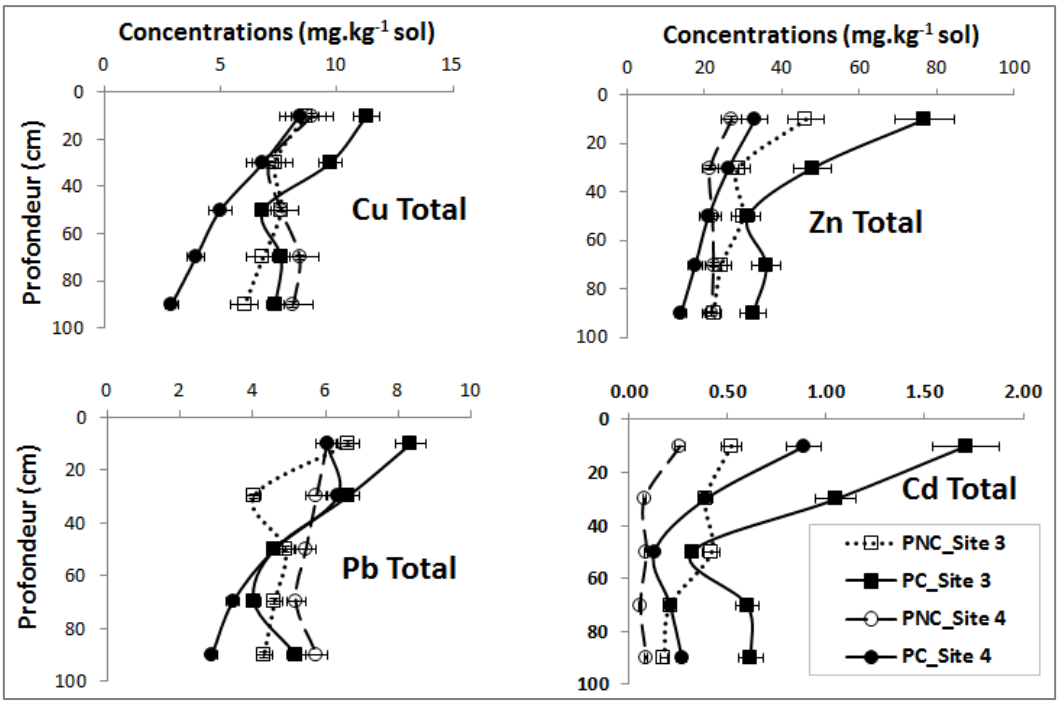



Figure 3. 9 : Profils des concentrations totales en Cu, Zn, Pb et Cd des sites 3 et 4 sondés sur le Fluvisol. Valeurs moyennes des mesures (n = 3, barre d'erreur = écart-type).

### 3.3.3- Comparaison des bassins maraîchers de Pikine et Rufisque en termes de contaminations en ETM

Les facteurs d'enrichissement ou indices de contamination en ETM des profils de sols étudiés à Pikine (Arénosol) et Rufisque (Fluvisol) sont indiqués dans le Tableau 3.1. Les facteurs d'enrichissement en Zn, Cu et Pb des horizons superficiels (0-20 cm) des sites cultivés sur l'Arénosol sont significativement élevés comparativement à ceux du Fluvisol. Ceci indique que les sols maraîchers de Pikine sont plus contaminés en Zn, Cu et Pb que ceux de Rufisque. En outre, les facteurs d'enrichissement en ETM des horizons superficiels de l'Arénosol sont significativement plus élevés que ceux induits par les pratiques de fertilisation et d'irrigation sur les sols agricoles en Angleterre et Pays de Galles (Nicholson *et al*., 2003), en Chine (Luo *et al.*, 2009) et en France (Belon *et al*., 2012) (Tableau 3.1). Par contre, dans le bassin de

Rufisque où les effluents d'élevages (fientes de volailles et fumiers) sont prédominants pour la fertilisation organique, les facteurs d'enrichissement en Cu des horizons agricoles du Fluvisol sont faibles et inférieurs à ceux de ces pays développés. Pour ces pays, il a d'ailleurs été démontré que les effluents d'élevage constituent une source majeure d'entrée de Cu et Zn dans les sols agricoles. Ce qui ne serait probablement pas le cas dans nos sols.

Tableau 3. 1 : Comparaison des facteurs d'enrichissement en ETM des profils de sols étudiés avec ceux des horizons superficiels des agricoles de l'Angleterre et Pays de Galles (Nicholson *et al*., 2003), Chine (Luo *et al*., 2009) et France (Belon *et al*., 2012).

| | | Sources de contaminations (fertilisation et irrigation) | Couches de sol (cm) | Facteur d'enrichissement (%) en ETM des sols | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Zn | Cu | Pb | Cd |
| Arenosol cultivé/ Dakar, Sénégal | Site 1 | Boues de STEP, Fientes de volailles, fumiers et eau usée épurée | 0 - 20 | 474 | 417 | 158 | 525 |
| | | | 20 - 40 | 59 | 27 | 22 | 75 |
| | | | 40 - 60 | - | - | - | - |
| | | | 60 - 80 | - | - | - | - |
| | | | 80 - 100 | - | - | - | - |
| | Site 2 | Boues de STEP, Fientes de volailles, fumiers et eau usée épurée | 0 - 20 | 708 | 216 | 122 | 100 |
| | | | 20 - 40 | 145 | 80 | 50 | 0 |
| | | | 40 - 60 | 130 | 40 | 37 | 100 |
| | | | 60 - 80 | 100 | 21 | 11 | 400 |
| | | | 80 - 100 | 44 | 0 | - | 100 |
| Fluvisol cultivé/ Dakar, Sénégal | Site 3 | Fientes de volailles, fumiers et engrais minéraux (NPK, urée et phosphate naturel) | 0 - 20 | 66 | 30 | 26 | 229 |
| | | | 20 - 40 | 66 | 32 | 64 | 169 |
| | | | 40 - 60 | 4 | - | - | - |
| | | | 60 - 80 | 47 | 11 | - | 186 |
| | | | 80 - 100 | 46 | 22 | 20 | 244 |
| | Site 4 | Fientes de volailles, fumiers et engrais minéraux (NPK, urée et phosphate naturel) | 0 - 20 | 22 | 0 | 0 | 242 |
| | | | 20 - 40 | 22 | 0 | 10 | 388 |
| | | | 40 - 60 | - | - | - | 44 |
| | | | 60 - 80 | - | - | - | 250 |
| | | | 80 - 100 | - | - | - | 200 |
| Angleterre & Pays de Galles (Nicholson et al., 2003) | Sols agricoles | Effluents d'élevages | | 36.9 | 39.7 | 6.2 | 0.5 |
| | | Boues de STEP | | 7.6 | 16.7 | 13.6 | 0.2 |
| | | Engrais minéraux | | 5.3 | 3.3 | 2.1 | 1.5 |
| | | Eau d'irrigation | | 0.1 | 0.1 | - | - |
| | | **Total (fertilisation et irrigation)** | | **49.9** | **59.8** | **21.9** | **2.3** |
| Chine (Luo et al., 2009) | Sols agricoles | Effluents d'élevages | | 51.0 | 68.5 | 8.9 | 54.9 |
| | | Boues de STEP | | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 |
| | | Engrais minéraux | | 4.2 | 3.8 | 8.9 | 8.0 |
| | | Eau d'irrigation | | 2.4 | 2.1 | 0.6 | 2.1 |
| | | **Total (fertilisation et irrigation)** | | **57.9** | **74.7** | **18.7** | **65.1** |
| France (Belon et al., 2012) | Sols agricoles | Effluents d'élevages | | 78 | 52 | 44 | 25 |
| | | Boues de STEP | | 4 | 5 | 20 | 5 |
| | | Engrais minéraux | | 4 | 2 | 2 | 55 |
| | | Eau d'irrigation | | - | - | - | - |
| | | **Total (fertilisation et irrigation)** | | **86** | **59** | **66** | **85** |

La forte contamination en ETM de l'Arénosol serait due à une forte contribution des boues de STEP et des eaux usées épurées dans le bassin de Pikine. En effet, de nombreux auteurs

ont rapporté des augmentations significatives en Zn, Cu, Pb et Cd des horizons de sols agricoles amendés par les boues de STEP (Bergkvist *et al*., 2003 ; Li *et al*., 2012). Par exemple, Bergkvist *et al.* (2003) ont observé dans la couche de surface (0 - 20 cm) d'un sol amendé par de boues de STEP, une accumulation de 92 % de Cd contenu dans ces boues. Par contre, la contamination en Cd du Fluvisol dans le bassin de Rufisque aurait pour source majeure le phosphate naturel. En effet, les engrais phosphatés ont généralement des concentrations élevées en Cd (Nziguheba and Smolders, 2008).

Dans les PC sur l'Arénosol, les facteurs d'enrichissement en ETM (à l'exception du Cd au niveau du site 2) des profils diminuent de la surface vers la profondeur. Ceci traduit un abaissement du degré de contamination en fonction de la profondeur. Cette contamination s'est d'ailleurs limitée à 40 cm de profondeur pour tous les ETM au niveau du site 1, tandis qu'au niveau du site 2, elle est observée jusqu'à 100 cm pour Zn et Cd, et à 80 cm pour Cu et Pb. Cette différence de profondeur de contamination pourrait s'expliquer par les propriétés intrinsèques de ces ETM en termes de comportement. En effet, Zn et Cd ont des comportements similaires et sont potentiellement plus mobiles que Cu et Pb, qui sont également semblables et ont une grande affinité de complexation avec la matière organique et par conséquent une très faible mobilité (Bermond and Varrault, 2004 ; Weng *et al*., 2002).

Dans le bassin de Rufisque, pour le site 3, les facteurs d'enrichissement en ETM du profil de la PC diminuent globalement de la couche superficielle à la couche intermédiaire (40-60 cm), et ré-augmentent vers la profondeur. Cette tendance a été également observée pour le Cd sur le site 4. Ce phénomène de ré-augmentation ou de contamination en ETM de la couche profonde du Fluvisol est dû au transfert par écoulement préférentiel *via* les fentes de retrait. Ce transfert poserait alors de grands risques de pollution en ETM des eaux souterraines, d'autant plus que la nappe est peu profonde (80 cm dans la PC du site 4) dans le bassin maraîcher de Rufisque.

La comparaison des deux sols, du point de vue transfert des ETM vers les couches profondes, révèle qu'à Pikine, les propriétés intrinsèques des ETM influencent leur transfert vers les profondeurs de l'Arénosol, tandis qu'à Rufisque, les propriétés physiques (argile de type montmorillonite, fentes de retrait) sont les facteurs qui régissent le transfert des ETM vers les couches profondes.

### 3.4- Conclusion

Les caractéristiques des exploitations notamment la superficie et les pratiques culturales (fertilisation, irrigation et spéculations) dépendent fortement de la localisation géographique (intérieure et périphérie de la ville) et des ressources disponibles dans les bassins maraîchers. Ainsi, le bassin de Pikine (sur Arénosol) est caractérisé par une agriculture « intra-urbaine » avec des exploitations de petites superficies (<0,5 hectare), où les productions des cultures à cycle court sont intensifiées en recourant à l'utilisation dominante des boues de STEP et des eaux usées épurées. Par contre, le bassin de Rufisque (sur Fluvisol) est caractérisé par une agriculture « périurbaine » avec des exploitations de superficies relativement grandes (variant de 0,5 à 5 hectares), où les productions des cultures à cycle long dominent avec un usage prépondérant des fientes de volailles et de fumiers pour la fertilisation des sols. Ces caractéristiques contrastées des deux bassins maraîchers engendrent forcément divers degrés de risques de pollution de l'environnement.

L'évaluation des impacts des pratiques culturales sur les paramètres chimiques des sols a montré globalement une amélioration de la fertilité des parcelles cultivées par rapport aux zones non cultivées. Cependant, les indices d'enrichissement en Zn, Cu, Pb et Cd des parcelles cultivées sur l'Arénosol ont révélé de significative contamination en ETM des horizons superficiels et de leur transfert modéré vers les horizons profonds. Par contre, dans les parcelles cultivées sur le Fluvisol, on observe une contamination en ETM des horizons de surface, et qui est transférée dans les couches profondes (60-100 cm) par le phénomène d'écoulement préférentiel *via* les fentes de retrait en raison de l'argile de type montmorillonite contenu dans ce sol. Toutefois, signalons que les horizons agricoles de l'Arénosol sont plus contaminés que ceux du Fluvisol, en raison des pratiques culturales contrastées observées entre les deux bassins maraîchers.

Il sera nécessaire de compléter ce diagnostic de contamination en ETM des agrosystèmes périurbains de Dakar par l'étude de la spéciation des ETM dans les sols et PRO, afin d'examiner leurs potentiels de disponibilité et biodisponibilité dans le système sol-eau-plante.

# CHAPTER 4: ASSESSMENT OF METALS SPECIATION IN SOILS AND ORGANIC WASTES USED AS FERTILIZERS IN THE SUBURBAN AGRICULTURAL AREA OF DAKAR, SENEGAL

## 4.1- Introduction

Urbanization brings major changes in demand for agricultural products from increases in populations and food requirements (Godfray *et al*., 2010; Satterthwaite et al., 2010), and generates organic wastes (OW) from various origins (urban, agricultural and agro-industrial). For sustainable development, agricultural recycling is a recognized alternative of these OW management (Clapp *et al*., 2007). Soil is a very complex heterogeneous medium among the terrestrial ecosystems, which provides the nutrients for plant life and constitute an essential factor for degradation and transfer of biomass (Bradl, 2004). Previous studies showed that during the mineralization of OW applied to agricultural soils, biological and physicochemical conditions of the medium undergo substantial changes (Doelsch *et al*., 2010b; Sánchez-Martín *et al*., 2007), and therefore create potential risks in the environment, due to the metals contents of these OW (Oliver *et al*., 2005; Wang *et al*., 2008). Environmental pollution problems may arise if metals are mobilized into the soil solution and are either taken up by plants or transported in drainage waters to associated water supplies (Zufiaurre *et al*., 1998). Metals present in soils can be associated with several reactive components. Although total metal concentrations may indicate the overall level of metals in soils, they provide no information regarding their speciation or potential mobility and bioavailability (Lu et al., 2005). Commonly, sequential extraction procedures are used to study metals speciation of soils, sediments and wastes (Ure and Davidson, 2001). The sequential extraction can give information about the association of metals with reactive components, hence helps to reveal the distribution of metals in fractions and to assess the mobility and toxicity of them in soils and organic wastes (Doelsch *et al*., 2006; Jalali and Arfania, 2011). The proportions of each fraction vary between soils and largely determine the availability and mobility of metals in the soil. Many soil factors such as pH, organic matter content, amounts and forms of oxides and carbonates, as well as mineral composition influence this fractionation, the availability and the transfer of metals in the soil and within the agro ecosystem (He *et al*., 2005).

In the suburban agricultural area of Dakar, where vegetable crops are cultivated mainly on Arenosol and Fluvisol, a previous study revealed that the superficial layers of amended soils were contaminated by metals (Hodomihou *et al*., 2013). However, no information is available on these metals behavior in both soils, which are the predominant soils of the Dakar region. In the present investigation, a sequential extraction method in accordance with the scheme proposed by the *mGSC* procedure was applied to determine Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni and Cd speciation in soils and OW.

The main objectives of this study are as follows:

- To characterize soils and OW used as fertilizers in agricultural area of Dakar.
- To evaluate total metals concentrations and their chemical forms in soils, sewage sludge and poultry manure in accordance with a sequential extraction method.
- To assess the potential availability and mobility of heavy metals in order to predict their probable eco-toxicity.

## 4.2- Material and methods

### 4.2.1. Soils and organic wastes sampling procedure

The two soils selected for the present study are the Arenosol (on dune material) and the Fluvisol (on calcareous) that developed on the sahelian tropical climate conditions (IUSS Working Group WRB, 2006). Soils were sampled in the 0-20 and 20-40 cm layers from two fallow field sites located on Arenosol and Fluvisol respectively in suburban agricultural area of Dakar (Senegal). Only steel or plastic tools were used for sampling in order to avoid metals contamination of soils. After air-drying and declumping the aggregates, soils samples were sieved through a 2 mm mesh sieve. For chemical analyzes and metals speciation, these soils were ground to 100 µm particle size in zirconium oxide material (bowls and grinding balls).

Two organic wastes like sewage sludge (SS) and poultry manure (PM) that are largely used as fertilizers in market gardening were characterized. The SS was sampled at the station of municipal wastewater treatment plant from Pikine. The PM was sampled in a henhouse at Rufisque after three month accumulating period. These samples were dried at 40°C, crushed and ground to 100 µm in zirconium oxide material to avoid metals contamination.

### 4.2.2. Soils and organic wastes characterization

The main physical and chemical characteristics of these soils and OW were obtained by using standard methods. After organic matter dissolution and carbonate removing, soil particle size analyses (sand, silt and clay) were determined by the combined pipette sieving and sedimentation method (AFNOR, 1999c). Carbonate content in soil was estimated by volumetric method (AFNOR, 1999d). Total nitrogen (ISO 13878) and total carbon (ISO 10694) were determined by dry combustion with an elemental NC 2100 Soil Analyzer (Thermo Electron Corp.), and organic carbon was derived by difference with mineral carbon calculated from carbonate content (AFNOR, 1999a). Salinity, pH, and electrical conductivity (EC) were determined according to potentiometric method in the supernatant of soil–water or OW-water suspension with 1:2 or 1:5 ratio respectively (AFNOR, 1999b). The cation exchangeable capacity (CEC) of soil were determined according to the method described by Orsini and Rémy (1976), based on cobaltihexamine chloride absorbance. For major elements (Ca, Mg, K, Na and P) and metals (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb and Cd) analyses, soils or OW sub-samples were burned at 450 °C for 2 hours. After calcination, total dissolution was performed by acid digestion using a mixture of hydrofluoric (HF), nitric ($HNO_3$) and perchloric ($HClO_4$) acids (AFNOR, 2001). Total concentrations of elements were then determined using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (JY 138 Ultrace, Jobin Yvon, France). Furthermore, two reference standard certified soils samples: CRM 7001 (Light Sandy Soil) and CRM 7004 (Loam) were used to ascertain the accuracy of the results according to the ISO 9001 certification of the laboratory. The variation coefficient for both of these checks must be less than 5%.

### 4.2.3. Sequential extraction: *mGSC* procedure

The sequential extraction by *mGSC* procedure for soil samples was first proposed by the Geological Survey of Canada (Hall *et al*., 1996) and later modified (Benitez and Dubois, 1999). This procedure was subsequently used by Doelsch *et al*. (2010) for the chemical

fractionation of metals in organic wastes. Six different fractions were considered: exchangeable (EXCH), adsorbed (ADS: fraction bound to carbonates), bound to organic matter (MO), bound to amorphous oxyhydroxides (OXYH), bound to crystalline oxides (OXID) and bound to residual mineral matrix (RES).

Details on the experimental procedures, extractants, experimental conditions and nominal forms of the metals are presented in Table 4.1. All reagents were Merck analytical grade and only ultrapure water (18.2 MΩ.cm) from a Millipore Milli-Q system was used.

One gram of dry soil or 0.5g of OW sample was introduced in a 50 ml screw-cap centrifuge tube (PPCO). The solid phase was shaken with 30 ml of 0.1 mol l−1 NaNO3 for 90 min using a rotary shaker at 16 rpm. The solution was separated by centrifugation (30 min at 12000 rpm) and the supernatant was stored in a 250 ml bottle. The whole procedure was repeated on the centrifugation residue using 30 ml of fresh reagent and, lastly, using 30 ml of ultrapure water. The three supernatants were transferred in a volumetric flask and topped up to the gauge level (90 ml) with ultrapure water if necessary. The extraction solution was prepared by dissolving products of analytical grade in water of 18MΩ·cm resistivity. All glass and plastic ware used for the experiments were previously soaked overnight in 5% (v/v) nitric acid and rinsed with ultrapure water. Three replicates were performed with two blank reagents for an internal check of the results.

Table 4. 1 : Operating conditions required in *mGSC* sequential extraction procedure for 1 and 0.5 g of soil and organic waste respectively.

| Step | Fraction and nominal target phases | Reagent | Shaking time and temperature or ISO standard |
|---|---|---|---|
| 1 | Exchangeable | 30 ml of 0,1 mol.$L^{-1}$ $NaNO_3$ | 90 min at 25°C |
| 2 | Adsorbed | 30ml of 1 mol.$L^{-1}$ $CH_3COONa$ at pH = 5 with $CH_3COOH$ | 90 min at 25°C |
| 3 | Bound to organic matter | 30 ml of 0.1 mol.$L^{-1}$ $Na_4P_2O_7$ | 90 min at 25°C |
| 4 | Bound to amorphous oxyhydroxides | 30 ml of 0.25 mol.$L^{-1}$ $NH_2OH.HCl$ in 0.05 mol.$L^{-1}$ HCl | 90 min at 60°C |
| 5 | Bound to crystalline oxides | 30 ml of 1 mol.$L^{-1}$ $NH_2OH.HCl$ in 25% of $CH_3COOH$ | 90 min at 90°C |
| 6 | Residual | HF, $HNO_3$, $HClO_4$ | ISO14869-1 |

$NaNO_3$ = sodium nitrate ; $CH_3COONa$ = sodium acetate; $CH_3COOH$ = acetic acid ; $Na_4P_2O_7$ = sodium pyrophosphate ;
$NH_2OH.HCl$ = hydroxylamine hydrochloride ; HCl = hydrochloric acid ; HF = hydrofluoric acid ; $HNO_3$ = nitric acid ; $HClO_4$ = perchloric acid

### 4.2.4. Element analysis

Major elements and metals concentrations in extracted solutions were determined using an inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) in order to overcome the problems of very low concentration. Two kinds of checks were performed for each element analysis using certified reference material (soil certified samples: CRM 7001 and CRM 7004, Analytica) and measuring each sample signal five times. The variation coefficient for both of these checks had to be less than 5%. Internal control samples and CRM samples (Certified Reference Materials from Bureau of Analysed Samples Ltd.) were used to improve the quality of the results according to the ISO 9001 certification of the laboratory (AFAQ, number QUAL/2000/13516b). The measurement uncertainty was less than 10%.

### 4.2.5. Statistical analysis

The XLSTAT 2014.4.01 software package was used for the basic statistics. Mean of the three extraction results were calculated as well as the standard deviation (SD) and the relative standard deviation (RSD). RSD (i.e. ratio of the standard deviation to the mean expressed in percentage) quantifies the experimental repeatability. Recovery (expressed in percentage) was calculated as the ratio of the sum of different fractions to the total digestion results. Mean concentrations of the different soils or OW were compared using two-sample t-test at the 95% confidence level.

## 4.3. Results

### 4.3.1. Soils and organic wastes properties

Physicochemical properties of soils with depth sampling and organic wastes are shown in Table 4.2.

The Arenosol is largely distinguished from the Fluvisol on the one hand; the SS is also distinguished from the PM by their contrasting characteristics on the other hand.

The textural triangle applied to particle size data of superficial (A1 and F1) and deep (A2 and F2) layers reveal that Arenosol is *sandy* soil while Fluvisol is a *sandy clay loam* soil. The Arenosol bulk density is higher than that of Fluvisol. The water-holding capacity (WHC) of Fluvisol is twice as high as that of Arenosol. The Fluvisol contains high carbonate content with a quite alkaline pH while the Arenosol presents low carbonate content with a slightly alkaline pH. Moreover, the electric conductivity (EC) of Fluvisol (357 and 370 $\mu S.cm^{-1}$ for F1 and F2 respectively) is higher than that measured in Arenosol (166.3 and 97.6 $\mu S.cm^{-1}$ A1 and A2 respectively). Organic carbon and total nitrogen contents of the Fluvisol are higher than those of the Arenosol, with high levels in superficial layers (F1, A1) as compared to deep layers (F2, A2). Nevertheless, C:N ratios are moderate and ranged from 10.6 (A1) to 15 (F2). The phosphate content of Fluvisol is greater than that of the Arenosol, with high levels in the superficial layers (F1, A1) as compared to the deep layers (F2, A2). The sum (S) of exchangeable cations ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^{+}$ and $Na^{+}$) is low in the Arenosol (3.6 and 1.51 me/100g for A1 and A2 respectively) while the Fluvisol shows very high S for its both layers (31.38 and 34.35 me/100g for F1 and F2 respectively). Exchangeable $Ca^{2+}$ contents in the both soils were particularly highest as compared to other exchangeable cations. The CEC of Fluvisol (30.16 and 34.19 me/100g for F1 and F2 respectively) is higher than that of Arenosol (3.23 and 1.29 me/100g for A1 and A2 respectively). Base saturation of the both soils is higher than 100%.

Concerning OW, the SS is slightly acidic (pH = 6.17) while the PM is alkaline (pH = 8.3). The organic C and total N contents of SS (35.4 and 5 % respectively) are higher than those of the PM (26.7% and 2.44 respectively), with moderate C:N ratios. Conversely, ash content, P, Ca, Mg and K concentrations of PM (49 %, 17.3, 79.6, 6.6 and 20.6 $mg.kg^{-1}$ respectively) are higher than those of SS (34 %, 16.8, 47.5, 3.9 and 5.7 $mg.kg^{-1}$ respectively).

Table 4. 2 : Physicochemical properties and total metals concentrations of soils and organic wastes

| Parameters | | Soils | | | | Organic Wastes | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Arenosol | | Fluvisol | | | |
| | | A1 (0-20 cm) | A2 (20-40 cm) | F1 (0-20 cm) | F2 (20-40 cm) | Sewage sludge | Poultry manure |
| Clay | % | 2.9 | 2.3 | 24.9 | 28.8 | - | - |
| Silt | % | 1.0 | 0.6 | 15.3 | 15.7 | - | - |
| Sand | % | 96.2 | 97.1 | 59.9 | 55.5 | - | - |
| Total carbonate | % | 6.0 | 2.5 | 24.8 | 23.9 | - | - |
| pH (water) | - | 7.7 | 7.2 | 8.6 | 8.8 | 6.2 | 8.3 |
| pH (kcl) | - | 7.6 | 7.0 | 7.3 | 7.7 | - | - |
| Organic Carbon | % | 0.52 | 0.11 | 1.24 | 0.51 | 35.4 | 26.7 |
| Total Nitrogen | % | 0.05 | 0.009 | 0.11 | 0.034 | 5 | 2.44 |
| C:N | - | 10.6 | 12.2 | 11.7 | 15 | 7.1 | 10.9 |
| Ash (at 500°C) | % | - | - | - | - | 34.0 | 49.0 |
| Available P (Olsen-Dabin) | $mg.Kg^{-1}$ | 108.5 | 74 | 187 | 36.5 | - | - |
| Exchangeable Ca | meq/100g | 2.51 | 0.98 | 23.51 | 24.78 | - | - |
| Exchangeable Mg | meq/100g | 0.47 | 0.27 | 5.94 | 6.72 | - | - |
| Exchangeable K | meq/100g | 0.17 | 0.08 | 0.14 | 0.02 | - | - |
| Exchangeable Na | meq/100g | 0.46 | 0.18 | 1.79 | 2.83 | - | - |
| Sum (Ca, Mg, K, Na) | meq/100g | 3.6 | 1.51 | 31.38 | 34.35 | - | - |
| Cation Exchange Capacity (CEC) | meq/100g | 3.23 | 1.29 | 30.16 | 34.19 | - | - |
| Saturation rate | % | > 100 | > 100 | > 100 | > 100 | - | - |
| Total P | $g.Kg^{-1}$ | 0.23 | 0.20 | 0.66 | 0.24 | 16.8 | 17.3 |
| Total Ca | $g.Kg^{-1}$ | - | - | - | - | 47.5 | 79.6 |
| Total Mg | $g.Kg^{-1}$ | - | - | - | - | 3.9 | 6.6 |
| Total K | $g.Kg^{-1}$ | - | - | - | - | 5.7 | 20.6 |

### 4.3.2. Total metals concentrations

The total concentrations of the metals in the different soils layers and organic wastes are also shown in Table 4.3.

Globally, the Fluvisol, which is calcareous soil, exhibited the highest total concentrations of all metals in the both layers, whereas the Arenosol (sandy soil) tend to be lowest in metals contents. In the Arenosol, the total concentrations of all metals in superficial layer are significantly ($p < 0.05$) elevated as compared to those of the deep layer. In this soil, the classification of metals according to their total concentrations followed the order Al > Fe > Mn > Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > Cd. In the Fluvisol, the total concentrations of Mn, Cu, Zn, Cd, Pb in F1 are significantly ($p < 0.05$) higher than those in F2; while the total concentrations of Al and Cr in F1 are inferior to those in F2; and for Fe, Ni, there is no difference ($p>0.05$) between F1 and F2. In the Fluvisol, the metals classification followed the order Al > Fe > Mn > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > Cd.

For OW, as can be seen in Table 4.3, the SS has high total concentrations of all metals, except Mn, that the total concentration is high in the PM. As regards major metal elements, Al is the most abundant, followed by Fe in the both OW. For trace elements (TE), Zn followed by Cu show the highest total concentrations whereas Cd shows the lowest total concentrations in the both OW. Thus, the metals classification followed the order Al > Fe > Zn > Cu > Mn > Cr > Pb > Ni > Cd in the SS; and Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd in the PM.

### 4.3.3. Sequential extraction with *mGSC* scheme

#### 4.3.3.1. Reproducibility and heavy metal recovery

The reagent blanks were negligible and no detectable contamination was found (data not shown). For the soils, the sequential extraction reproducibility was generally good with a relative standard deviation (i.e. ratio of the standard deviation to the mean) of less than 18.6% (except for the exchangeable fraction whose concentrations were close to the detection limit). For OW, the sequential extraction reproducibility was also good, with a relative standard deviation of less than 14.7%. In the present study, the heavy metal recovery (i.e. ratio of the sum of different fractions to the total digestion results) ranged from 91% to 113% for soils and from 92% to 102% for OW (Table 4.3).

Table 4. 3 : Sum of heavy metals fractions, total concentrations (n=3, mean ± SD) and recovery Mean heavy metals concentrations

| | | Metals | Sum of fractions (mg.kg$^{-1}$ soil or dry matter for OW) | Total concentrations (mg.kg$^{-1}$) | Recovery (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Soils** | **Arenosol 0 - 20 cm (A1)** | **Al** | 4300 | 4430 ± 320 | 97 |
| | | **Mn** | 46.2 | 46 ± 2.3 | 100 |
| | | **Fe** | 2450 | 2490 ± 100 | 98 |
| | | **Cr** | 7.88 | 8.14 ± 0.3 | 97 |
| | | **Ni** | 2.78 | 2.5 ± 0.4 | 111 |
| | | **Cu** | 6.17 | 6.3 ± 0.9 | 98 |
| | | **Zn** | 22.92 | 23 ± 2 | 100 |
| | | **Cd** | 0.08 | 0.08 ± 0.0 | 99 |
| | | **Pb** | 3.8 | 3.8 ± 0.3 | 100 |
| | **Arenosol 20 - 40 cm (A2)** | **Al** | 3739.99 | 3840 ± 150 | 97 |
| | | **Mn** | 23.72 | 24 ± 1 | 99 |
| | | **Fe** | 1828.12 | 2010 ± 24 | 91 |
| | | **Cr** | 4.81 | 5.28 ± 0.6 | 91 |
| | | **Ni** | 1.96 | 1.7 ± 0.2 | 113 |
| | | **Cu** | 2.13 | 2.02 ± 0.03 | 105 |
| | | **Zn** | 4.92 | 5.14 ± 0.34 | 96 |
| | | **Cd** | 0.025 | 0.025 ± 0.0 | 100 |
| | | **Pb** | 1.92 | 1.91 ± 0.1 | 101 |
| | **Fluvisol 0 - 20 cm (F1)** | **Al** | 27570 | 28370 ± 760 | 97 |
| | | **Mn** | 151.12 | 159 ± 7 | 95 |
| | | **Fe** | 15770 | 16070 ± 508 | 98 |
| | | **Cr** | 85.46 | 93.5 ± 1.4 | 91 |
| | | **Ni** | 14.04 | 14.05 ± 0.7 | 100 |
| | | **Cu** | 5.36 | 5.3 ± 0.7 | 101 |
| | | **Zn** | 27.74 | 28.8 ± 1.3 | 96 |
| | | **Cd** | 0.2 | 0.2 ± 0.0 | 100 |
| | | **Pb** | 7.04 | 7.2 ± 0.04 | 98 |
| | **Fluvisol 20 - 40 cm (F2)** | **Al** | 32250 | 33250 ± 2926 | 97 |
| | | **Mn** | 113.88 | 115 ± 18 | 99 |
| | | **Fe** | 17460 | 17260 ± 1623 | 101 |
| | | **Cr** | 107.07 | 108 ± 5 | 99 |
| | | **Ni** | 13.89 | 14.7 ± 1.7 | 94 |
| | | **Cu** | 3.11 | 3 ± 0.1 | 104 |
| | | **Zn** | 19.05 | 20.72 ± 2.9 | 92 |
| | | **Cd** | 0.102 | 0.1 ± 0.0 | 107 |
| | | **Pb** | 6.5 | 6.5 ± 0.3 | 100 |
| **Organic wastes** | **Sewage sludge (SS)** | **Al** | 13445.6 | 14160 ± 660 | 95 |
| | | **Mn** | 272.55 | 270 ± 20 | 101 |
| | | **Fe** | 11417.43 | 11570 ± 790 | 99 |
| | | **Cr** | 127.2 | 131.5 ± 11 | 97 |
| | | **Ni** | 26.1 | 25.75 ± 3.5 | 101 |
| | | **Cu** | 322.4 | 323 ± 23 | 100 |
| | | **Zn** | 1000.1 | 1003 ± 40 | 100 |
| | | **Cd** | 2.03 | 2 ± 0.2 | 102 |
| | | **Pb** | 62.23 | 61.7 ± 3.8 | 101 |
| | **Poultry manure (PM)** | **Al** | 4640 | 4840 ± 200 | 96 |
| | | **Mn** | 411.55 | 410 ± 35 | 100 |
| | | **Fe** | 4076.1 | 4380 ± 320 | 93 |
| | | **Cr** | 39.85 | 39.9 ± 4.7 | 100 |
| | | **Ni** | 14.48 | 15.8 ± 0.5 | 92 |
| | | **Cu** | 62.2 | 62.9 ± 2.6 | 99 |
| | | **Zn** | 317.8 | 320 ± 30 | 99 |
| | | **Cd** | 1.66 | 1.7 ± 0.1 | 98 |
| | | **Pb** | 4.43 | 4.4 ± 0.4 | 101 |

#### 4.3.3.2. Metals distribution in soils

To assess the behavior of metals in soils, the results of metals distribution in the different fractions are presented separately (Fig. 4.1) on the one hand, and their grouping in accordance with their availability or immobility in soils (Fig. 4.2) on the other hand.

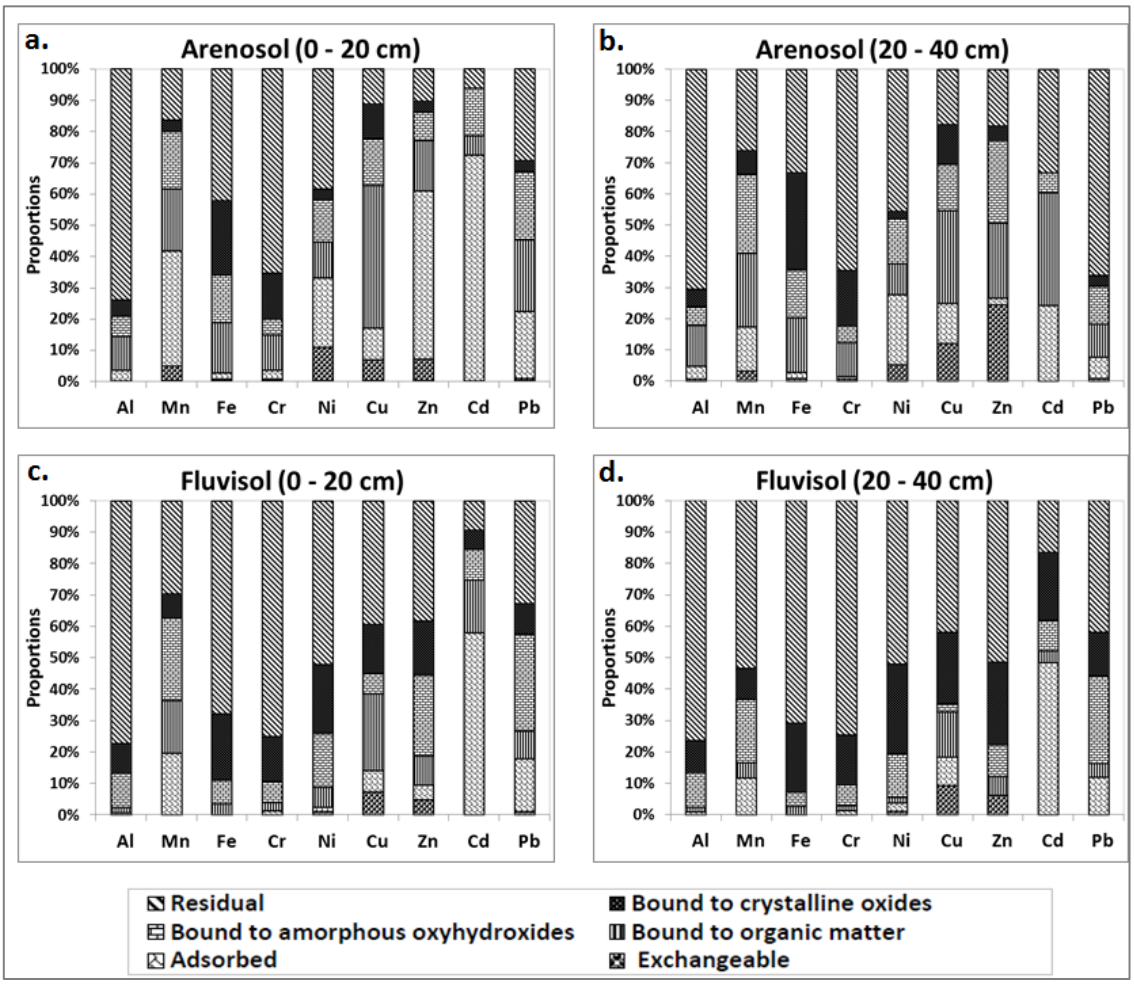



Figure 4. 1 : Metals fractionation in soils determined by the *m*GSC's sequential extraction scheme

*Exchangeable and adsorbed fractions: easily available forms*

In the Arenosol, the EXCH fractions concentrations of metals ranged from a value below the analytical detection limit (Cr) to 19.36 ± 2.1 mg $kg^{-1}$ (Al in A2). Zn, Cu, Mn and Ni presented the most considerable EXCH proportions (7, 7, 5 and 11% respectively in A1, and 24, 12, 3 and 5% respectively in A2). In A1, Cd presented the highest ADS proportion (72%) followed by Zn (54%), Mn (37%), Ni (22%), Pb (22%) and Cu (10%). The ADS proportions of metals, except Ni in A1 are higher than those observed in A2. As considered the sum of these two fractions (EXCH and ADS) that represent the easily available forms (EAF), we noted that the EAF concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr and Ni in A1 are significantly ($p<0.05$) elevated than those found in A2, with the order Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd.

In the Fluvisol, among the metals, only Cu and Zn presented considerable EXCH fractions (7 and 5% respectively in F1, and 9 and 6% respectively in F2). In both layers, Cd presented the most ADS proportions (58 and 48% for F1 and F2 respectively) followed by Mn and Pb (19

and 17% respectively for F1, and 11 and 12% respectively for F2). The EAF concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd are significantly ($p<0.05$) elevated in F1 as compared to F2, while the EAF concentrations of Al, Cr, Ni were lower in F1 than those obtained in F2. In this soil, the metals classification according their EAF concentrations followed the order Al > Fe ≈ Mn > Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > Cd.

As compared both soils considering the EAF concentrations of metals in superficial layers (A1 and F1), the Arenosol showed higher EAF concentrations of Al, Fe, Ni, Zn and Cu, than the Fluvisol, whereas the EAF concentrations of Mn, Cr, Cd and Pb in the Arenosol were lower than those obtained in the Fluvisol. In deep layers (A2 and F2), the EAF concentrations of Fe, Ni and Zn in the Arenosol were higher than those found in the Fluvisol, while the lower EAF concentrations of Al, Mn, Cu, Cr, Cd and Pb were found in the Arenosol than in the Fluvisol. In summary, the EAF concentrations of Zn, Cu, Cd and Pb were higher in the superficial layers as compared to the deep layers of both soils.

*Fractions bound to organic matter: potentially available form*

The proportions of metals fraction bound to organic matter ranged from 6% (Cd in A1) to 46% (Cu in A1) for Arenosol, and from 1% (Al in F2) to 24% (Cu in F1) for Fluvisol. In the different layers of both soils, as compared the all metals, we observed marked variations, with higher proportions of Cu in A1, and Cd (36%) in A2 for Arenosol, and Cu (24 and 14 % in F1 and F2 respectively) for Fluvisol. Globally the proportions of all metals bound to OM were higher in the Arenosol than in the Fluvisol. By considering the concentrations of this fraction called here *potentially available form* (PAF), the metals classification followed the order Al > Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Cd in the Arenosol, and Al ≈ Fe > Mn > Zn > Cr > Cu > Ni > Pb > Cd in the Fluvisol. As compared the both layers of each soil, the PAF concentrations of all metals (except Al and Cd in the Arenosol) were significantly ($p<0.05$) elevated in the superficial layers (A1 and F1) than in the deep layers (A2 and F2). In the superficial layer, the PAF concentrations of Zn, Cu and Pb were higher, while those of Al, Fe, Mn, Cr, Ni and Cd were lower in the Arenosol as compared to the Fluvisol.

*Fractions bound to* amorphous oxyhydroxides, crystalline oxides and residual*: immobile forms*

In the Arenosol the RES fraction of Al, Fe, Cr, Ni and Pb were the largest, ranging from 29% (for Pb in A1) to 74% (for Al in A1), whereas in the Fluvisol the RES fraction were the highest for all metals (ranged from 30% for Mn to 77% for Al in F1) except Cd (9 and 17% for F1 and F2 respectively). The sum of metals fraction bound to OXYH and OXID ranged from 12% (for Al) to 39% (for Fe) in A1 and 6% (Cd) to 47% (for Fe) in A2; thus, Fe shows the highest fraction bound to amorphous oxyhydroxides and crystalline oxides in the Arenosol. In the Fluvisol, the sum of metals fraction bound to OXYH and OXID ranged from 20% (for Al) to 43% (for Zn) in F1, and 21% (for Al) to 42% (for Ni as Pb) in F2. With regard to the sum of the concentrations of these fractions (OXYH, OXID and RES) which represented the immobile forms (IMM), the metals were classified as follows: Al > Fe > Mn > Cr > Zn > Cu > Ni > Pb > Cd in the Arenosol, and Al > Fe > Mn ≈ Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > Cd in the Fluvisol. As compared both soils, the IMM concentrations of all metals were higher in the Fluvisol than those found in the Arenosol.

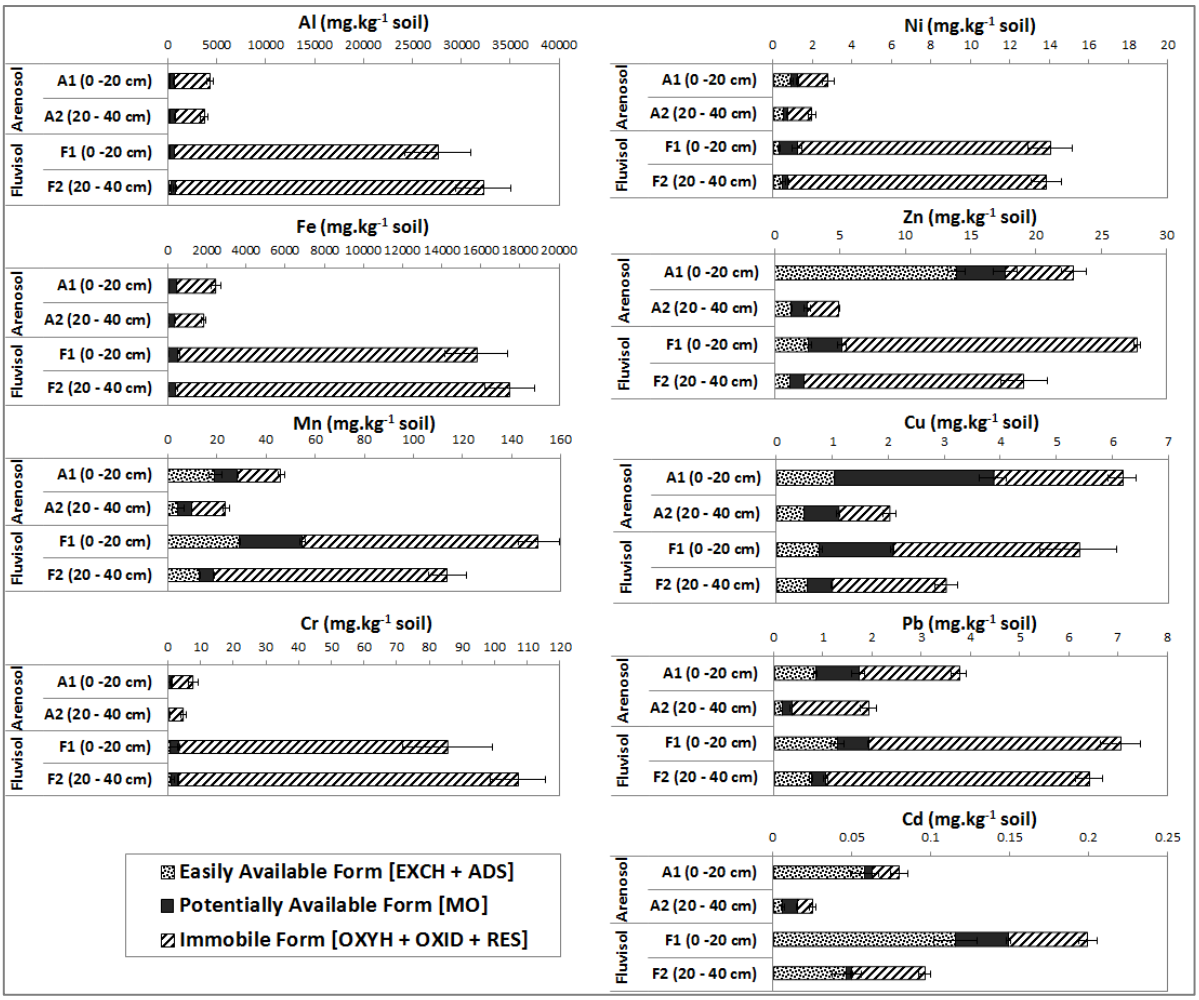



Figure 4. 2 : Distribution of available and immobile forms of metals in soils.

### 4.3.2.3. Metals distribution in organic wastes

For both organic wastes, the distributions of metals in the different fractions are shown in Figures 4.3 and 4.4. In summary, Mn and Zn showed the highest easily available forms, while Al, Fe, Cr and Ni predominated in their immobile forms in both OW.

*Exchangeable and adsorbed fractions: easily available forms*

In both OW, Cu showed the highest EXCH fractions (26 and 7% for PM and SS respectively), followed by Ni, Zn and Cd (11, 5 and 3% respectively for PM, and 2%, 1% and 1% respectively for SS). For the other metals, these fractions are negligible. For ADS fractions, Mn showed the highest proportions (74 and 73% for SS and PM respectively), followed by Zn (72%), Cd (60%), Ni (19%) and Pb (16%) in the SS, and Zn (64%), Pb (41%), Cd (25%) and Ni (8%) in the PM. Thus, the EAF (i.e. the sum of EXCH and ADS fraction) proportions of Mn, Zn, Cd, Ni and Pb represent 75, 72, 61, 21 and 16% respectively in the SS, and 74, 69, 28, 19 and 42% respectively in the PM. As considered the EAF concentrations (i.e. the sum of EXCH and ADS fractions), the metals were classified as follows: Zn > Mn ≈ Fe > Al > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd in the SS, and Fe ≈ Mn > Zn > Al > Cu > Ni ≈ Cr > Pb > Cd in the PM. Thus, by considering only the trace metals, Zn and Cu showed the highest EAF concentrations than Pb, Ni, Cr and Cd in both OW. As compared both OW, the EAF concentrations of Al, Zn, Cu, Pb, Ni and Cd were

higher in the SS than those found in the PM. In contrast, these fractions were high for Mn, Fe and Cr in the PM as compared to the SS.

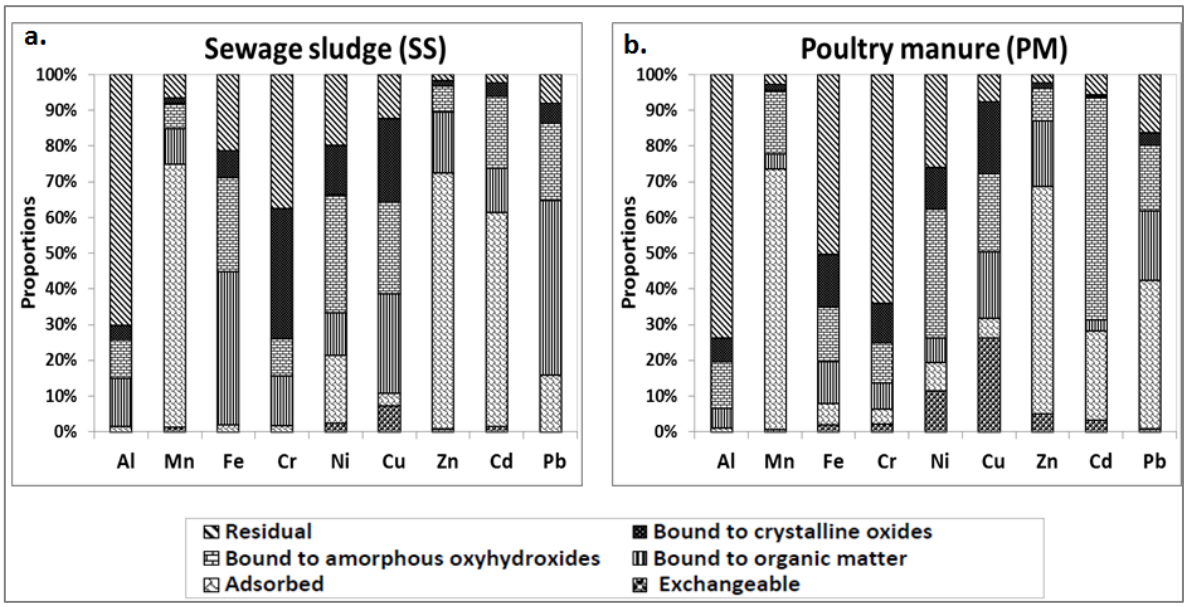



Figure 4. 3 : Metals fractionation in sewage sludge and poultry manure determined by the mGSC's sequential extraction scheme.

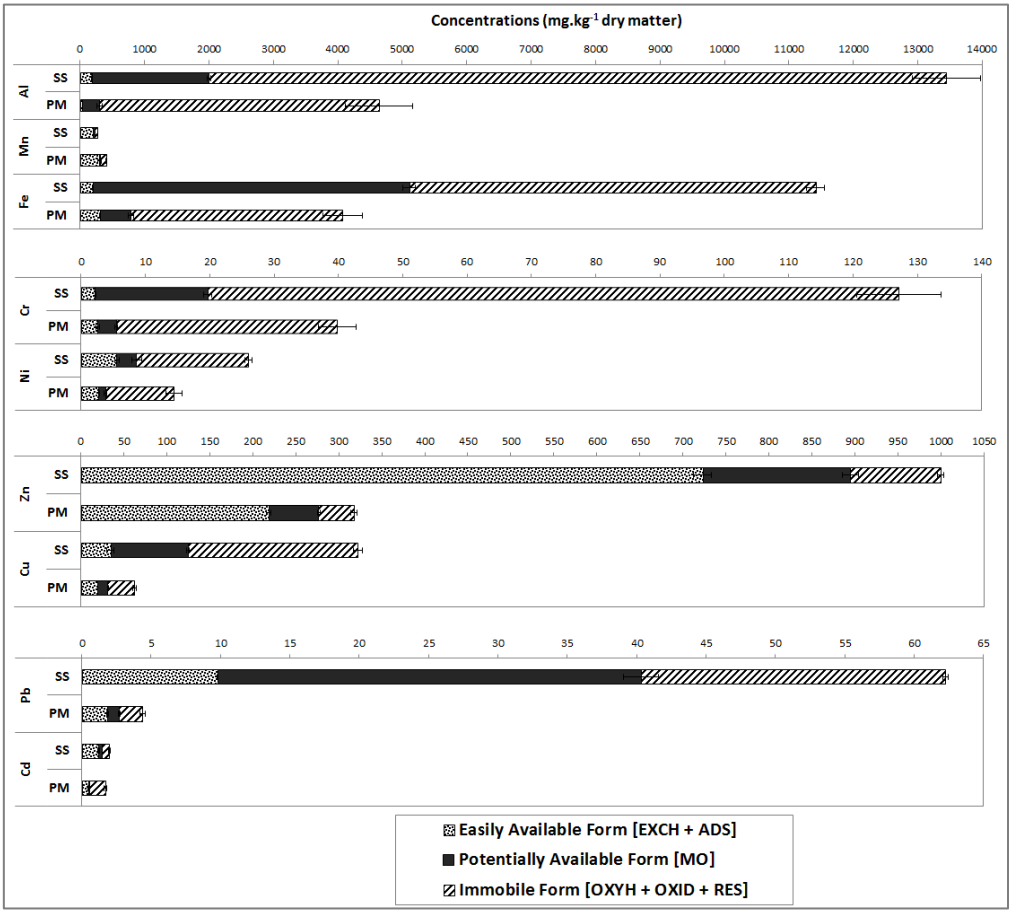



Figure 4. 4 : Distribution of available and immobile forms of metals in sewage sludge and poultry manure from agricultural area of Dakar.

*Fractions bound to organic matter*

The fractions bound to organic matter of all metals are higher in the SS (ranged from 10% for Mn to 49% for Pb) than in the PM (ranged from 3% for Cd to 20% for Pb). Thus, we noted that Pb and Cu present the highest fractions bound to OM in both OW (49% and 28% respectively for SS, and 20% and 19% respectively for PM). By comparing the OM fractions concentrations, the metals were classified as follows: Fe > Al > Zn > Cu > Pb > Mn > Cr > Ni > Cd in the SS, and Fe > Al > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni ≈ Pb > Cd in the PM.

*Fractions bound to amorphous oxyhydroxides, crystalline oxides and residual*

The sum of metals fractions bound to OXYH and OXID ranged from 9% (for Mn) to 49% (for Cu) in the SS, and 11% (for Zn) to 63% (for Cd) in the PM. Thus, Cu shows the highest fraction bound to OXYH/OXID, followed by Ni (47%) and Cr (47%) in the SS, whereas Cd shows the highest proportion for this form, followed by Ni (48%) and Cu (42%) in the PM. For the RES fraction in both OW, Al shows the highest proportion (70% and 74% for SS and PM respectively), followed by Cr and Fe (38% and 21% respectively for SS, and 64% and 50% respectively for PM). With regard to the sum of the concentrations of these fractions (OXYH/OXID and RES), the metals were classified as follows: Al > Fe > Cu > Cr ≈ Zn > Mn > Pb > Ni > Cd in the SS, and Al > Fe > Mn > Zn > Cr ≈ Cu > Ni > Pb > Cd in the PM.

## 4.4. Discussion

### 4.4.1. Physicochemical properties of soils and organic wastes

The Arenosol is slightly calcareous while Fluvisol is moderately calcareous soil, regardless of the International Standard (NF ISO 10693) (AFNOR, 1999d). A high carbonate content of Fluvisol justifies his high alkalinity. Indeed, it has been reported a strong positive correlation between carbonate content and pH of soils (Katyal and Sharma, 1991). In calcareous soils, de Santiago-Martín *et al*. (2014) reported that carbonate and clay are important factors in the adsorption of metals and therefore determine their bioavailability. An alkaline pH promotes a high retention of the adsorbed metals and therefore their low solubility (Bradl, 2004). In regard to the soil salinity qualification level according to the EC values (Bocoum, 2004), the Arenosol is not saline (i.e. EC < 250 µS.cm$^{-1}$) while Fluvisol is slightly saline (i.e. 250 < EC < 500 µS.cm$^{-1}$). The salinization of Fluvisol could be largely attributed to the intrusion of sea water in the interior of soil profile (Ndiaye *et al*., 2012).

According to pedology referential (Baize, 2000), the superficial layer (F1) of Fluvisol is moderately rich in organic carbon and nitrogen (i.e. 1 < % organic C < 2 and 0.075 < % total N < 0.125), while F2, A1 and A2 are poor in organic C and total nitrogen (i.e. % organic C < 1 and % total N < 0.075). Moderate C:N ratios of different layers indicate a good decomposition of organic matter in these soils.

The high phosphate content of Fluvisol could influence the speciation of metals by the adsorption process. Indeed, it has been reported that phosphates contribute to the metals adsorption in soils (Prasad *et al*., 2008).

Low S and CEC of Arenosol can be attributed to the low clay and organic matter contents of this soil. These results corroborate those found by (Ndiaye *et al*., 2012). The Fluvisol has high S and CEC according to the rating by (Landon, 1991). This is related to the high clay and

organic matter contents of the Fluvisol. It has been reported that soils with high CEC are fertile and productive, since high CEC can significantly improve the uptake of nutrients by plants from fertilizers (Landon, 1991). Similarly, positive correlations between the extractability of cations and CEC were observed; therefore, the CEC may be predictive parameter of the extractability of metals (Rieuwerts *et al*., 2006).

The acidity of the SS can be explained by the presence of the carboxylic acids of this OW from municipal wastewater (Amir *et al*., 2003). Thus, spreading SS as fertilizer on agricultural soil could induce an acidification (Speir *et al*., 2003a). The PM alkalinity could be ascribed to the presence of high ammonium ions concentrations emanate from protein and amino acids in this OW (Kelleher *et al*., 2002). Moderate C:N ratios indicate that SS (7.1) and PM (10.9) are easily decomposable organic matter. The PM is rich in macronutrients; therefore has high fertilizer value than the SS. Some studies have shown that high levels of macronutrients in PM are the main reasons for the utilization of this valuable resource on agricultural land (Bolan *et al*., 2010b ; Stephenson *et al*., 1990). The SS has high organic matter and nitrogen contents. These parameters closely reflect those found in the literature for municipal sewage sludge (Fuentes *et al.*, 2004a). Lasheen and Ammar (2009) reported that sewage sludge has been used for agricultural soil amendment for many years, because it represents a good source of nutrients such as nitrogen and phosphorus for plant growth and organic matter that can improve soil physical properties.

### 4.4.2. Total metals concentrations

As compared to average concentrations of metals in the world-soils shown in Table 4.4 (Kabata-Pendias, 2011), our soils exhibited low concentrations of metals, except Cr which presented elevated values in the Fluvisol.

Table 4. 4 : Comparison of total metals concentrations in soils studied with the world-soils average (Kabata-Pendias, 2011) and the Limits standard according to French Legislation (JORF, 1998).

| | | Cr $mg.kg^{-1}$ | Zn $mg.kg^{-1}$ | Ni $mg.kg^{-1}$ | Pb $mg.kg^{-1}$ | Cu $mg.kg^{-1}$ | Cd $mg.kg^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Arenosol | A1 (0-20 cm) | 8.14 ± 0.3 | 23 ± 2 | 2.5 ± 0.4 | 3.8 ± 0.3 | 6.3 ± 0.9 | 0.08 ± 0.0 |
| | A2 (20-40 cm) | 5.3 ± 0.6 | 5.14 ± 1.1 | 1.7 ± 0.2 | 1.91 ± 0.1 | 2.0 ± 0.03 | 0.025 ± 0.0 |
| Fluvisol | F1 (0-20 cm) | 93.5 ± 1.4 | 28.8 ± 1.3 | 14.05 ± 0.7 | 7.2 ± 0.04 | 5.3 ± 1 | 0.2 ± 0.0 |
| | F2 (20-40 cm) | 108 ± 5 | 20.72 ± 2.9 | 14.7 ± 1.7 | 6.5 ± 0.3 | 3 ± 0.1 | 0.1 ± 0.0 |
| Average concentrations in superficial layers of world soils (Kabata-Pendias, 2011) | | 59.5 | 70 | 29 | 27 | 38.9 | 0.41 |
| Limits standard concentrations according to French Legislation (JORF, 1998) | | 150 | 300 | 50 | 100 | 100 | 2 |

All total metals except Cu concentrations in the Fluvisol are higher than those found in the Arenosol. The abundance of metals in Fluvisol could be attributed to the sedimentary origin

of bedrock which is calcareous material. Indeed, it has been reported that total metals concentrations in soil are highly influenced by the parent material (Baize and Paquereau, 1997). Native concentrations of heavy metals are relatively high in clays, and usually lower in sands (Kaasalainen and Yli-Halla, 2003). Moreover, the total metals contents in soils increased with lime and clay content (Katyal and Sharma, 1991). In the Arenosol, the A1 layer show high total metals concentrations as compared to the deep layer. This result could be related to the superficial layer contamination. Indeed, the superficial horizons of all soils are subject to contamination derived from atmospheric fallout and anthropogenic activities such as agricultural practices (Baize and Sterckeman, 2001; Chassin *et al*., 1996). Nevertheless, concentrations of Cr, Zn, Ni, Pb, Cu, and Cd in our both soils were extremely low with regard to the French standard legal limits as shown in Table 4.4 for agricultural soils susceptible to the sewage sludge spreading (JORF, 1998).

In the OW, Al and Fe are the most abundant metals. These results are in agreement with the literature (Álvarez *et al*., 2002). As regards trace elements, the predominance of Zn and Cu in the both OW could be attributed to their anthropogenic agricultural and urban origin (Tella *et al*., 2013). Indeed, in the urban wastewater, these TE are mainly present and come from corrosion and leaching of plumbing, fungicides (cuprous chloride), pigments, larvicides (copper acetoarsenite), water-proofing products, deodorants and cosmetics (zinc chloride and oxide), antiseptics, paints, and printing inks (Thornton *et al*., 2001). Furthermore, Zn and Cu are usually added to chickens feed (in order to promote their metabolism, bone growth and immune system), and therefore 95-99 % of these TE are excreted in the PM (Nys, 2001). Generally, the SS shows the highest total metal concentrations which closely reflect those found in the literature for municipal sludges (Fuentes *et al*., 2004a; Tella *et al*., 2013). Nevertheless, concentrations of Zn, Cu, Cr, Pb, Ni and Cd in our sewage sludge were extremely low with regard to the French standard legal limits (i.e. 3000, 1000, 1000, 800, 200 and 10 $mg.kg^{-1}$ dry matter for Zn, Cu, Cr, Pb, Ni and Cd respectively) in sewage sludge which may be applied to agricultural soils (JORF, 1998). Trace metals classification order indicates that using these OW as agricultural fertilizers could induce high potential environmental accumulation for Zn, and low Cd accumulation. It has been reported that among the metals, Zn was the main contributor to total risk in all organic wastes due to its high concentration in the residues and high biotransfer potential. Other more toxic metals, like Cd or Pb, represented a negligible contribution (Lopes *et al*., 2011).

## 4.4.3. Sequential extraction with *mGSC* scheme

The *mGSC* procedure used for metals speciation in our soils and OW was very efficient (metals recovery ranged from 91% to 113% for soils and from 92% to 102% for OW). These results agree with those found by Doelsch *et al*. (2008), who revealed that the *mGSC* procedure seems more suitable for metals fractionation in tropical soils.

### 4.4.3.1. Metals distribution in soils

*Exchangeable and adsorbed fractions: easily available forms*

In both soils, Al showed the highest EAF concentration followed by Fe, with very low proportions (< 5 %). This trend may be due to the abundance of these major metals in soils.

Among the trace metals, Zn presented the highest EAF concentrations, with considerable proportions in the Arenosol (60 and 26% for A1 and A2), and relatively low in the Fluvisol (9 and 6% for F1 and F2). These proportions obtained in our soils are relatively high as

compared to those found (2-6%) by Hseu (2006) in native tropical soils. Zn has often been reported as the mobile metal which presents a high contamination risk in soil (Alloway and Jackson, 1991; Cornu and Clozel, 2000).

Cd had the highest EAF proportion in the both soils, although the corresponding concentration was the lowest. This result is in agreement with the literature. Indeed, several studies have reported that Cd is the most mobile heavy metal in soils and that a large part is associated with the readily leached EXCH and ADS fractions (Jalali and Arfania, 2011; Khanlari and Jalali, 2008). As compared Cu, Pb and Cd fractionation in soils, Bermond and Varrault (2004) reported that Cd was found to be more mobile than Cu or Pb.

In both soils, the EAF concentrations of Zn, Cu, Cd and Pb in the superficial layers were higher than those found in the deep layers. This trend is consistent with the literature (Kaasalainen and Yli-Halla, 2003). Moreover, the metals such as Zn, Cu, Cd and Pb are often reported in the contamination of soil, water and crops, due to their high availability in the agroecosystems (He *et al*., 2005). The Arenosol showed the largest risk for Zn and Cu, while the Fluvisol showed the largest risk for Cd and Pb.

*Fractions bound to organic matter: potentially available form*

The highest PAF concentrations of the major metals (Al, Fe and Mn) found in both soils could be explained by their abundance and relative low affinity to bind OM sites. Indeed, Tipping *et al.* (2002) reported that Al and Fe are abundant and reactive elements, which undergo significant interactions with natural organic matter. In the case of Al, it has been shown that interactions with organic matter are central to the chemistry of the element in organic-rich soils (Tipping *et al*., 1995).

According to the trace metals order, Cu followed by Zn and Cr showed the higher affinity to bound to organic matter as compared to Pb, Ni and Cd in both soils. This result is in accordance with the literature (Kabata-Pendias, 2011). It has been reported that the association of metals with OM promoted the insoluble (with particulate OM) or soluble (with dissolved OM) organometallic in soils (Bolan *et al*., 2003; Sebastia *et al*., 2008). During the organic matter decomposition, the humic and fulvic acids produced can serve as ligands to chelate trace elements, and thus enhance their solubility and availability in soil (He et al., 2005). Furthermore, Khanlari and Jalali (2008) reported that even though all metals have the ability to form organic complexes, they have variable affinity for organic matter, depending on pH. Oxidation of organic matter, which is typical in arid and semi-arid environments, can make Cu more potentially available than other metals. The potential availability of metals is more important in superficial layer as deep layer of our soils. The Arenosol presented the high PAF concentrations of Zn, Cu and Pb than the Fluvisol. This trend is not in accordance with a theory of Lu *et al.* (2005), who postulated that the high OM content increases the metals fractions bound to OM.

*Fractions bound to* amorphous oxyhydroxides, crystalline oxides and residual*: immobile forms*

Al, Fe and Cr were strongly immobilized while Cd is very slightly immobilized in both soils. This trend is in accordance with the literature. Indeed, it has been reported that Al and Fe are predominant elements in the composition of secondary minerals (oxyhydroxides and oxides) that are formed during the weathering of primary minerals (Chadwick and Chorover, 2001; Kabata-Pendias, 2011). Cr occurs mostly in inert form such as chromite, which is

extremely insoluble in soils (Becquer *et al*., 2003; Guerra *et al*., 2007). The low immobile form of Cd is due to its predominant adsorbed form. In the Fluvisol, the predominant immobile form of all metals except Cd in both layers indicated that a limitation of their probable impacts (mobility, bioavailability and eco-toxicity) in this soil. In the Arenosol, the proportions of immobile form of Zn, Cu and Cd were less than 45%, and thus indicated a high impact from an environmental standpoint for these metals.

The immobile forms are considered to be incorporated into the primary or secondary minerals of soil and appear to be the most inactive, and thus may not be expected to be released under natural conditions (Jalali and Arfania, 2011). These forms are not available to either plants or microorganisms in soils (He *et al*., 2005). Nevertheless, the immobile form could have little impact from an environmental standpoint. Indeed, the residual fraction is considered to be nonreactive with respect to metals dynamics, while the fraction bound to oxyhydroxides and crystalline oxides may be modified by physicochemical processes in the medium (Doelsch *et al*., 2008). It has been reported that the reductive conditions in soils can lead to the dissolution of iron and manganese oxides/oxyhydroxides, releasing metals bound to them (Davranche and Bollinger, 2000; Quantin *et al*., 2002).

#### 4.4.3.2. Metal distribution in organic wastes

Among the metals, Mn, Zn, Cd, Ni, Pb and Cu showed the most important proportions of easily available forms in both OW, indicating that these metals had the highest mobility and bioavailability. These results were close to those reported in the literature for sewage sludge (Doelsch *et al*., 2006 ; Fuentes *et al*., 2004b), and for poultry manure (Bolan *et al*., 2004 ; Han *et al*., 2000 ; Jackson *et al*., 2003). Indeed, it has been demonstrated that Zn was the most mobile and bioavailable metals in sewage sludge (Doelsch *et al*., 2006 ; Kunito *et al*., 2001), and was identified as the main toxicity contributor (Fjallborg *et al*., 2005). Guerra *et al*. (2007) found that the more labile Zn fractions increased after sewage sludge application to soil (Guerra *et al*., 2007). Doelsch *et al*. (2006) obtained a substantial amount in exchangeable and adsorbed fractions of Ni, which was widely distributed in the other fractions. Fuentes *et al.* (2004b) reported that Ni presents a great bioavailability level in different sewage sludges from urban wastewater treatment plants in the Region of Murcia, Spain. Walter *et al.* (2006) reported that the great Cd availability could produce appreciable environmental damage if the sludge was used for soil amendment. Han *et al.* (2000) reported that Zn is fairly mobile in the profile of soil amended by poultry manure. Moreover, Jinadasa *et al.* (1997) studied metals levels in vegetables from Sydney, Australia, and found that the increases of Cd and Zn contents in vegetable cultivated on soils amended by repeated poultry manure applications. It has been reported that Cu and Ni were more soluble in poultry manure. Indeed, Cu and Ni were found in easily available form on the one hand, and can form soluble organic complexes on the other hand; giving thus a high mobility of these metals in poultry manures (Jackson *et al*., 2003).

The highest organic matter fractions of Pb and Cu in both OW (49% and 28% respectively for SS, and 20% and 19% respectively for PM) showed the relative affinity of these metals to bind to organic matter in the OW (Wang *et al*., 2005). In our sewage sludge, Pb was mainly found in the organic matter fraction; whereas in the Chinese municipal sludges, Chen et al. (2008) and Wong *et al*. (2001) found the predominant residual fractions (37-95%). Our result indicated the high potential availability and mobility of Pb as compared to Chinese sludges. Indeed, the adsorption of metals in poultry manure (Bolan *et al*., 2004) or sewage sludge

(Fadiran *et al*., 2014) by organic matter is responsible for the release metals for plant uptake during the OW decomposition.

Cu, Cr and Ni were mainly present in the oxyhydroxide and crystalline oxide fractions (sum = 49, 47 and 47% respectively) in the sewage sludge; whereas, in the poultry manure, Cd, Ni and Cu were mainly present in these fractions (sum = 63, 48 and 42% respectively). These results indicated the high affinity of these metals to bind to oxyhydroxide and crystalline oxide, indicating thereby the moderate retention of these metals. Indeed, it has been reported that inorganic minerals in municipal sewage sludge can be partly responsible for the metals retention, thereby inducing the "plateau effect" in metal uptake by crops and preventing the increased metal bioavailability suggested in the "time bomb" hypothesis (Brown *et al*., 1998).

Among the metals, Al followed by Cr and Fe showed the highest residual fractions (70, 38 and 21% respectively for SS, and 74, 64 and 50% respectively for PM), indicating that the lowest mobility of these metals in this order. These results were close to those reported in the literature. Indeed, Álvarez *et al*. (2002) found that Al and Fe predominated in residual fractions in the sludge from wastewater treatment plants. Moreover, Fuentes *et al.* (2004b) reported that Cr and Fe were rather immobile in sewage sludges.

## 4.5. Conclusion

Metals speciation studies are essential for soils and organic wastes from agricultural area of Dakar because of the potential toxicity of these elements.

Our investigation demonstrate that the Fluvisol contains high carbonate and organic matter, and exhibited high CEC and total metals concentrations, with particular abundance in Cr, while the Arenosol, sandy soil had low CEC and total metals contents. The metals distribution showed the high potential mobility and availability for Zn, Cd, Ni, Mn, Cu and Pb, and immobility for Al, Fe and Cr in the Arenosol; while in the Fluvisol, only Cd followed by Cu presented the high potential mobility, and the largest proportion of other metals were found in the immobile form. Thus, although the total metals concentrations are higher in the Fluvisol, it could have less risks of agroecosystem pollution (eco-toxicity, bioavailability and transfer into the groundwater) than the Arenosol.

The both organic wastes studied may be used for soil amendment since they have high organic matter content and are rich in macronutrients, none having trace metals content in excess of the Standard limits laid down by French Legislation. However the high and permanent use of these OM can create an accumulation of trace metals in long-term. We noted slight differences in the metals distribution in both organic wastes. The potential mobility of the traces metals was classified as Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd in the sewage sludge, and Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd in the poultry manure; and we concluded that Zn was the most mobile element. In the light of the total metals concentrations and their distribution in the different fractions, the sewage sludge could lead a high potential contamination effects than the poultry manure: 2 to 4 times greater for Zn, Cu, Cr, Ni and Cd; and 15 times for Pb.

It is clear that sequential extraction provides valuable information on the metals speciation in soils and organic wastes, and thus helps to predict their behavior if sewage sludge and poultry manure are used for Arenosol and Fluvisol amendments in agricultural area of Dakar.

# <u>TROISIÈME PARTIE</u> : COMPORTEMENT DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LE SYSTÈME SOL-EAU-PLANTE APRÈS APPORT DES PRODUITS RÉSIDUAIRES ORGANIQUES

Cette partie du présent manuscrit de thèse a fait déjà l'objet de :

*(i)* <u>*un article publié*</u> :

Hodomihou N. R., Feder F., Doelsch, E., Agbossou K. E., Amadji L. G., Ndour-Badiane Y., Cazevieille P., Chevassus-Rosset C. et Masse D. (2015). Caractérisation des risques de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques. *Agronomie Africaine* ***27****(1) : 69-82* (Annexe 3)

*(ii)* <u>*deux communications orales à des colloques Internationaux*</u> *:*

- la communication intitulée « Caractérisation des risques de contamination de deux sols tropicaux par les éléments traces métalliques en contexte de recyclage des produits résiduaires organiques » a été présentée dans la Session 14 des **12$^{es}$ Journées d'Étude des Sols (JES2014)**, tenues à l'Université de Savoie, Chambéry, France, du 30 juin au 04 juillet 2014, http://jes2014.univ-savoie.fr

- la communication intitulée « Caractérisation des risques de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques » a été présentée la ***4$^{e}$ Semaine Scientifique Agricole de l'Afrique de l'Ouest et du Centre*** **(SSA-AOC)**, tenue à Niamey, Niger, du 16 au 20 juin 2014.

# CHAPITRE 5 : IMPACTS DE L'APPLICATION DES PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES SUR LA DISPONIBILITE ET LA BIODISPONIBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES AGROSYSTEMES PERIURBAINS DE DAKAR

## 5.1- Introduction

La disponibilité et la biodisponibilité d'un ETM dans un sol amendé par des PRO dépendent principalement des propriétés physico-chimiques du sol (pH, teneurs en MO, argile, carbonate, etc.), des formes chimiques de l'ETM et de divers processus (adsorption-désorption, précipitation-dissolution et complexation-dissociation) variant avec le temps et de la capacité de la plante à réguler l'absorption de l'ETM (Ahumada et *al.*, 2004 ; Harmsen, 2007 ; Smith, 2009). Smith (2009) a rapporté que les concentrations en Zn et Cu des PRO influencent fortement l'absorption par les cultures des formes disponibles ; celles-ci augmentent en fonction de leur teneur totale dans les PRO et du degré de décomposition de ces PRO dans les sols amendés.

La décomposition des PRO est classiquement évaluée par des incubations en conditions contrôlées au laboratoire pour caractériser les effets à court et moyen terme de l'application des PRO au sol (Lashermes *et al.*, 2009 ; Thuries et *al.*, 2002). Cette technique permet d'établir des corrélations entre la minéralisation du carbone organique du PRO et sa composition chimique (Parnaudeau et *al.*, 2004). En outre, de nouvelles approches pour évaluer la disponibilité et la biodisponibilité des ETM dans les sols ont été développées. La technique de gradient de diffusion en couche mince (DGT : Diffusive Gradient in Thin film) a été suggérée pour évaluer la fraction des ETM disponibles dans le sol (Zhang et *al.*, 2001). De nombreuses études ont montré de corrélations positives entre les concentrations en ETM des plantes et celles mesurées par la DGT dans les sols (Davison et *al.*, 2000 ; Song et *al.*, 2004 ; Zhang et *al.*, 2004). Cette technique permet d'évaluer les flux d'ETM libres ou dissociés à leurs complexes (oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, carbonates, etc.) dans la solution du sol, afin de caractériser leur disponibilité environnementale (Gimpel et al., 2001 ; Unsworth *et al*., 2005). Cependant, elle ne permet pas de caractériser la réactivité des ETM vis-à-vis des MOD, qui sont fortement influencées par les PRO incorporés au sol et la présence des plantes (exsudats racinaires dans la rhizosphère) (Garnier, 2004 ; Song et *al*., 2004). D'où la nécessité de compléter ces techniques par l'utilisation des outils biologiques pour évaluer la biodisponibilité des ETM, afin de tenir compte de tous les processus chimiques qui se produisent dans la rhizosphère en présence des espèces végétales (Bravin et *al.*, 2009). Ainsi, depuis la dernière décennie, les scientifiques ont développé des tests biologiques (Harmsen, 2007), comme le RHIZOtest pour évaluer la biodisponibilité des ETM pour les plantes, en les exposant aux sols (Bravin et *al*., 2010b ; Chaignon and Hinsinger, 2003).

Dans la région de Dakar, l'accroissement en quantité et en fréquence des apports de PRO dans les sols maraîchers, nécessite d'acquérir des connaissances sur leur transformation à moyen et long terme, les modifications du pH, la dynamique de la MO ainsi que la disponibilité et la biodisponibilité des ETM. C'est pourquoi, la présente étude s'est proposé de coupler l'évaluation de la dynamique de minéralisation des PRO apportés dans ces sols et

la disponibilité des ETM (Zn, Cu, Cd et Pb), et leur prélèvement (biodisponibilité) par les plants de chou (*Brassica oleracea* L. var. botrytis). Ainsi, les techniques de DGT et du RHIZOtest ont été utilisées pour évaluer respectivement la disponibilité et la biodisponibilité des ETM au cours de la minéralisation de différentes doses (0, 20 et 60 $T.ha^{-1}$) de boue de STEP et de fiente de volaille appliquées à l'Arénosol et au Fluvisol. Les objectifs spécifiques sont :

(i) déterminer le potentiel de minéralisation des différentes doses de PRO incorporés aux sols en quantifiant la production de $CO_2$ au cours du temps ;

(ii) suivre les évolutions des principaux facteurs (pH et COD) influençant la disponibilité des ETM au cours de la minéralisation des PRO ;

(iii) évaluer la dynamique de disponibilité des ETM dans les mélanges sol-PRO au cours de l'incubation ;

(iv) évaluer la dynamique de biodisponibilité des ETM au cours de l'incubation.

## 5.2- Matériels et méthodes

### 5.2.1- Expérimentations

#### 5.2.1.1- Incubation en conditions contrôlées : étude de la minéralisation potentielle de la matière organique

La minéralisation potentielle du carbone et de l'azote a été étudiée selon la norme NF XP U44-163 (AFNOR, 2009). Le principe consiste au suivi de la production de dioxyde de carbone ($CO_2$) et d'azote minéral ($NO_3^-$ et $NH_4^+$) dans les mélanges sols-PRO, lors d'une incubation en conditions contrôlées (ICC).

***Incubation des sols***

L'ICC (incubation en conditions contrôlées) a été réalisée après avoir appliqué la boue de STEP et la fiente de volaille (pondeuse) à trois doses différentes (0, 20 et 60 $T.ha^{-1}$) aux deux principaux sols (Arénosol et Fluvisol) maraîchers de Dakar. Ainsi, les traitements appliqués à chaque sol sont : **Témoin** (sol sans PRO), **Boue-20** (boue à 20 $T.ha^{-1}$), **Boue-60** (boue à 60 T.ha-1), **Fiente-20** (fiente à 20 $T.ha^{-1}$) et **Fiente-60** (fiente à 60 $T.ha^{-1}$), avec trois répétitions et sept dates d'incubation (1, 3, 7, 14, 28, 60 et 88 jours).

L'ICC a été conduite à l'obscurité dans une enceinte thermostatée à 25°C et à une humidité de 70 % de la CMR (capacité maximale de rétention en eau). Afin de réactiver l'activité microbiologique des sols préalablement séchés, une pré-incubation à 50 % de la CMR a été faite pendant une semaine. Ensuite l'équivalent de 30 g de sol sec a été pesé dans des microcosmes, auquel ont été ajoutées des quantités correspondantes de PRO, puis mélangés et réajustés à l'humidité d'incubation avec de l'eau milli-Q. Au cours de l'expérimentation, l'humidité des sols a été contrôlée par pesée deux fois par semaine et réajustée si nécessaire.

Les microcosmes ont été placés dans des bocaux de 1 litre hermétiquement fermés, afin de permettre le cumul du $CO_2$ émis par chaque traitement. Ces bocaux ont été placés dans l'enceinte thermostatée à 25°C.

Le dosage du $CO_2$ a été fait par **Chromatographie en Phase Gazeuse** (CPG) à chaque date de mesure. Après chaque mesure, les bocaux sont aérés et les microcosmes de la mesure suivante y sont remplacés après le contrôle et l'ajustage de l'humidité avec de l'eau milli-Q.

Après le dosage du $CO_2$, une partie des mélanges sols-PRO a été utilisée pour l'extraction de l'azote minéral, et l'autre partie a servi pour la mesure des ETM disponibles.

***Extraction et dosage de l'azote minéral***

L'extraction de l'azote minéral (nitrate et ammonium) dans les mélanges sols-PRO incubés a été faite dans du KCl 1N (dans un rapport p/v = ¼). Le dosage a été fait par c**olorimétrie** avec un auto-analyseur à flux continu suivant la méthode de Bremner (1965).

### 5.2.1.2- Étude de la disponibilité des ETM par échantillonnage passif : la technique de Diffusive Gradient in Thin films

***Principe de la DGT***

La technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT Research Ltd) permet la mesure de flux des ETM dissous en très faibles concentrations dans les sols (Davison and Zhang, 1994). Par rapport aux méthodes classiques, la technique DGT est une méthode d'échantillonnage passif qui présente d'importants avantages tels que la mesure des concentrations des ETM *in situ* ou en conditions contrôlées, en fonction du temps et à haute résolution spatiale (Zhang et *al.*, 2014).

Le dispositif est constitué d'un support-cylindre (piston) et d'un capuchon muni d'une fenêtre (2 cm de diamètre), tous en matière plastique. Entre le capuchon et le piston, se trouvent vers la base, une membrane filtrante (0,14 mm), un gel diffusif (0,8 mm d'épaisseur) et une couche de résine échangeuse (Chelex-100) d'épaisseur 0,4 mm (Figure 5.1) (Zhang and Davison, 2006 ; Zhang et *al.*, 1998).

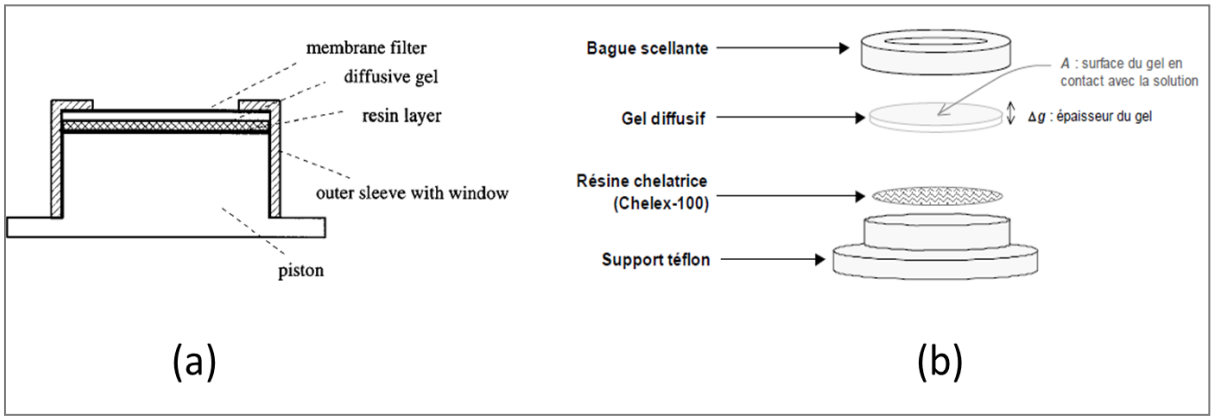



Figure 5. 1 : Représentation schématique d'une section transversale (a) et démontage descriptif (b) du dispositif DGT (Zhang and Davison, 2006 ; Zhang et *al.*, 1998).

Le gel diffusif est classiquement composé d'un gel d'agarose contenant un polymère de polyacrylamide, qui permet la diffusion de l'ensemble des espèces dissoutes, non colloïdales, de manière similaire à leur diffusion en phase liquide (Zhang and Davison, 1999).

Le principe est basé sur la diffusion des ETM labiles à travers le gel diffusif et leur complexation par la résine. Le système est ainsi déséquilibré et génère un gradient de concentration permanent entre la résine et la solution du sol (Zhang et *al.*, 2001). La DGT est ainsi une technique dynamique qui prend en compte simultanément la diffusion des ETM

dissous et leur cinétique de réapprovisionnement à partir des phases solides (Zhang et *al.*, 2014). Expérimentalement, la masse (*M*) accumulée de l'ETM sur la résine est déterminée après l'élution de celle-ci dans une solution d'acide nitrique ($HNO_3$) molaire. Après avoir dosé la concentration ($C_e$) de l'ETM dans l'éluat par spectrométrie (ICP-MS), la masse *M* est calculée par l'équation suivante (Equation 1) :

$$M = \frac{C_e.(V_{HNO3} + V_{gel})}{F_e} \qquad (Equation\ 1)$$

Où :
- $C_e$ est la concentration de l'ETM dans l'éluât ($\mu g.L^{-1}$),
- $V_{HNO3}$ et $V_{gel}$ sont respectivement les volumes de $HNO_3$ (mL) ajouté au gel de résine, et volume du gel de résine (typiquement 0,15 mL),
- $F_e$ représente le rendement d'élution, qui est égal à 80 % pour les ETM (Zhang et *al.*, 1998).

Le flux moyen de l'ETM accumulé sur la DGT (Flux $_{ETM\text{-}DGT}$) pendant le temps de déploiement (t), calculé à partir de la masse *M* par l'équation ci-après (Equation 2) :

$$Flux_{\ ETM-DGT} = \frac{M}{t.A} \qquad (Equation\ 2)$$

Où :
- t représente la durée d'exposition du dispositif au sol (s)
- A est la surface du gel en contact avec la solution ($cm^2$)

De nombreux auteurs ont indiqué que cette technique est adéquate pour l'évaluation de la labilité et la disponibilité des ETM dans les milieux naturels (sols, sédiments, eaux) (Fischerová et *al.*, 2005; Meylan et *al.*, 2004 ; Zhang et *al.*, 1998).

***Déploiement de la DGT***

Le déploiement de la technique de DGT a consisté à mettre en contact du dispositif 2 g environ de sol incubé pendant 24 heures. Afin de limiter l'évaporation, les DGT déployés ont été couverts avec des capuchons suivis d'une application de parafilm, et ensuite ont été entreposés dans une enceinte thermostatée à 25 °C (Figure 5.2).

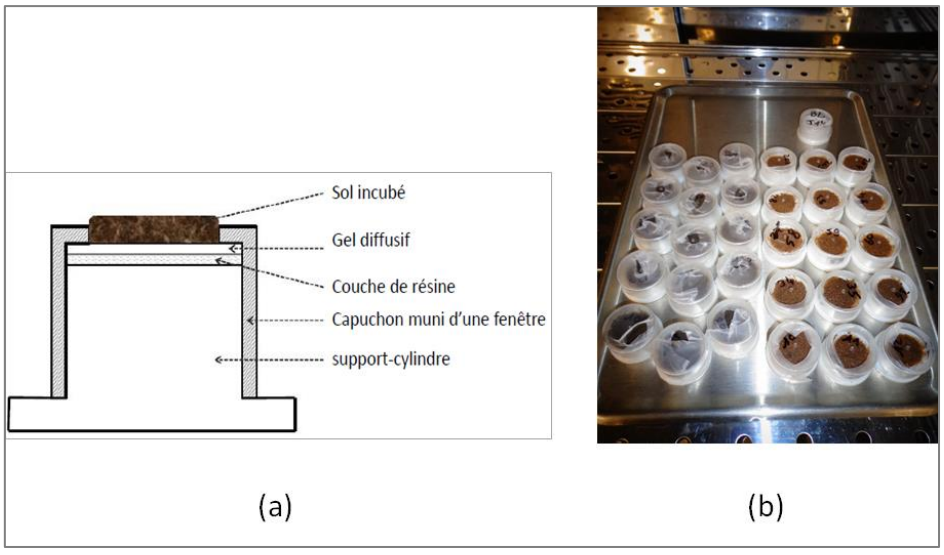



Figure 5. 2 : Représentation schématique du dispositif DGT mis en contact avec le sol incubé (a) et l'ensemble du dispositif déployé en image (b).

Après le temps d'exposition, les dispositifs de DGT ont été démontés et les résines ont été retirées minutieusement et rincées à l'eau ultra pure. Les résines ont été mises à éluer dans 1,2 ml de $HNO_3$ 1M, dans des microtubes (2 mL) pendant 24 heures. La concentration (Ce) des ETM (Zn, Cu, Pb et Cd) dans la solution d'élution (en $\mu g.L^{-1}$) a été déterminée par ICP-MS. Les masses (M) des ETM dans la couche de résine (en µg) et les flux ETM-DGT ont été obtenues en utilisant respectivement les équations 1 et 2 (ci-dessus).

***Extraction des solutions de sol***

Les sols mis en contact avec la DGT ont été récupérés dans des tubes spéciaux à centrifugation « Vivaspin 6 » puis ont été centrifugés à 12 500 rpm pendant deux fois 30 minutes, afin d'extraire les solutions de sols. Le **pH** de ces solutions a été déterminé immédiatement sur un échantillon regroupant les trois répétitions, compte tenu du volume nécessaire. Ensuite, de l'azide de sodium ($NaN_3$ 1M) (biocide bloquant toute activité microbiologique) a été ajouté à chaque aliquote de chaque répétition, et ceux-ci ont été conditionnés pour le dosage du **Carbone Organique Dissous (COD)** au COT-mètre (analyseur de Carbone Organique Total).

### 5.2.1.3- Étude de la biodisponibilité des ETM par un test biologique : le RHIZOtest

***Principe du RHIZOtest***

Le test biologique utilisé pour la présente étude a été initialement développé par Guivarch et *al.* (1999), et modifié par Chaignon and Hinsinger (2003) pour évaluer la biodisponibilité et la phytotoxicité des ETM pour les plantes. En comparaison des méthodes physico-chimiques et chimiques, ce test appelé RHIZOtest, tient compte de tous les processus chimiques qui se produisent dans la rhizosphère, et qui influencent la biodisponibilité des ETM (Bravin et *al*., 2010b). Il consiste à séparer physiquement les racines du sol avec une toile en polyamide de 30 µm de maille. Cette séparation facilite la collecte des parties aériennes et racinaires. Ces dernières se développent en formant un tapis homogène. Le contact entre le tapis racinaire et le sol suffit à maintenir les échanges d'eau, d'éléments nutritifs et de molécules diverses, si bien que cette interface sol-tapis racinaire permet de reproduire dans une certaine mesure les interactions qui ont lieu à l'interface sol-racine, c'est-à-dire dans la rhizosphère (Bravin et *al*., 2010b ; Chaignon and Hinsinger, 2003 ; Guivarch et *al*., 1999).

***Déploiement du RHIZOtest***

La méthodologie RHIZOtest se déroule en deux phases successives de culture (Figure 5.3).

La première phase a consisté à pré-cultiver les plantes de choux (*Brassica oleracea* L. var du botrytis) en hydroponie durant 14 jours, dans le but de permettre un développement adéquat des parties aérienne et racinaire ainsi que d'un tapis racinaire plan et dense.

Durant la seconde phase, les plantes ont été exposées au sol pendant 8 jours, par mise en contact du tapis racinaire avec une couche mince de sol incubé (équivalent à 9,1 g de sol sec, et 6 mm d'épaisseur).

Les graines de choux (50 graines par dispositif-plante) ont été mises à germer dans l'obscurité pendant **7 jours** en présence de la « Solution nutritive 1 » de composition : 600 µM$CaCl_2$ et 2 µM$H_3BO_3$. Ensuite, la pré-croissance des plantules s'est poursuivie pendant **7 jours** en présence de la « Solution nutritive 2 », composée d'éléments majeurs et

oligoéléments suivants : 2mM KNO3, 2mM $Ca(NO_3)_2$, 1mM $MgSO_4$, 500µM $KH_2PO_4$, 100µM NaFe EDTA, 10µM $H_3BO_3$, 2µM $MnCl_2$, 1µM $CuSO_4$, 1µM $ZnSO_4$, 0.05µM $MoO_3$. La solution a été renouvelée tous les 3 jours.

Après deux semaines, les plants avec un tapis racinaire plan et dense ont été mis en contact avec une mince couche de sol incubé et connectés à la « Solution nutritive 3'', composée de : 2mM $KNO_3$, 2mM $Ca(NO_3)_2$, 1mM $MgSO_4$, 50µM $KH_2PO_4$.

Avant le jour de mise en contact des plants avec les sols, les différents traitements (Témoin et mélanges sols-PRO : Boue-20, Boue-60, Fiente-20 et Fiente-60) appliquées pour chaque sol ont été incubés en conditions contrôlées à 7 dates décomptées de façon dégressive (88, 60, 28, 14, 7, 3 et 1 jours), soit respectivement 7 séries de sols incubés : J88, J60, J28, J14, J7, J3 et J1. Les dispositifs ont été répétés trois fois pour chaque traitement et série sur les deux sols étudiés (Arénosol et Fluvisol).

Au cours des 8 jours de croissance des plantes en contact avec le sol incubé, la solution nutritive 3 a été renouvelée tous les 2 jours.

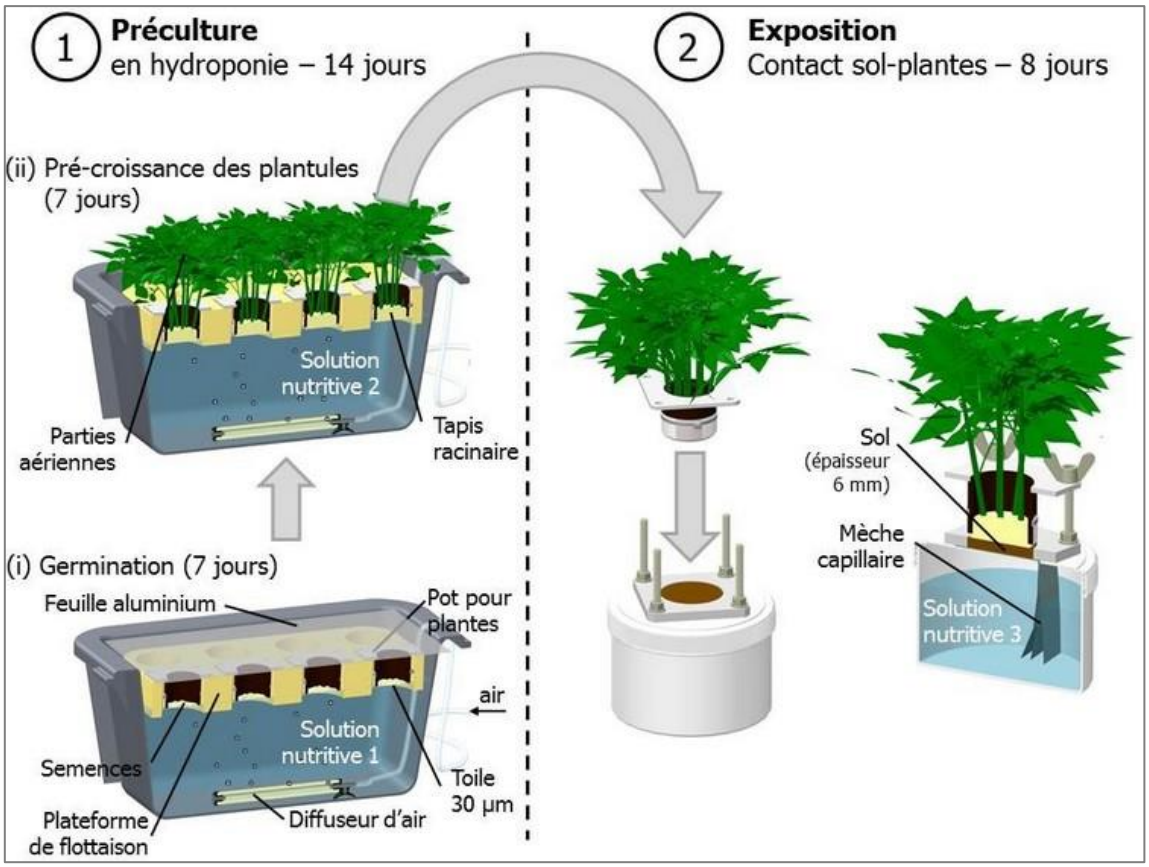



Figure 5. 3 : Représentation schématique des deux phases du RHIZOtest (http://rhizotest.cirad.fr/).

Les paramètres de la chambre de culture ont été fixés à jour/nuit : 25/20°C de température, 75/70 % d'humidité relative et 16/8 heures avec une densité de flux de photons de 450 µmol photons $m^{-2}.s^{-1}$ au cours de la journée.

À l'issue des deux phases de culture, les plantes entières (parties aérienne et racinaire) ont été récoltées, afin d'évaluer les flux de prélèvement (biodisponibilité) et les concentrations des ETM dans les plantes.

Les plantes entières (racine et partie aérienne) récoltées, ont été lavées et rincées à l'eau ultra-pure, puis séchées à l'étuve à 60°C. Ensuite, elles ont été minéralisées et mises en solution après calcination au four à moufle à 500°C. Les concentrations en ETM ont été déterminées par l'ICP-MS.

La masse (**M**) d'ETM accumulée dans les plantes au cours de la période de 8 jours de contact sol-racine a été calculée en soustrayant la masse moyenne (*M1*) de l'ETM accumulée dans 5 pots de plantes récoltées à la fin de la période de pré-croissance (culture hydroponique) à la masse (*M2*) de l'ETM accumulé à la fin de l'expérimentation (période des 8 jours de croissance des plantes en contact avec le sol) (Equation 3).

$$\mathbf{M} = M2 - M1 \qquad (Equation\ 3)$$

Le flux RHIZOtest représentant le flux de biodisponibilité de l'ETM (Flux $_{\text{ETM-RHIZOtest}}$) a été calculé par l'équation ci-après (Equation 4) :

$$Flux_{\ ETM-RHIZOtest} = \frac{\mathrm{M}}{t.A} \qquad (Equation\ 4)$$

Où : ***À*** est la surface ($m^2$) du tapis racinaire en contact avec la couche de sol incubé et ***t*** la durée (s) de contact du tapis racinaire (Interface sols-plantes) avec le sol incubé.

## 5.3- Méthodes statistiques

Les différentes analyses statistiques ont été effectuées avec les logiciels **R, MINITAB 14** et **XLSTAT** v.2014.5.02. Avant toute analyse, les données ont été préalablement examinées pour apprécier la normalité et l'homogénéité des variances par respectivement les tests de Shapiro-Wilk et de Levene.

Ainsi, pour les données qui ont présenté une distribution normale et une homogénéité des variances, une ANOVA (analyse de variances) à deux facteurs (Doncaster and Davey, 2007) avec l'étude des interactions entre facteurs a été effectuée, afin de mettre en évidence les différences entre effets sols et traitements. Ensuite les moyennes ont été comparées par le test de Student-Newman-Keuls basé sur la plus petite différence significative (LSD, p = 0.05).

Pour les données ne présentant pas une normalité et une l'homogénéité des variances, le test non paramétrique de Kruskal-Wallis a été effectué.

En outre, la réalisation des graphiques sur la base des paramètres statistiques descriptifs (moyenne et écart-type) a permis d'analyser la dynamique des paramètres étudiés.

Les corrélations entre les paramètres physico-chimiques des sols, la disponibilité et la biodisponibilité des ETM ont été analysées par les tests de régressions multiples et simples linéaires (Pearson) ou non linéaires (Spearman).

## 5.4- Résultats et discussion

### 5.4.1- Modifications des paramètres physico-chimiques induites par les produits résiduaires organiques au cours des incubations

#### 5.4.1.1- Minéralisation du carbone et de l'azote des produits résiduaires organiques

La Figure 5.4 montre les évolutions de flux nets et de quantités cumulées de C-$CO_2$ émis et des potentiels de minéralisation du C organique (C org) apporté par les différentes doses de PRO dans les sols incubés pendant 88 jours (Fig. 5.4 a, c et e respectivement pour l'Arénosol ; b, d et f respectivement pour le Fluvisol).

Les deux sols présentent des tendances similaires dans les évolutions de flux nets et de quantités cumulées de C-$CO_2$ émis au cours de la période d'incubation. Les mélanges sols-PRO ont induit des augmentations significatives ($p<0.0001$) de flux net et de quantités cumulées de C-$CO_2$ comparativement aux témoins. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Scheiner (2005) qui a observé une similitude dans les profils d'émission du C-$CO_2$ de deux différents types de sol (Fluvisol et Luvi-redoxisol) sur lesquels ont été appliqués différents types de boues de STEP. De même, cet auteur a constaté que les boues utilisées constituent la principale source de variations des émissions de C-$CO_2$ dans ces sols.

Pour les deux sols et pour les deux PRO aux deux doses d'application, ces flux nets de C-$CO_2$ présentent leurs pics à t = 1 jour d'incubation, et décroissent pour rejoindre approximativement le témoin à t = 28 ou 60 jours d'incubation. L'analyse conjointe des graphiques traduisant les flux nets et les quantités cumulées de C-$CO_2$ émis révèle ainsi deux phases de minéralisation des PRO incorporés aux sols : une phase de minéralisation rapide et substantielle durant les 28 premiers jours, suivie d'une phase de minéralisation lente durant la période suivante d'incubation. Des tendances similaires ont été observées par de nombreux auteurs, suite à l'application de différents PRO sur plusieurs types de sols (Khalil et *al.*, 2005 ; Parnaudeau et *al.*, 2004 ; Thuriès et *al*., 2001). Khalil et *al.* (2005) ont rapporté que les pics de flux nets de C-$CO_2$ obtenus durant les premiers jours d'incubation, indiquent que les phases actives de minéralisation du C org ont eu lieu à cette période, montrant ainsi l'effet d'amorçage des PRO appliqués aux sols. La minéralisation lente durant la deuxième période, et qui devient quasi-nulle vers les derniers jours de l'incubation, s'explique par l'utilisation et l'épuisement des composés organiques labiles contenus dans les PRO, par la biomasse microbienne des sols (Torri et *al*., 2003). En effet, les fractions labiles de la matière organique exogène sont facilement dégradées par les microorganismes, et déterminent en conséquence sa phase rapide de minéralisation tandis que les fractions récalcitrantes sont celles qui caractérisent sa phase lente de minéralisation (Scheiner, 2005).

Le traitement Fiente-60 dans les deux sols a induit la plus forte quantité cumulée de C-$CO_2$. Pour la même dose de PRO, les quantités cumulées de C-$CO_2$ provenant de la minéralisation des mélanges sols-Fientes étaient toujours supérieures à celles des mélanges sols-Boues. Par conséquent, en termes de minéralisation du C org dans les deux sols, les traitements peuvent être classés ainsi : Fiente-60 > Boue-60 > Fiente-20 > Boue-20 > Témoin (Fig. 5.4 c et d). Il en ressort que la minéralisation du C org varie selon le niveau initial de ce dernier et le type de PRO appliqué au sol. Ce résultat corrobore ceux observés par de nombreux auteurs (Doelsch et *al.*, 2010b ; Usman et *al.*, 2004a).

Dans les deux sols, les coefficients de minéralisation (exprimés en pourcentage de carbone minéralisé par rapport au C org du PRO) des « Fientes » sont significativement ($p<0,0001$) plus élevés que ceux des « Boues » (Fig. 5.4 e et f respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol). En effet, après 88 jours d'incubation, 48 ± 1,9 et 46 ± 2,3 % du C org apporté respectivement par la Fiente-20 et la Fiente-60 ont été minéralisé, contre 28,3 ± 1,2 et 24,4 ± 0,9 % de C org apporté respectivement par la Boue-20 et la Boue-60 dans l'Arénosol. Dans le Fluvisol, à cette même date d'incubation, les coefficients de minéralisation du C org sont 41,5 ± 1,7, 41,3 ± 0,5, 23,5 ± 3 et 21,3 ± 0,6 % respectivement pour la Fiente-20, la Fiente-60, la Boue-20 et la Boue-60. On note ainsi une légère influence du type de sol, et une forte influence de la nature des PRO étudiés sur les coefficients de minéralisation du C org. Khalil et *al*., (2005), Parnaudeau et *al*., (2004) ont d'ailleurs rapporté que le coefficient de minéralisation du C org dépend des propriétés du sol et des caractéristiques chimiques et biochimiques des PRO qui y sont appliqués.

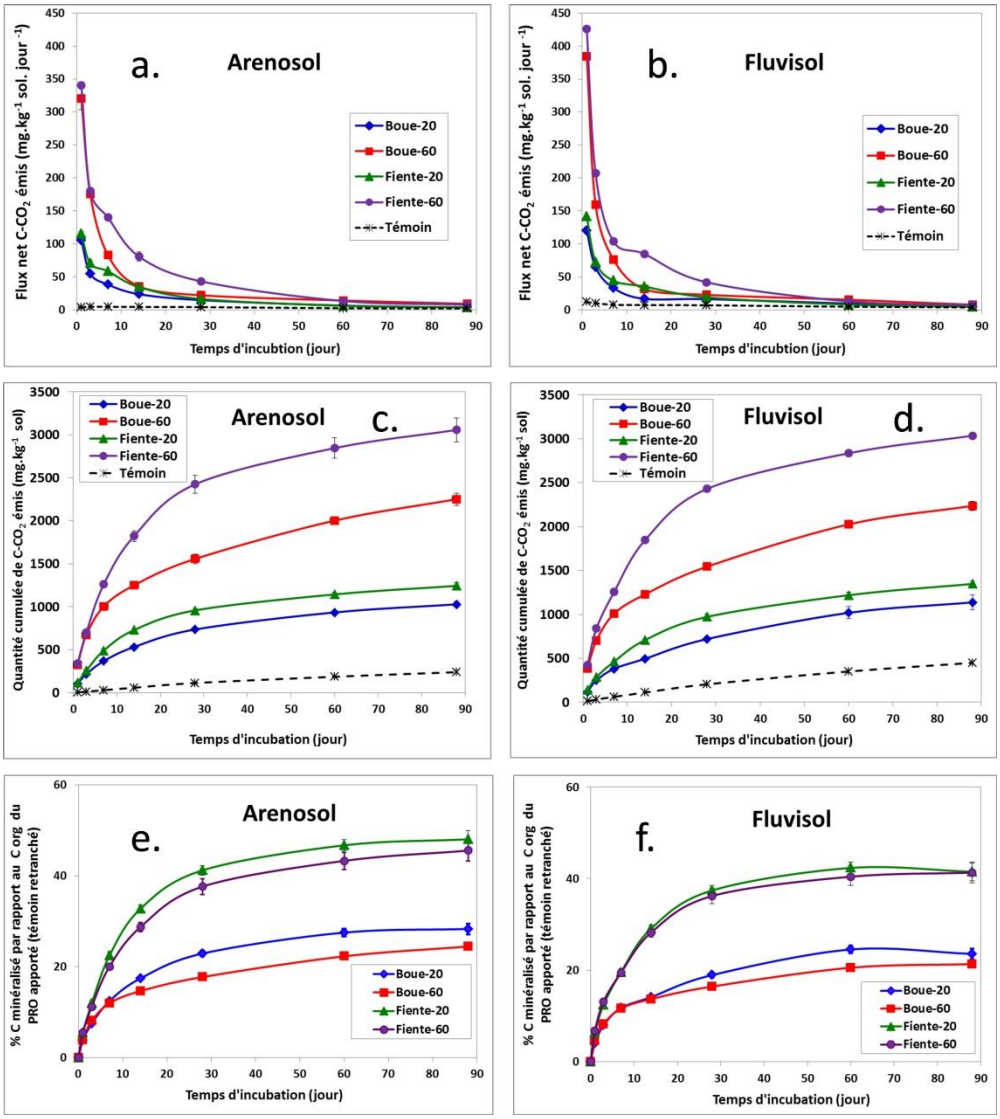



Figure 5. 4 : Évolutions des flux nets et des quantités cumulées de C-$CO_2$ émis (a et c respectivement pour Arénosol ; b et d respectivement pour Fluvisol) et des coefficients de minéralisation du carbone (e et f respectivement pour Arénosol et Fluvisol) des PRO appliqués dans les sols. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des trois répétitions.

Pour l'étude de l'évolution de N minéral dans les mélanges sols-PRO au cours du temps, l'analyse de la Figure 5.5 révèle que la minéralisation de N est plus élevée dans le Fluvisol que dans l'Arénosol quels que soient les traitements ($p<0,0001$). Le traitement Boue-60 présente les plus fortes quantités cumulées de N minéral, aussi bien dans l'Arénosol que dans le Fluvisol. Ainsi, les traitements peuvent être classés de la façon suivante : Boue-60 > Boue-20 > Fiente-60 > Fiente-20 >Témoin pour l'Arénosol, et Boue-60 > Fiente-60 > Boue-20 > Fiente-20 >Témoin pour le Fluvisol. Toutefois, pour les traitements Boue-60 et Fiente-60 sur l'Arénosol, les quantités cumulées de N minéral ont diminué dans la période du 3$^{e}$ au 14$^{e}$ jour d'incubation, et par la suite, elles ont augmenté (Fig. 5.5 a). Les quantités cumulées de N minéral ont globalement peu évolué après le 28$^{e}$ jour d'incubation pour les traitements Boue-20, Fiente-20 et Fiente-60 ; elles ont atteint respectivement 163, 51 et 75 mg.kg$^{-1}$ dans l'Arénosol, et respectivement 262, 156 et 301 mg.kg$^{-1}$ dans le Fluvisol, au 88$^{e}$ jour d'incubation. Quant au traitement Boue-60 sur les deux sols, la minéralisation N organique croît jusqu'au 88$^{e}$ jour d'incubation, et a induit des quantités cumulées de N minéral de l'ordre de 266 et 542 mg.kg$^{-1}$ respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol.

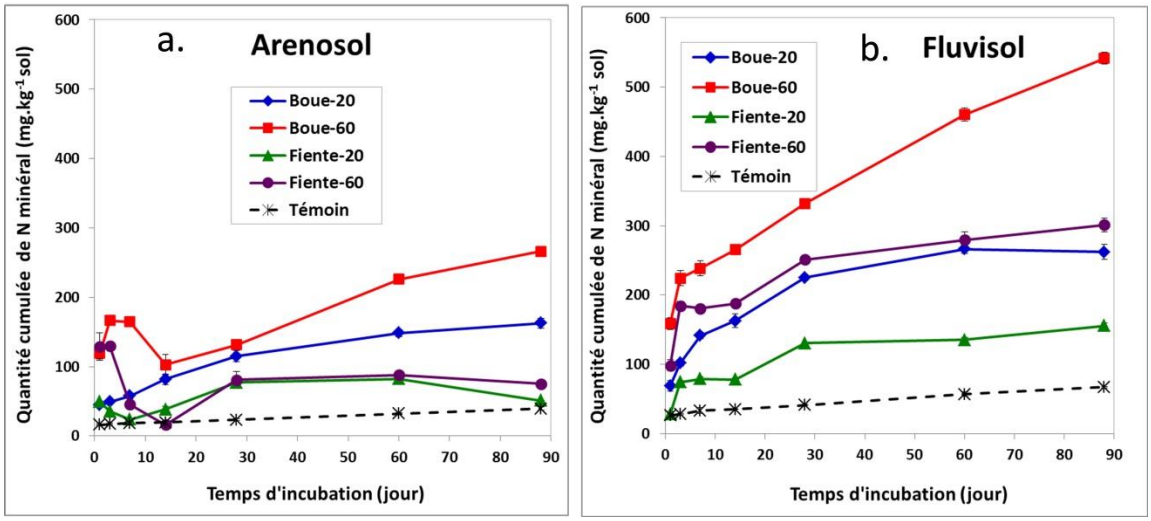



Figure 5. 5 : Évolutions des quantités cumulées de N minéral dans les mélanges sols-PRO incubés au cours du temps (a et b respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des trois répétitions.

L'augmentation des teneurs en N minéral du sol suite à l'application de différentes doses de PRO est liée à la richesse en N total de la boue (5 %) et de la fiente (2,44 %), et qui est libéré dans le sol par le processus de minéralisation. Cette minéralisation de N qui est plus importante dans le Fluvisol (sablo-argilo-limoneux) que dans l'Arénosol (sableux) pourrait s'expliquer par l'abondance des bactéries nitrifiantes au sein du Fluvisol. En effet, les transformations de l'azote organique incorporé au sol dépendent non seulement des caractéristiques biochimiques de la matière organique exogène (Pansu et *al.*, 2003), mais aussi de la biomasse microbienne et des conditions d'humidité du sol (Pulleman and Tietema, 1999). Or, la CMR (Capacité Maximale de Rétention en eau) du Fluvisol est de l'ordre de 36 % contre 20 % pour l'Arénosol (Chapitre 4.3.1). Par ailleurs, Hernandez et *al.* (2002) ont rapporté que la minéralisation de l'azote organique des PRO incorporés au sol est un processus complexe qui dépend de plusieurs facteurs tels que les propriétés physico-chimiques du sol (teneur en calcaire, texture, pH, porosité…), la température, le taux d'humidité et la nature des PRO. Par exemple, ces auteurs ont observé une minéralisation

plus élevée de N organique des boues de STEP incorporées dans un sol calcaire sablo-argilo-limoneux (ayant 25,7 % de $CaCO_3$ et 8,8 de pH) comparativement à un sol calcaire limono-argileux (ayant 61,6 % de $CaCO_3$ et 8,6 de pH). Selon ces auteurs, l'élévation de la minéralisation du N organique dans le sol calcaire sablo-argilo-limoneux est liée à l'aération et à la perméabilité de ce dernier.

### 5.4.1.2- Évolutions du pH des solutions de sol au cours de la minéralisation des produits résiduaires organiques

La Figure 5.6 montre les évolutions du pH des solutions des mélanges sols-PRO au cours de l'incubation. L'application des PRO a induit de significatives modifications ($p<0,05$) dans les évolutions du pH des solutions de sols comparativement aux témoins au cours de l'incubation. En effet, le pH des sols ont significativement ($p<0,05$) diminué pour les traitements Boue-60 et Boue-20, de 3 et 2 unités respectivement pour l'Arénosol, et de 2 et 1,7 unités respectivement pour le Fluvisol, comparativement aux témoins. Après deux semaines, le pH de ces traitements sur les deux sols a augmenté progressivement sans toutefois atteindre le pH initial. Pour les traitements Fiente-20 et Fiente-60 sur l'Arénosol, les pH sont significativement ($p<0,05$) supérieurs au témoin au cours des 14 premiers jours d'incubation (Fig. 5.6 a). À partir du 14$^{e}$ jour d'incubation, les pH de l'Arénosol pour ces traitements sont constants et quasi similaires au témoin (pH = 7,5). Pour le Fluvisol, les évolutions de pH induites par les traitements « Fientes » ne sont pas significativement différentes de celle du témoin (Fig. 5.6 b).

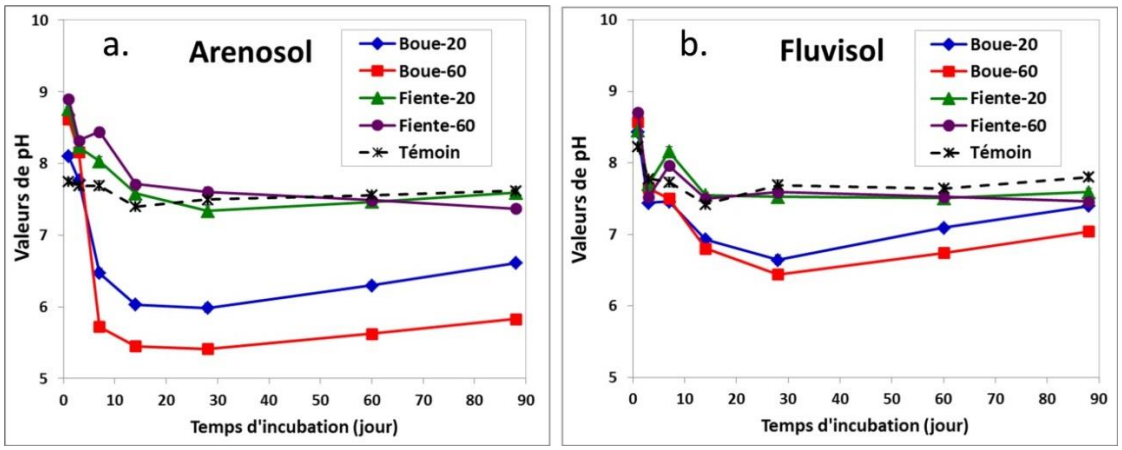



Figure 5. 6 : Évolutions du pH des solutions des mélanges sols-PRO incubés au cours du temps (a et b respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol).

Les traitements Boue-20 et Boue-60 ont induit alors une acidification des solutions des deux sols. Cette acidification a été plus marquée dans l'Arénosol que dans le Fluvisol. La boue appliquée à 60 $T.ha^{-1}$ a induit la plus forte acidification. Les boues (pH = 6.17) étant mélangées à des sols alcalins (pH = 7.7 et 8.6 respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol), cette acidification serait due à la décomposition des acides carboxyliques (Amir et *al.*, 2003) contenus dans la boue et donc à la libération de $H^+$. En outre, la nitrification de l'ammonium ($NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_20 + 2H^+$) induit une libération de $H^+$, et contribue ainsi à la diminution du pH. Ce résultat corrobore ceux obtenus par Speir et *al.* (2003b), qui ont constaté que l'application de fortes doses de boues de STEP sur des sols sableux a entraîné une acidification prononcée dans les horizons superficiels (0-20 cm) où les boues ont été

incorporées. Par contre, l'application de fientes a induit une alcalinisation des solutions de l'Arénosol pendant les 14 premiers jours d'incubation. Cette alcalinisation pourrait s'expliquer d'une part, par le pH de la fiente (8,33), et d'autre part, par la minéralisation rapide de N organique libérant une forte proportion d'ammonium dans le sol. Amanullah (2007) a également observé une minéralisation rapide de N organique immédiatement après l'application des fientes de volaille à un sol limono-sableux légèrement alcalin (pH = 7,8), induisant une modification du pH. Selon Kelleher et *al.* (2002), la présence d'ions ammonium contribue à l'élévation du pH lors de la transformation des protéines et acides aminés contenus dans le fumier de volaille par l'activité microbienne. La diminution du pH par la suite serait liée à la nitrification de l'ammonium. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté que, la nitrification de l'ammonium dans les sols agricoles se fait en deux étapes distinctes (étape 1 : oxydation de l'ammonium en nitrite, et étape 2 : oxydation du nitrite en nitrate) sous l'action de différents micro-organismes comme les bactéries autotrophes (*Nitrosomonas*, *Nitrobacter*…) et hétérotrophes (*Paracoccus denitricans*…) (Bolan et *al.*, 1991; Venterea and Rolston, 2000). Selon ces auteurs, la nitrification de l'ammonium génère 2 moles de protons $H^+$ pour chaque mole de N, comme l'indique la relation ci-après : $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_20 + 2H^+$.

### 5.4.1.3- Évolution du carbone organique dissous au cours de la minéralisation des produits résiduaires organiques dans les sols

La Figure 5.7 montre les évolutions des concentrations en COD des solutions de sol au cours de l'incubation.

Dans l'Arénosol, les concentrations de COD sont plus élevées pour les deux PRO aux deux doses d'application, comparativement au sol témoin (Fig. 5.7 a). Le traitement Fiente-60 présente les plus fortes concentrations en COD ; celles-ci diminuent progressivement au cours de l'incubation de 775 à 195 $mg.L^{-1}$.

Dans le Fluvisol, les concentrations en COD des traitements Boue-60 et Fiente-60 sont significativement supérieures ($p<0,05$) à celle du témoin. En revanche, les concentrations en COD des traitements Boue-20 et Fiente-20 sont quasi similaires à celle du témoin (Fig. 5.7 b).

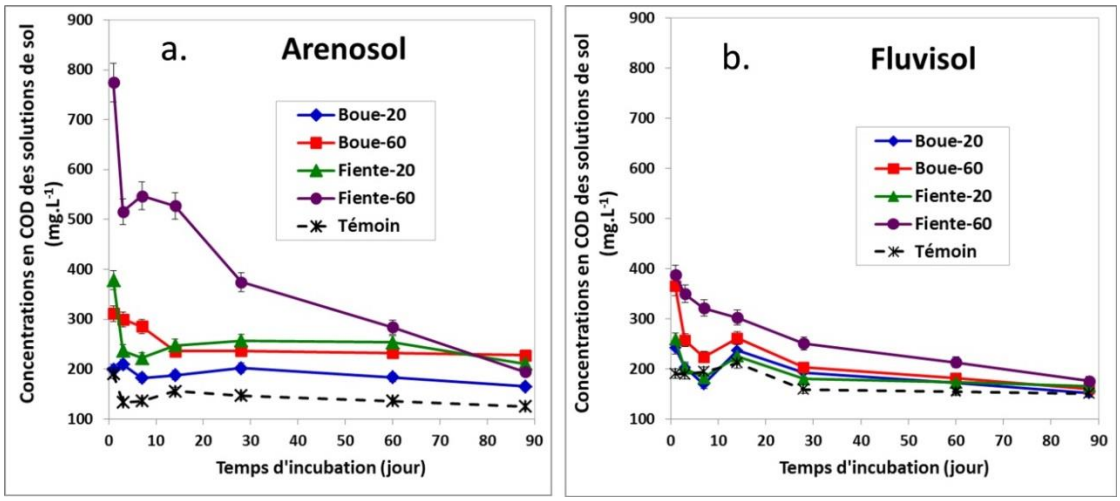



Figure 5. 7 : Évolutions des concentrations en COD des solutions des mélanges sols-PRO incubés au cours du temps (a et b respectivement pour l'Arénosol et le Fluvisol). Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des trois répétitions.

Toutes les doses d'application de PRO ont augmenté les concentrations du COD dans les solutions de sols. En outre, pour tous les traitements PRO dans les deux sols, les plus grandes quantités de COD sont libérées au cours des premiers jours de minéralisation. Pour les deux sols, les concentrations en COD des solutions des mélanges sols-PRO diminuent et tendent à rejoindre celle du témoin au dernier jour d'incubation. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Usman et *al.* (2004a), qui ont observé des concentrations élevées de COD dans les sols amendés avec trois doses (15, 45, et 90 $T.ha^{-1}$) de boues de STEP. Toutefois, ces concentrations du COD ont diminué au cours de l'incubation. Cette diminution peut s'expliquer par la décomposition de la matière organique dissoute (MOD) par les micro-organismes (Moreno et *al.*, 1999). La fiente de volaille à la dose de 60 $T.ha^{-1}$ a engendré les plus fortes concentrations en COD. Mais ces concentrations décroissent rapidement en fonction du temps. Cette tendance est similaire aux observations de Martín-Olmedo and Rees (1999), qui ont obtenu lors de l'incubation d'un sol sableux amendé par la fiente de volaille, une décroissance rapide de la concentration en COD pendant les 5 premiers jours, puis une stabilisation de cette dernière au cours de la période suivante de l'incubation. Ces auteurs expliquent ces observations par la forte teneur en COD des fientes de volailles (24 % du C organique total), et qui se libère dans les premiers jours de l'incubation. Par ailleurs, Wang et *al.* (2013) ont rapporté que les acides humiques et d'autres composés à petits poids moléculaires décroissent rapidement lors du compostage des fientes de volailles.

## 5.4.2- Disponibilité des ETM dans les sols

### 5.4.2.1- Impacts de l'application des produits résiduaires organiques et de la durée d'incubation sur les flux de disponibilité des ETM mesurés par la DGT dans les sols

La figure 5.8 montre les variations des flux nets d'ETM disponibles mesurés par la technique de DGT (Flux ETM-DGT) dans les mélanges sols-PRO incubés pendant 88 jours.

Pour tous les ETM, les flux ETM-DGT sont significativement ($p<0,0001$) plus élevés dans l'Arénosol (sableux) que dans le Fluvisol (sablo-argilo-limoneux) (Fig. 5.8). Ainsi, les propriétés physico-chimiques des deux sols influencent fortement la disponibilité des ETM. Ces résultats confirment ceux obtenus par Veeresh et *al.* (2003) qui ont observé une forte disponibilité des ETM mesurés par la méthode extractive Mehlich III dans un sol limono-sableux (oxisol), et faible dans un sol argileux (vertisol) après 90 jours d'incubation de mélanges sols-boues. Les faibles Flux ETM-DGT obtenus dans le Fluvisol s'expliquent par la complexation d'une partie des ETM libérés lors de la minéralisation par les ligands inorganiques (carbonates et argile) et organiques contenus dans le Fluvisol. Or les mesures DGT ne tiennent pas compte des formes complexées par les colloïdes du sol (Ruello et *al.*, 2008 ; Zhang et *al.*, 2001). Dans la littérature, de nombreux auteurs ont observé des cas de précipitation des ETM par les carbonates dans des sols calcaires (Morera et *al.*, 2002 ; Usman et *al.*, 2004a). McBride et *al.* (2000) ont observé de forte rétention des ETM par les carbonates et la MO dans un sol calcaire amendé par des boues de STEP.

Une forte adsorption des ETM par la montmorillonite, argile présente dans le Fluvisol, a été rapportée par Usman et *al.* (2004b). Par ailleurs, de nombreux auteurs ont rapporté que le Cu forme facilement des complexes avec la MO, des oxydes de Fe, Mn et Al, ou est facilement adsorbé par les carbonates. Ainsi, sa disponibilité dans les sols est fortement contrôlée par la nature et l'abondance de ces composants du sol et le pH (Bolan et *al.*, 2003 ; Bradl, 2004 ; Zhang et *al.*, 2001). Wu et *al.* (1999) ont rapporté une adsorption préférentielle

de Cu sur la matière organique associée aux minéraux argileux du sol. L'adsorption du Cd varie selon les types de sols, et dépend fortement de certaines propriétés des sols tels que le pH, la CEC et les teneurs en MO, carbonates et argile (Ghasemi-Fasaei and Jarrah, 2013 ; Mourid, 2014). Rachou et *al*. (2007) ont observé des flux Cd-DGT décroissants en fonction de la teneur en MO de divers sols, et ont conclu que la MO affecte fortement la complexation du Cd labile et diminue significativement son taux de réapprovisionnement à partir des phases solides à la solution du sol. Kuo et al. (1985) ont montré que l'adsorption du Cd est plus grande dans les sols à texture fine (argileuse) avec une CEC élevée par rapport aux sols à texture grossière (sableuse) avec une faible CEC. Ainsi, il convient de retenir que les différences de comportement des ETM dans les deux sols étudiés sont liées à leurs capacités très différentes de sorption, de précipitation et de complexation.

Dans les sols, les flux nets du Zn-DGT (Fig. 5.8 a et b), Cu-DGT (Fig. 5.8 c et d) et Cd-DGT (Fig. 5.8 e et f) dans les mélanges sols-PRO incubés sont significativement ($p<0,05$) supérieurs à ceux enregistrés pour les sols témoins. Pour ces mêmes éléments, les plus forts flux ont été induits par le traitement Boue-60. En outre, pour ces mêmes ETM dans les deux sols, les flux disponibles croissent globalement pour atteindre un flux maximum au $14^{e}$ ou $28^{e}$ jour d'incubation, puis sont globalement constants jusqu'à la fin de l'incubation. Toutefois, pour le traitement Boue-60 dans l'Arénosol pour Zn et Cd les flux augmentent régulièrement au cours de l'incubation. Ces résultats confirment ceux rapportés par de nombreux auteurs, qui ont observé une forte disponibilité du Zn, Cu et Cd mesurés par la technique de DGT ou la méthode d'extraction chimique dans divers sols amendés par de fortes doses de boues de STEP (Ahumada et *al.*, 2011 ; Antoniadis and Alloway, 2002b ; Usman et *al.*, 2004a). En effet, une croissance des flux de Zn-DGT en fonction des doses d'application de PRO, a été rapportée par Zhang et *al.* (1998) et Ahumada et *al.* (2011). Dans un sol sableux mélangé à différentes doses de boues, Chander et *al.* (1995) ont observé des concentrations élevées en Cu échangeable, et qui sont croissantes en fonction de la dose d'application de boues et du temps d'incubation. Dans un sol calcaire amendé par trois doses de boues (15, 45, 90 $T.ha^{-1}$), Usman et *al.* (2004a) ont observé des concentrations en Zn, Cu et Cd échangeables significativement élevées et croissantes en fonction de la dose d'application de boues comparativement au témoin, mais les concentrations en Cu échangeable décroissent avec le temps d'incubation.

Pour tous les traitements dans les deux sols étudiés, les flux Zn-DGT et Cd-DGT montrent des évolutions similaires. De nombreux auteurs ont rapporté que dans les sols contaminés ou non, il existe des interactions comprenant des mécanismes de synergisme (Mohammad and Moheman, 2010 ; Nan et *al.*, 2002) ou d'antagonisme (Hart et *al.*, 2002 ; McKenna et *al.*, 1993 ; Podar and Ramsey, 2005) entre le Zn et le Cd, en raison de leurs comportements géochimiques similaires.

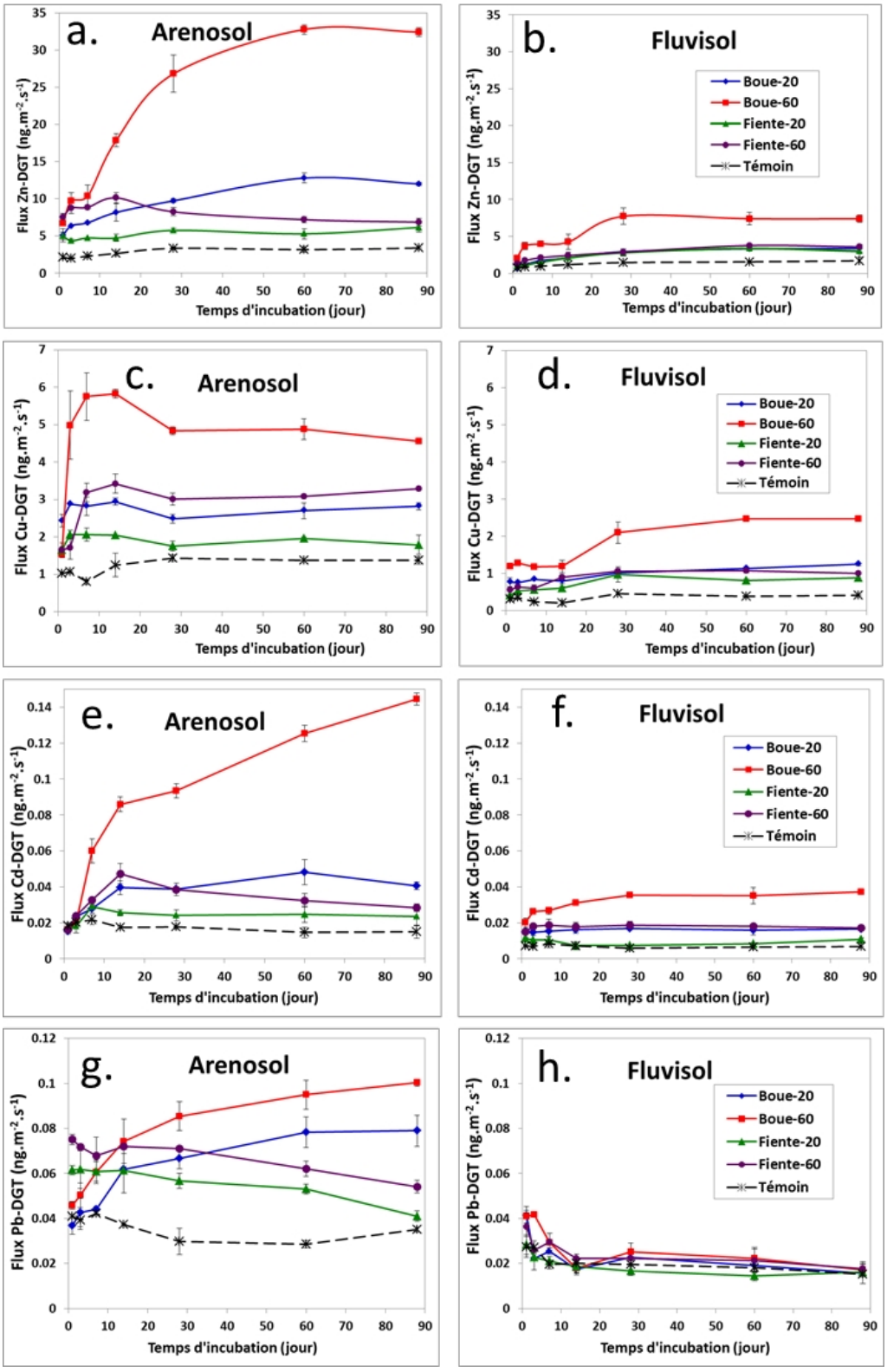



Figure 5. 8 : Évolutions des flux de Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) disponibles mesurés par la DGT dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (courbes de gauche) et Fluvisol (courbes de droite). Moyenne ± écart-type des trois répétitions.

Concernant le Pb, les flux nets de Pb-DGT dans les mélanges Arénosol-PRO incubés sont significativement ($p<0,05$) supérieurs à ceux mesurés dans l'Arénosol témoin (Fig. 5.8 g), tandis que dans le Fluvisol, il n'y pas de différence significative ($p>0,05$) entre les traitements (à l'exception du traitement Boue-60 au 3$^{e}$ jour d'incubation) (Fig. 5.8 h). Dans l'Arénosol, les flux Pb-DGT croissent au cours du temps pour les traitements « boues » (Boue-60 et Boue-20), tandis qu'ils décroissent au cours du temps pour les traitements « fientes » (Fiente-60 et Fiente-20). L'augmentation des flux Pb-DGT dans les mélanges Arénosol-boues au cours du temps, est due probablement à un relargage continu de Pb labile au cours de la minéralisation des boues. En effet, la fraction du Pb lié à la MO représente 49 % du Pb total (61,7 ± 3,8 mg.kg$^{-1}$ MS) contenu dans la boue, et la texture sableuse de l'Arénosol (faibles teneurs en argile, MO et carbonates) limite les mécanismes de rétention (adsorption, complexation et précipitation) du Pb labile. La diminution des flux Pb-DGT dans les mélanges Arénosol-fientes au cours du temps, pourrait s'expliquer par l'importance des fractions (échangeable et adsorbable) facilement disponible du Pb (représentant 42 % du Pb total) dans la fiente, et qui se sont rapidement libérées dans les mélanges Arénosol-fientes au début de l'incubation. Dans le Fluvisol, pour tous les traitements, les flux Pb-DGT décroissent pendant les 14 premiers jours d'incubation, et restent quasi constants pendant la période suivante d'incubation et sont surtout peu différents des flux mesurés pour le Fluvisol témoin. Les tendances décroissantes des flux Pb-DGT dans le Fluvisol sont conformes aux observations faites par Clemente et *al.* (2006) au cours de l'incubation d'un sol calcaire mélangé à divers PRO. Cette décroissance du flux de Pb disponible au cours de l'incubation, est probablement due à l'adsorption du Pb sur les sites d'échanges, ou à sa complexation par les oxyhydroxydes, ou à sa précipitation par les phosphates (Walker et *al.*, 2003) ; d'autant plus que les phosphates sont abondants dans les PRO étudiés (16,8 et 17,3 g.kg$^{-1}$ respectivement pour la boue et la fiente) et le Fluvisol (660 mg.kg$^{-1}$). En effet, de Santiago-Martín et *al.* (2013) ont observé dans un Fluvisol, une diminution de la disponibilité de Pb au cours du temps, en raison de son adsorption par les carbonates, la matière organique et l'argile. La disponibilité du Pb dans le sol est fortement contrôlée par les mécanismes de sorption et de désorption, qui sont en outre régis par les propriétés chimiques (pH, conductivité électrique, teneur en carbone organique et CEC) et physiques (taux de sable, limon et argile) du sol (Dutta et al., 2011).

Les teneurs relativement élevées en ligands inorganiques (24,8 % de carbonates, 24,9 % d'argile et 660 mg.kg$^{-1}$ pour les phosphates) et en MO (2,1 %) du Fluvisol constituent donc les principaux facteurs de réduction de la disponibilité des ETM dans ce sol comparativement à l'Arénosol. La sorption du Pb et du Cu est fortement corrélée avec la teneur en MOS, tandis que la rétention du Zn et du Cd semble fortement dépendre de minéraux argileux (Covelo et *al*., 2007). De même, le Pb et le Cu ont une forte affinité de complexation avec la MOD que le Zn et le Cd (Abate and Masini, 2002 ; Chang Chien et *al.*, 2006).

Dans les deux sols et pour tous les traitements, du point de vue quantitatif, le Zn présente la plus forte disponibilité, suivis de Cu, Pb et Cd. Cet ordre de disponibilité confirme les conclusions issues des résultats d'extraction séquentielle faite sur les sols et PRO étudiés (Chapitre 4). Ces résultats corroborent ceux observés par bon nombre d'auteurs suite à l'application de boues de STEP (Ahumada et *al*., 2004 ; Doelsch et *al.*, 2006) et de fientes de volailles (Han et *al.*, 2000) à divers sols. Ainsi, le Zn a été souvent rapporté comme l'ETM le plus disponible et qui présente un risque élevé de contamination dans les agrosystèmes (Alloway and Jackson, 1991 ; He et *al.*, 2005). De même, il a été démontré que Zn est l'ETM

le plus disponible et mobile dans les boues de STEP (Doelsch et *al.*, 2006 ; Kunito et *al.*, 2001), et a été identifié comme le principal contributeur d'écotoxicité (Fjallborg et *al.*, 2005). Par ailleurs, Han et *al.* (2000) ont rapporté que Zn est le plus disponible et mobile dans un profil de sol amendé par les fientes de volailles.

#### 5.4.2.2- Influence des paramètres physico-chimiques des mélanges sols-PRO incubés sur les flux de disponibilité des ETM : Corrélations multiples entre les flux de disponibilité des ETM et le flux net de C-$CO_2$ émis, la concentration en COD et le pH

Les résultats de régressions linéaires multiples décrivant les flux nets ETM-DGT en fonction du flux net de C-$CO_2$ émis, de la concentration en COD et du pH des mélanges Arénosol-PRO et Fluvisol-PRO incubés sont respectivement indiqués dans les Tableaux 5.1 et 5.2. Il convient de souligner que les régressions non significatives ne sont pas prises en compte.

Dans l'Arénosol, pour tous traitements confondus et pour tous les ETM, 56 à 65 % des variations de flux nets d'ETM-DGT sont expliquées par le pH et la concentration en COD des mélanges Arénosol-PRO incubés (Tableau 5.1). Ceci indique que *dans l'Arénosol, la disponibilité des ETM dépend du pH et du COD*. Toutefois, pour l'ensemble des traitements confondus, les flux nets d'ETM-DGT montrent de significatives corrélations avec le pH seul tandis qu'aucune corrélation significative n'est observée avec le COD seul. Ainsi, le pH est le facteur principal qui contrôle la disponibilité des ETM dans l'Arénosol. Narwal and Singh (1998) ont constaté que dans un sol amendé par divers PRO (fumiers de bovins et lisier de porc), la disponibilité des ETM est liée principalement à la variation du pH du sol causé par la minéralisation des différents PRO. De même, dans des sols amendés par de boues, de nombreux auteurs ont signalé une augmentation de la disponibilité des ETM corrélée à une diminution du pH (Adams and Sanders, 1984 ; Singh and Agrawal, 2008 ; Usman et *al.*, 2004a). Dans les sols, de nombreux auteurs ont rapporté une complexation des ETM par la MOD formant des complexes organométalliques (Silveira et *al.*, 2003 ; Weng et *al.*, 2002), mais qui peuvent se décomposer et augmenter ainsi la disponibilité des ETM dans ces sols (He et *al.*, 2005 ; Kalbitz et *al.*, 2003). La décomposition des acides carboxyliques (Amir et *al.*, 2003) ou complexes MOD-ETM issus de la minéralisation des PRO libère des protons, et influence par conséquent le pH et la disponibilité des ETM. Par ailleurs, Wong et *al.* (2007) ont rapporté que la MOD issue des boues réduit significativement la sorption des ETM dans les sols de pH variant de 5 à 8, et augmente ainsi leur disponibilité.

Pour les traitements « Boues » dans l'Arénosol, les flux nets d'ETM-DGT sont expliqués par le pH et le COD ; mais particulièrement pour le flux Cu-DGT, le flux net du C-$CO_2$ émis est déterminant pour l'amélioration significative du $R^2$ du modèle de régression multiple. Dans un sol sableux amendé par des boues de STEP, Speir et *al.* (2003) ont montré que le pH est le principal facteur déterminant de la disponibilité et la solubilité des ETM. Par ailleurs, dans deux sols (sablo-limoneux et argilo-sableux) mélangés à deux doses croissantes de boues de STEP (10 et 50 $T.ha^{-1}$), Antoniadis and Alloway (2002b) ont constaté que l'apport du COD augmente significativement la disponibilité des ETM dans ces sols. L'influence significative du flux net de C-$CO_2$ émis sur le flux Cu-DGT serait due à la proportion relativement élevée de la fraction du Cu liée à la MO (28 %) dans les boues. Par ailleurs, pour les différents traitements « Boues » (Boue-20 et Boue-60) dans l'Arénosol, les résultats d'analyse de régression simple révèlent que les flux nets Zn-DGT, Cd-DGT et Pb-DGT sont significativement, négativement et linéairement (Pearson) ou non linéairement (Spearman) corrélés avec les flux nets de C-$CO_2$ émis (Figure 5.9) et le pH (Figure 5.10). Autrement dit,

les flux nets des ETM disponibles décroissent en fonction des flux nets de C-$CO_2$ émis et du pH. Ceci indique que la disponibilité de ces ETM dépend fortement de la minéralisation des boues, qui est accompagnée d'une acidification de l'Arénosol. En effet, les proportions des fractions liées à la MO sont non négligeables pour le Cd et le Zn (respectivement 13 et 17 %), et importantes pour le Pb (49 %) dans les boues. Hanay et *al.* (2008) ont rapporté que les ETM liés à la MO dans les boues de STEP sont significativement disponibles lors de la minéralisation de ces PRO dans le sol. Par contre, il existe une incertitude concernant le degré de disponibilité et de mobilité de la fraction organique des ETM dans les boues appliquées au sol (Fadiran et *al.*, 2014). En effet, certains auteurs ont rapporté que les ETM liés à la MO particulaire sont stables dans les sols et sont donc faiblement ou non disponibles (Bolan et *al.*, 2003 ; Sebastia et *al.*, 2008).

Pour les traitements « Fientes » dans l'Arénosol, les flux nets d'ETM-DGT sont principalement expliqués par la concentration en COD et le pH pour le flux net de Zn-DGT, et par le COD et flux net de C-$CO_2$ émis pour les flux nets de Cu-DGT et Cd-DGT. Peu d'auteurs se sont intéressés au rôle du COD dans la disponibilité des ETM dans les sols amendés par les fumiers d'élevages (bovins, volailles, caprins…). Néanmoins, il a été démontré que la disponibilité des ETM peut être fortement facilitée dans les sols recevant le COD issu des fumiers d'élevage en raison de la réduction de la sorption de ces ETM (Bolan et *al.*, 2003). Dans un sol limono-sableux amendé par des fumiers de bovins, l'analyse de régression linéaire multiple a montré de corrélations positives entre les concentrations en ETM disponibles et COD (del Castilho et *al.*, 1993).

En outre, pour les traitements Fiente-20 et Fiente-60, les résultats d'analyse de régression simple (Spearman) montrent que les flux nets de Pb-DGT augmentent significativement ($p<0,05$) avec les flux nets de C-$CO_2$ dans l'Arénosol (Figure 5.9 g). Autrement dit, les forts flux nets de C-$CO_2$ obtenus au début de la minéralisation des fientes, sont accompagnés de forts flux nets de Pb-DGT, qui décroissent au cours de la minéralisation.

Dans le Fluvisol, pour tous traitements confondus et pour tous les ETM, 44 à 57 % des variations de flux nets d'ETM-DGT sont expliquées par le pH et les flux nets de C-$CO_2$ émis par les mélanges Fluvisol-PRO incubés (Tableau 5.2). Ceci indique que *dans le Fluvisol (sablo-argilo-limoneux et modérément calcaire), la disponibilité des ETM est globalement contrôlée par le pH et la minéralisation du carbone organique.*

Pour les traitements « Boues » dans le Fluvisol, seuls les flux nets Zn-DGT et Pb-DGT montrent de significatives corrélations linéaires multiples avec le pH, le flux net C-$CO_2$ émis et le COD. Toutefois, les résultats d'analyse de régression simple faite pour chaque traitement de boues (Boue-20 et Boue-60) ont montré que les flux Zn-DGT et Cd-DGT décroissent linéairement avec le pH (Figure 5.10 b et d respectivement), et non linéairement avec le flux net C-$CO_2$ émis (Figure 5.9 b et f respectivement). Ce résultat corrobore celui obtenu par Antoniadis et *al.* (2008), qui ont observé une forte influence du pH sur la disponibilité des ETM dans un sol sablo-argileux amendé par trois différentes doses (5, 10 et 50 $T.ha^{-1}$) de boues de STEP. Usman et *al.* (2004b) ont rapporté que la réduction de la disponibilité des ETM par les minéraux argileux, améliore l'activité microbienne et la minéralisation du carbone organique dans un sol amendé par des boues de STEP. Clemente et *al.* (2006) ont observé une augmentation de la disponibilité des ETM en fonction d'une diminution du pH au cours de la minéralisation des boues appliquées à un sol calcaire.

Tableau 5. 1 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la disponibilité des ETM dans l'Arénosol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression.

| ARENOSOL | Flux net ETM | Flux net C-$CO_2$ | COD | pH | Constante (origine) | $R^2$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tous les Traitements** | Flux Zn-DGT = | - | - | -5.15 ± 1.00 | 46.6 ± 7.39 | 0.45*** | 35 |
| | Flux Zn-DGT = | - | 0.023 ± 0.007 | -6.53 ± 0.96 | 50.6 ± 6.55 | **0.60*** ** | 35 |
| | Flux Zn-DGT = | 0.04 ± 0.01 | - | -6.85 ± 1.07 | 56.8 ± 7.53 | 0.56*** | 35 |
| | Flux Zn-DGT = | 0.02 ± 0.017 | 0.017 ± 0.009 | -6.92 ± 1.04 | 54.1 ± 7.43 | 0.60*** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | - | - | -0.88 ± 0.18 | 9.1 ± 1.38 | 0.41*** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | - | 0.004 ± 0.001 | -1.14 ± 0.18 | 9.8 ± 1.21 | **0.56*** ** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | 0.007 ± 0.002 | - | -1.22 ± 0.19 | 11.2 ± 1.36 | 0.56*** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | 0.004 ± 0.003 | 0.003 ± 0.002 | -1.23 ± 0.19 | 10.7 ± 1.36 | 0.59*** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | - | - | -0.02 ± 0.004 | 0.21 ± 0.03 | 0.56*** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | - | 0.00007 ± 0.00002 | -0.03 ± 0.003 | 0.22 ± 0.02 | **0.65*** ** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | 0.00009 ± 0.00005 | - | -0.03 ± 0.004 | 0.23 ± 0.03 | 0.61*** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | 0.000004 ± 0.00006 | 0.00007 ± 0.00003 | -0.03 ± 0.004 | 0.22 ± 0.03 | 0.65*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | - | - | -0.008 ± 0.003 | 0.12 ± 0.02 | 0.20*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.0001 ± 0.00004 | - | -0.01 ± 0.003 | 0.15 ± 0.02 | 0.36*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | - | 0.00009 ± 0.00001 | -0.014 ± 0.002 | 0.13 ± 0.015 | **0.63*** ** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | -0.00002 ± 0.00004 | 0.0001 ± 0.00002 | -0.013 ± 0.002 | 0.13 ± 0.02 | 0.63*** | 35 |
| **Traitements Boues** | Flux Zn-DGT = | - | - | -5.35 ± 1.97 | 49.3 ± 13.13 | 0.38* | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | - | 0.057 ± 0.050 | -6.06 ± 2.04 | 41.0 ± 14.80 | **0.45*** | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.11 ± 0.036 | 0.180 ± 0.070 | - | -19.0 ± 14.20 | **0.48*** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | - | - | -0.69 ± 0.30 | 8.2 ± 2.02 | 0.30* | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | - | 0.018 ± 0.006 | -0.92 ± 0.24 | 5.6 ± 1.75 | **0.63** ** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | -0.020 ± 0.003 | 0.041 ± 0.006 | - | -4.2 ± 1.20 | **0.82*** ** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | -0.021 ± 0.006 | 0.042 ± 0.008 | 0.08 ± 0.35 | -4.9 ± 3.40 | **0.83*** ** | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | - | - | -0.03 ± 0.007 | 0.23 ± 0.05 | 0.52** | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | - | 0.0002 ± 0.0002 | -0.03 ± 0.008 | 0.20 ± 0.06 | **0.58** ** | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | -0.0005 ± 0.0001 | 0.0008 ± 0.0003 | - | -0.09 ± 0.05 | 0.58* | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | -0.0003 ± 0.0003 | 0.0006 ± 0.0004 | -0.02 ± 0.015 | 0.06 ± 0.15 | 0.62* | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | - | - | -0.01 ± 0.003 | 0.16 ± 0.02 | **0.56** ** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | | 0.00004 ± 0.00009 | -0.01 ± 0.004 | 0.15 ± 0.03 | 0.56* | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | -0.0001 ± 0.00005 | - | - | 0.07 ± 0.006 | 0.33* | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.000001 ± 0.00007 | - | -0.01 ± 0.006 | 0.16 ± 0.034 | 0.56* | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | -0.00009 ± 0.0001 | 0.0001 ± 0.0002 | -0.010 ± 0.007 | 0.10 ± 0.08 | 0.58* | 14 |
| **Traitements Fientes** | Flux Zn-DGT = | - | 0.007 ± 0.002 | - | 4.2 ± 0.91 | 0.43* | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | - | 0.012 ± 0.002 | -2.46 ± 0.79 | 21.8 ± 5.68 | **0.70*** ** | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.027 ± 0.006 | 0.020 ± 0.003 | - | 1.6 ± 0.86 | 0.78*** | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.021 ± 0.010 | 0.019 ± 0.004 | -0.81 ± 1.04 | 7.9 ± 8.25 | 0.79*** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | -0.011 ± 0.004 | 0.006 ± 0.002 | - | 1.17 ± 0.51 | **0.46*** | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | - | 0.00003 ± 0.00001 | -0.02 ± 0.005 | 0.13 ± 0.04 | 0.46* | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | -0.0002 ± 0.00003 | 0.00009 ± 0.00002 | - | 0.009 ± 0.005 | **0.71*** ** | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | -0.0002 ± 0.00005 | 0.00009 ± 0.00002 | -0.002 ± 0.005 | 0.02 ± 0.045 | 0.72** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | - | 0.00004 ± 0.00001 | - | 0.05 ± 0.004 | **0.61*** ** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | | 0.00004 ± 0.00001 | -0.0005 ± 0.004 | 0.05 ± 0.03 | 0.61** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | -0.00001 ± 0.00004 | 0.00005 ± 0.00002 | - | 0.05 ± 0.006 | 0.61** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00007 ± 0.00002 | - | - | 0.06 ± 0.002 | 0.48** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | -0.00001 ± 0.00007 | 0.00005 ± 0.00003 | 0.0007 ± 0.007 | 0.04 ± 0.06 | 0.61* | 14 |
| **Témoins** | Flux Zn-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |
| | Flux Cu-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |
| | Flux Cd-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |
| | Flux Pb-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |

Seuil de signification : * = $p < 0.05$ ; ** = $p < 0.01$ ; *** = $p < 0.001$

Tableau 5. 2 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la disponibilité des ETM dans le Fluvisol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression.

| FLUVISOL | Flux net ETM | Flux net C-$CO_2$ | COD | pH | Constante (origine) | $R^2$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tous les Traitements** | Flux Zn-DGT = | - | - | -2.37 ± 0.44 | 20.6 ± 3.37 | 0.46*** | 35 |
| | Flux Zn-DGT = | - | 0.003 ± 0.004 | -2.52 ± 0.49 | 21.0 ± 3.45 | 0.47*** | 35 |
| | Flux Zn-DGT = | 0.005 ± 0.003 | - | -2.96 ± 0.53 | 24.7 ± 3.93 | **0.52*** ** | 35 |
| | Flux Zn-DGT = | 0.01 ± 0.005 | -0.01 ± 0.007 | -3.14 ± 0.54 | 28.0 ± 4.48 | 0.55*** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | - | - | -0.60 ± 0.15 | 5.4± 1.13 | 0.33*** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | - | 0.001 ± 0.001 | -0.67 ± 0.16 | 5.6 ± 1.15 | 0.35*** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | 0.002 ± 0.0009 | - | -0.86 ± 0.17 | 7.2 ± 1.26 | **0.44*** ** | 35 |
| | Flux Cu-DGT = | 0.005 ± 0.002 | -0.004 ± 0.002 | -0.94 ± 0.17 | 8.6 ± 1.41 | **0.50*** ** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | - | - | -0.008 ± 0.002 | 0.08 ± 0.02 | 0.25** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | - | 0.00007 ± 0.00002 | -0.01 ± 0.002 | 0.09 ± 0.02 | 0.44*** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | 0.00006 ± 0.00001 | - | -0.01 ± 0.003 | 0.12 ± 0.02 | **0.51*** ** | 35 |
| | Flux Cd-DGT = | 0.00005 ± 0.00002 | 0.000004 ± 0.00003 | -0.01 ± 0.003 | 0.12 ± 0.02 | 0.51*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | - | 0.00008 ± 0.00001 | - | 0.007 ± 0.003 | 0.42*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00005 ± 0.000009 | - | - | 0.02 ± 0.001 | 0.56*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00005 ± 0.00001 | - | 0.002 ± 0.002 | 0.005 ± 0.015 | **0.57*** ** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00005 ± 0.00002 | 0.000003 ± 0.00003 | - | 0.02 ± 0.005 | 0.56*** | 35 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00004 ± 0.00002 | 0.00001 ± 0.00002 | 0.002 ± 0.002 | 0.001 ± 0.02 | 0.57*** | 35 |
| **Traitements Boues** | Flux Zn-DGT = | - | - | -2.31 ± 0.83 | 20.5 ± 6.10 | 0.39* | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | 0.03 ± 0.015 | -0.03 ± 0.02 | -4.18 ± 1.41 | 38.4 ± 11.81 | **0.53*** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | - | - | 0.01 ± 0.003 | -0.06 ± 0.02 | **0.56** ** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00007 ± 0.00002 | - | - | 0.02 ± 0.002 | **0.63*** ** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | - | 0.00006 ± 0.00003 | 0.008 ± 0.003 | -0.05 ± 0.02 | 0.65** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00005 ± 0.00002 | - | 0.005 ± 0.004 | -0.01 ± 0.03 | **0.67** ** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00004 ± 0.00005 | 0.00001 ± 0.00007 | 0.005 ± 0.005 | -0.02 ± 0.04 | 0.67** | 14 |
| **Traitements Fientes** | Flux Zn-DGT = | -0.005 ± 0.002 | - | - | 2.8 ± 0.26 | 0.36* | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | - | - | -1.61 ± 0.49 | 14.9 ± 3.81 | **0.48** ** | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | - | -0.003 ± 0.003 | -1.40 ± 0.56 | 13.8 ± 4.07 | **0.51*** | 14 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.002 ± 0.002 | - | -1.24 ± 0.72 | 12.1 ± 5.46 | 0.50* | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | - | - | -0.37 ± 0.12 | 3.6 ± 0.92 | 0.45** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | - | -0.0002 ± 0.0008 | -0.35 ± 0.14 | 3.6 ± 1.01 | **0.46*** | 14 |
| | Flux Cu-DGT = | -0.0001 ± 0.0006 | - | -0.35 ± 0.18 | 3.5 ± 1.35 | 0.45* | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | - | 0.00005 ± 0.00002 | -0.004 ± 0.003 | 0.04 ± 0.02 | 0.42* | 14 |
| | Flux Cd-DGT = | -0.00003 ± 0.00002 | 0.00008 ± 0.00002 | - | -0.002 ± 0.005 | **0.49*** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | - | 0.00007 ± 0.00001 | - | 0.005 ± 0.003 | 0.76*** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | | 0.00005 ± 0.000007 | 0.007 ± 0.001 | -0.05 ± 0.009 | **0.94*** ** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00005 ± 0.000007 | - | - | 0.02 ± 0.001 | 0.78*** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.00003 ± 0.00001 | - | 0.005 ± 0.003 | -0.02 ± 0.02 | 0.82*** | 14 |
| | Flux Pb-DGT = | -0.000005 ± 0.00001 | 0.00006 ± 0.00001 | 0.008 ± 0.002 | -0.05 ± 0.02 | 0.94*** | 14 |
| **Témoins** | Flux Zn-DGT = | - | -0.01 ± 0.005 | - | 3.5 ± 0.84 | 0.59* | 7 |
| | Flux Zn-DGT = | - | -0.01 ± 0.003 | -0.87 ± 0.25 | 10.3 ± 2.04 | **0.90*** | 7 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.10 ± 0.02 | -0.004 ± 0.002 | - | 2.8 ± 0.34 | **0.95** ** | 7 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.13 ± 0.02 | - | - | 2.1 ± 0.14 | 0.91*** | 7 |
| | Flux Zn-DGT = | -0.08 ± 0.03 | -0.007 ± 0.003 | -0.27 ± 0.32 | 5.0 ± 2.75 | **0.96*** | 7 |
| | Flux Cu-DGT = | - | -0.004 ± 0.0008 | - | 0.97 ± 0.14 | **0.80** ** | 7 |
| | Flux Cu-DGT = | - | -0.003 ± 0.0008 | 0.04 ± 0.08 | 0.65 ± 0.66 | 0.82* | 7 |
| | Flux Cu-DGT = | 0.01 ± 0.007 | -0.004 ± 0.0009 | - | 1.05 ± 0.13 | **0.89*** | 7 |
| | Flux Cu-DGT = | -0.03 ± 0.01 | -0.006 ± 0.001 | -0.16 ± 0.09 | 2.4 ± 0.81 | **0.94*** | 7 |
| | Flux Cd-DGT = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.002 ± 0.0002 | - | - | 0.01 ± 0.001 | **0.92*** ** | 7 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.002 ± 0.0003 | -0.00002 ± 0.00003 | - | 0.01 ± 0.005 | 0.93*** | 7 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.002 ± 0.0003 | - | 0.00008 ± 0.003 | 0.01 ± 0.02 | 0.92** | 7 |
| | Flux Pb-DGT = | 0.002 ± 0.0005 | -0.00005 ± 0.00005 | -0.003 ± 0.005 | 0.04 ± 0.04 | **0.94*** | 7 |
| Seuil de signification : * = p < 0.05 ; ** = p < 0.01 ; *** = p < 0.001 | | | | | | | |

Pour les traitements « Fientes » dans le Fluvisol, 46, 51 et 94 % des variations respectives des flux nets de Cu-DGT, Zn-DGT et Pb-DGT sont expliquées par le pH et le flux net C-$CO_2$ émis, ou par le pH et la concentration en COD des mélanges Fluvisol-fientes incubés. Ceci indique que dans les mélanges Fluvisol-fientes, la disponibilité de Cu, Zn et Pb dépendent non seulement du pH et de la minéralisation du carbone organique, mais aussi du COD. En outre, les résultats d'analyse de régression simple faite pour chaque traitement de fientes (Fiente-20 et Fiente-60) dans le Fluvisol ont montré que les flux Zn-DGT et Cu-DGT décroissent en fonction du flux net C-$CO_2$ émis (figure 5.9 b et d respectivement) et de la concentration en COD (Figure 5.11 c et a respectivement). Cette diminution de la disponibilité de ces ETM serait due à leur complexation par la MOD issue de la minéralisation des fientes. Dans deux sols (argileux et limono-argileux), Halim et *al.* (2003) ont constaté que la MOD exogène (acide humique) a entraîné une réduction de la disponibilité des ETM (Cu, Zn, Pb) ; cet effet était en fonction de la quantité d'acide humique appliquée.

Dans le Fluvisol « Témoin », 94 à 96 % des variations des flux nets Zn-DGT, Cu-DGT et Pb-DGT sont expliquées par le pH, le COD et la minéralisation du carbone.

Au terme de cette analyse corrélative, il ressort que les modifications du pH et du COD liées à la dynamique des PRO incorporés à ces sols (Arénosol et Fluvisol) influencent fortement la disponibilité des ETM dans ces derniers. Mais, cette influence sur les flux de disponibilité des ETM diffère selon les types de PRO, de sols et de la spécificité des ETM étudiés.

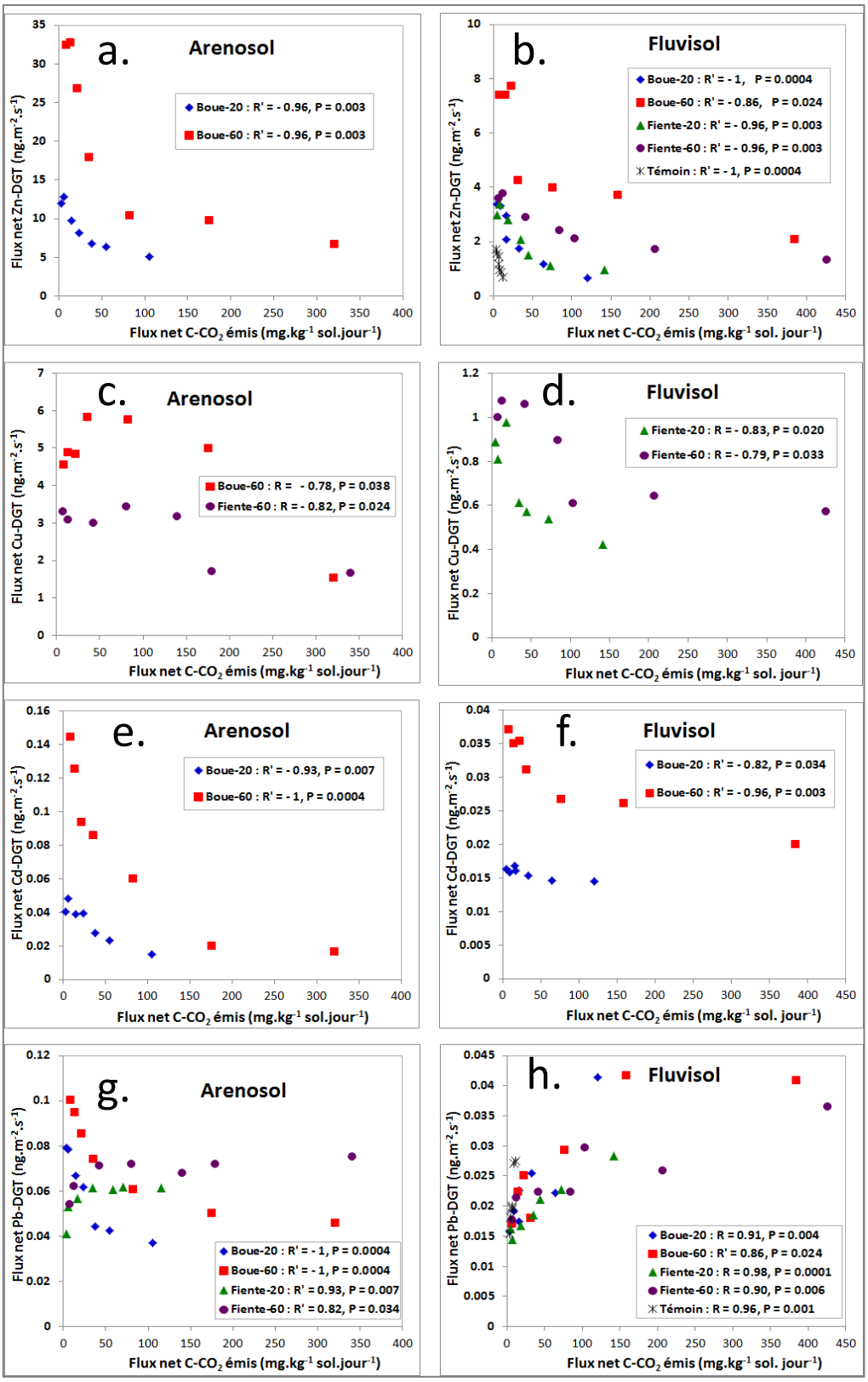



Figure 5. 9 : Correlations significatives entre les flux nets du C-$CO_2$ émis et les flux de disponibilité du Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (graphiques de gauche) et Fluvisol (graphiques de droite). R et R' correspondent respectivement aux coefficients de corrélation linéaire (Pearson) et non linéaire (Spearman).

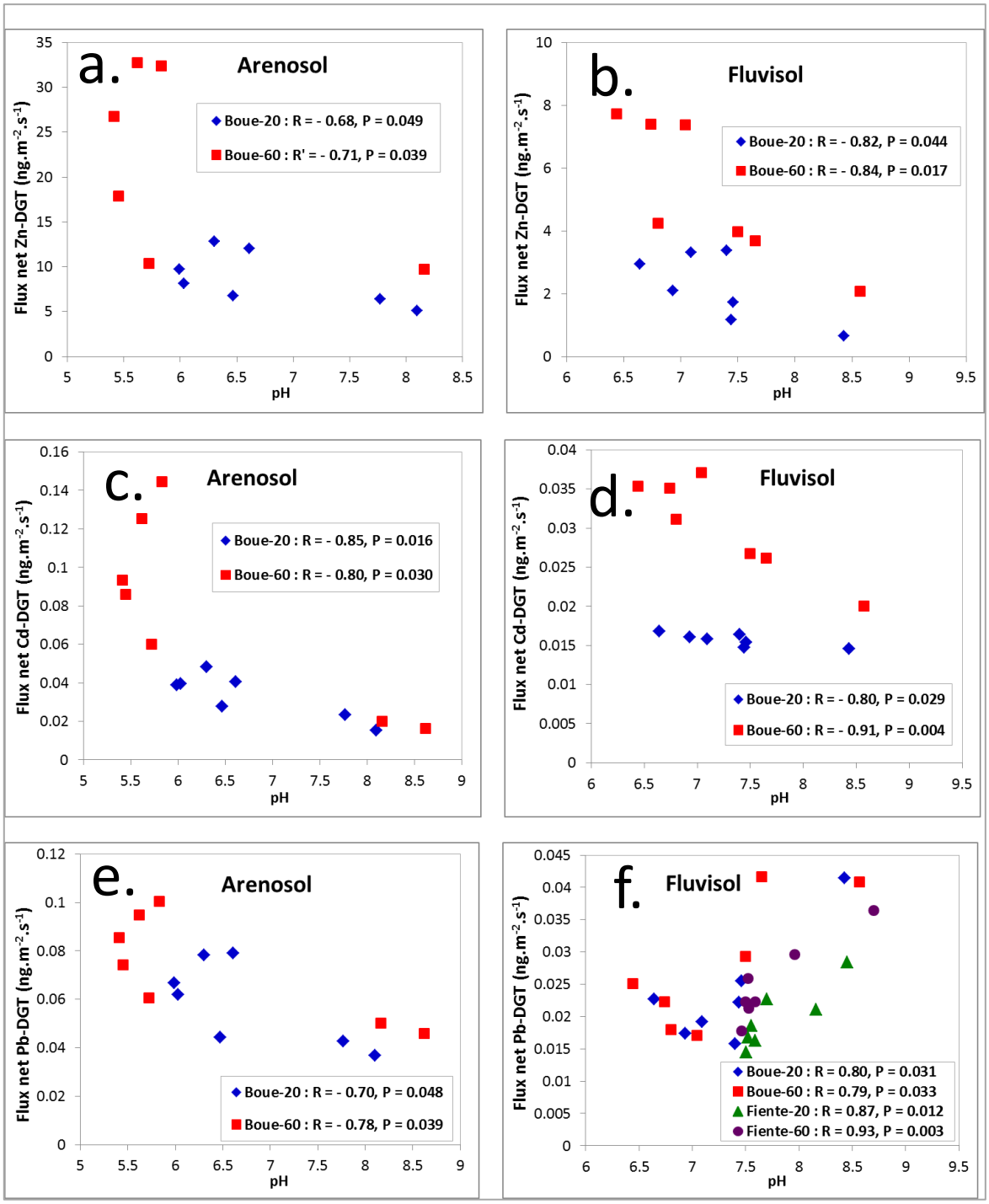



Figure 5. 10 : Correlations significatives entre le pH et les flux de disponibilité du Zn (a et b), Cd (c et d) et Pb (e et f) dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (graphiques de gauche) et Fluvisol (graphiques de droite). R correspond au coefficient de corrélation linéaire (Pearson).

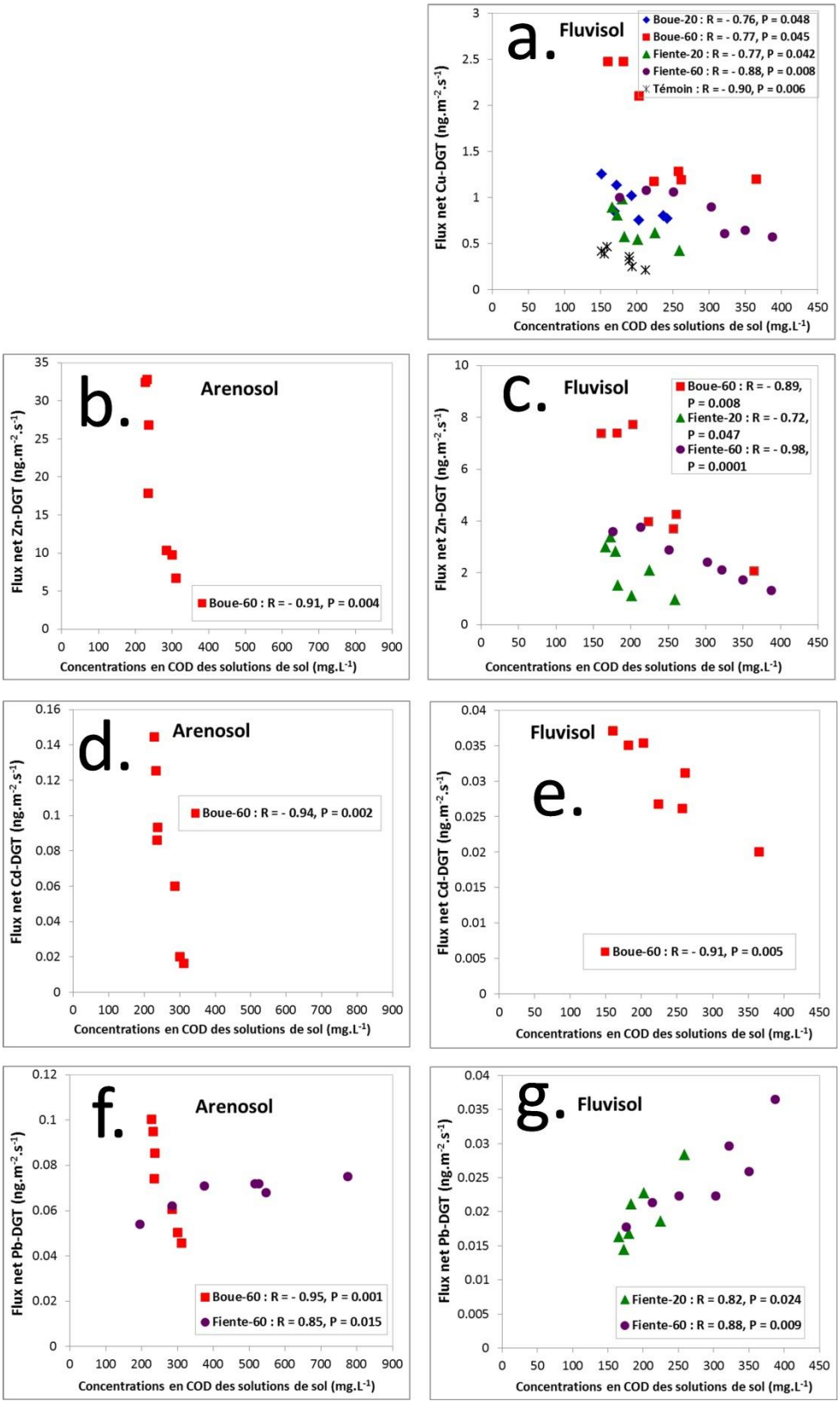



Figure 5. 11 : Correlations significatives entre les concentrations en COD des solutions de sol et les flux de disponibilité du Cu (a : Fluvisol), Zn (b et c), Cd (d et e) et Pb (f et g) dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (graphiques de gauche) et Fluvisol (graphiques de droite). R correspond au coefficient de corrélation linéaire (Pearson).

## 5.4.3- Biodisponibilité des ETM dans les sols

### 5.4.3.1- Impacts des traitements et de la durée d'incubation sur les biomasses des choux

Les probabilités d'analyse statistique (Tableau 5.3) et le boxplot (Figure 5.12) des biomasses sèches des plantes de *B. oleracea* récoltées au terme du RHIZOtest, révèlent que l'Arénosol a induit une production plus importante de biomasses que le Fluvisol, avec une homogénéité des biomasses au sein d'un même sol. C'est-à-dire qu'il n'y a pas eu d'effets « traitements » et « dates d'incubation » sur les biomasses produites sur un même type de sol. Chaignon et *al.* (2003) ont observé également une homogénéité de biomasses de tomate (*Lycopersicon esculentum)* cultivée dans un dispositif de RHIZOtest déployé sur 29 sols calcaires français. Ainsi, les fortes biomasses obtenues sur l'Arénosol seraient dues à ses propriétés physiques (texture typiquement sableuse et par conséquent une forte conductivité hydraulique), qui auraient facilité l'alimentation en eau des plantes dans le dispositif du RHIZOtest où les racines sont séparées du sol par une toile en polyamide (30 µm de maille). En effet, le flux d'eau du sol vers les racines dépend du gradient de potentiel hydrique et de la conductivité hydraulique qui est fonction de la texture du sol (Calvet, 2003).

Tableau 5. 3 : Analyse statistique des données de biomasses sèches de plantes de *B. oleracea* récoltées au terme du RHIZOtest

| | Probabilité (Kruskal-Wallis) | | |
|---|---|---|---|
| Variable/Date d'incubation | Effets sols | Effet Traitements sur Arénosol | Effet Traitements sur Fluvisol |
| Biomasse/J1 | **0.000** | 0.541 | 0.429 |
| Biomasse/J3 | **< 0.0001** | 0.633 | 0.569 |
| Biomasse/J7 | **0.007** | 0.234 | 0.209 |
| Biomasse/J14 | **0.017** | 0.127 | 0.194 |
| Biomasse/J28 | **< 0.0001** | 0.281 | 0.093 |
| Biomasse/J60 | **0.000** | 0.657 | 0.115 |
| Biomasse/J88 | **0.000** | 0.098 | 0.109 |

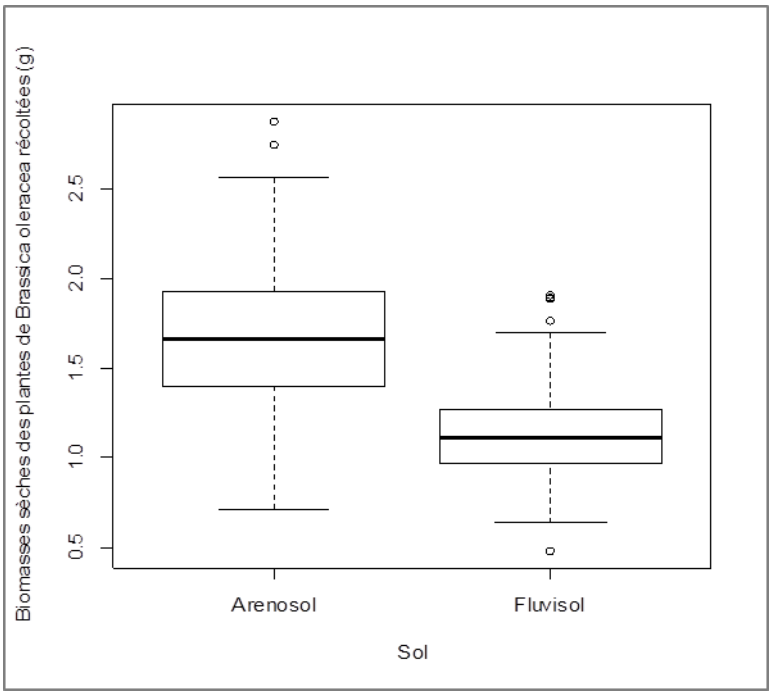



Figure 5. 12 : Boxplot des biomasses sèches des plantes de *B. Oleracea* récoltées au terme du RHIZOtest

### 5.4.3.2- Impacts des traitements et de la durée d'incubation sur la biodisponibilité des ETM dans les sols

La Figure 5.13 montre les variations des flux d'ETM biodisponibles mesurés par la technique du RHIZOtest (Flux ETM-RHIZOtest) dans les mélanges sols-PRO incubés pendant 88 jours.

Pendant les premiers jours d'incubation (1-28 jours), les flux biodisponibles du Zn et Cu obtenus dans l'Arénosol sont significativement différents de ceux observés dans le Fluvisol, tandis qu'aucune différence significative ($p>0,05$) n'est observée entre les sols au cours de la période suivante d'incubation (28-88 jours). Ceci indique que les propriétés physico-chimiques de ces sols influencent peu la biodisponibilité du Zn et du Cu. C'est plutôt la plante (*via* les processus rhizosphériques) qui influence fortement la biodisponibilité de ces ETM dans les sols. De nombreux auteurs l'ont déjà montré dans la littérature (Bravin et *al.*, 2010b ; Chaignon et *al.*, 2009 ; Datta and Young, 2005). Dans les deux sols étudiés, les flux de Zn (Fig. 5.13 a et b) et Cu (Fig. 5.13 c et d) biodisponibles dans les mélanges sols-PRO incubés sont significativement ($p<0.05$) supérieurs aux témoins. Les plus forts flux de Zn et Cu biodisponibles sont mesurés pour le traitement Boue-60, à l'exception du Zn au cours des premiers jours d'incubation (1-28 jours pour l'Arénosol, et 1-3 jours pour le Fluvisol. De nombreux auteurs ont signalé une augmentation de la biodisponibilité du Zn et du Cu dans les sols suite à l'application des boues de STEP (Morera et *al.*, 2002 ; Smith, 2009) et des fientes de volailles (Zhou et *al.*, 2005). Toutefois, pour nos sols, les flux de Cu-RHIZOtest sont relativement faibles (< 6 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) et sont en dessous de la gamme des flux Cu-RHIZOtest (5 à 27 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) obtenus par Bravin et al. (2010b) dans une expérimentation de RHIZOtest utilisant comme plante test le blé dur (*Triticum turgidum durum*), et déployé sur divers sols viticoles (calcaires et non calcaires) contaminés par le Cu. Ces faibles flux Cu-RHIZOtest obtenus dans notre expérimentation justifient l'absence des symptômes de phytotoxicité liée au Cu, tels que la chlorose des feuilles, la réduction de la vigueur des pousses et la

nécrose du système racinaire (Marschner, 2012). De nombreux auteurs ont rapporté que la disponibilité de Cu est généralement beaucoup plus faible et moins sensible aux entrées de cet élément dans le sol *via* le compost ou les boues de STEP par rapport aux ETM les plus mobiles comme le Zn (Planquart et *al.*, 1999 ; Zheljazkov and Warman, 2004).

Pour *Cd et Pb, les flux biodisponibles sont significativement (p<0.05) plus élevés dans le Fluvisol comparativement à l'Arénosol*. Ceci pourrait s'expliquer par l'importance des teneurs totales en Cd et Pb du Fluvisol (0,2 ± 0,0 et 7,2 ± 0,04 $mg.kg^{-1}$ respectivement) comparativement à l'Arénosol (0,08 ± 0,0 et 3,8 ± 0,3 $mg.kg^{-1}$ respectivement) d'une part, et la distribution quasi similaire des formes chimiques de chacun de ces ETM dans les deux sols (les fractions facilement disponibles (échangeables + adsorbables) dans l'Arénosol et le Fluvisol sont respectivement égales à 72 et 58 % pour le Cd, et 22 et 18 % pour le Pb) d'autre part. Sachant que nous avons montré dans le Chapitre 5.4.2.1, une faible disponibilité du Cd et Pb dans le Fluvisol comparativement à l'Arénosol en raison de l'adsorption de ces ETM par les carbonates (24,8 %) et argile (24,9 %) contenus dans le Fluvisol, la forte biodisponibilité de ces ETM observée dans ce sol à l'issue du RHIZOtest serait liée à leur désorption par les processus rhizosphériques. Ainsi, *la biodisponibilité du Cd et Pb dans nos sols est influencée par les propriétés physico-chimiques du sol et les processus rhizosphériques*. Hinsinger et *al.* (2003) ont rapporté que les racines des plantes sécrètent des substances (acides) organiques qui sont susceptibles de dissoudre les carbonates contenus dans les sols, et libérer ainsi les ETM adsorbés sur ces carbonates. De nombreux auteurs ont souligné l'implication directe des exsudats racinaires (*Brassica napus*) dans la dissolution des phosphates, des phyllosilicates ou des oxyhydroxydes (Bertrand and Hinsinger, 2000 ; Hinsinger et *al.*, 1993) et carbonates (Sayyad et *al.*, 2010), rendant ainsi biodisponibles les ETM qui y sont associés. Par ailleurs, Morera et *al.* (2002) ont rapporté que l'effet « type de sol » sur la concentration en ETM des plantes est plus important que l'effet « dose d'application de PRO ».

Outre les propriétés du sol et les processus rhizosphériques, la nature du PRO appliqué à ces sols a également influencé la biodisponibilité de ces ETM au cours de l'incubation. En effet, pour le Cd biodisponible dans les mélanges sols-PRO, à l'exception des traitements fientes sur l'Arénosol, les flux Cd-RHIZOtest sont croissants pendant les 14 premiers jours d'incubation, et deviennent quasi constants sur la période suivante d'incubation. Quant aux traitements fientes sur l'Arénosol, les flux Cd-RHIZOtest décroissent significativement au cours du temps. Pour le Pb biodisponible dans les traitements boues sur les deux sols, les flux Pb-RHIZOtest sont globalement croissants pendant les 14 ou 28 premiers jours d'incubation, et décroissants sur la période suivante. Quant aux traitements fientes sur les deux sols, les flux Pb-RHIZOtest décroissent significativement au cours du temps, après avoir présenté des maxima au début de l'incubation. Cette décroissance du Pb biodisponible est en relation avec celle du Pb disponible dans les mélanges sols-Fientes. Voegelin et *al*. (2003) ont rapporté qu'au cours du temps, le Pb forme des complexes stables avec les différents constituants du sol sans montrer de préférence particulière (oxyhydroxydes de fer, matière organique, argiles, carbonates).

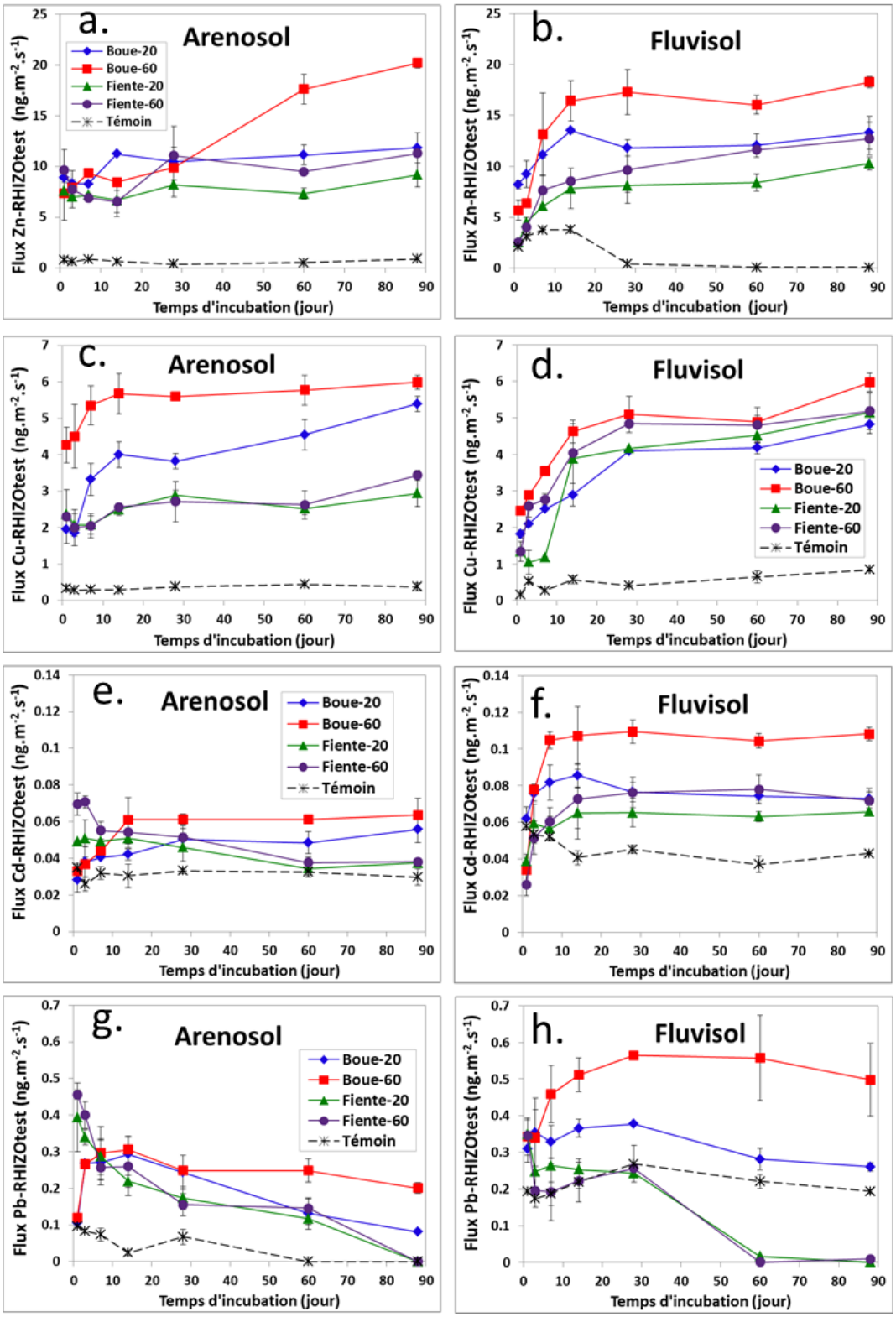



Figure 5. 13 : Évolutions des flux de Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) biodisponibles mesurés par la RHIZOtest dans les mélanges sols-PRO incubés : Arénosol (courbes de gauche) et Fluvisol (courbes de droite). Moyenne ± écart-type des trois répétitions.

#### 5.4.3.3- Paramètres physico-chimiques déterminant la biodisponibilité des ETM dans l'Arénosol et le Fluvisol : corrélations multiples entre les flux d'ETM biodisponibles et le flux net de C-$CO_2$ émis, la concentration en COD et le pH des mélanges sols-PRO incubés

Les paramètres physico-chimiques contrôlant la biodisponibilité des ETM dans l'Arénosol et le Fluvisol sont indiqués respectivement dans les tableaux 5.4 et 5.5.

Dans l'Arénosol (tableau 5.4), pour tous les traitements confondus, 40, 66 et 48 % des variations respectives des flux cumulés de Zn-RHIZOtest, Cd-RHIZOtest et Pb-RHIZOtest sont expliquées par le pH et le COD. Ceci indique que le pH et le COD influencent significativement les flux cumulés de Zn, Cd et Pb biodisponibles. Par contre, pour le Cu, 71 % des variations de flux cumulés de Cu-RHIZOtest sont expliquées par le pH, le COD et le flux net de C-$CO_2$, indiquant ainsi que la minéralisation du carbone est également un paramètre important qui influence la biodisponibilité du Cu.

Pour les traitements « Boues » dans l'Arénosol, le flux Cd-RHIZOtest montre de fortes corrélations avec le pH ($R^2$ = 68 %), tandis que 63 % des variations de flux Cu-RHIZO sont expliquées par le pH et le COD. Pour les flux Zn-RHIZOtest et Pb-RHIZOtest, aucune corrélation significative n'est observée.

Pour les traitements « Fientes » dans l'Arénosol, le flux Cd-RHIZOtest montre de fortes corrélations significatives avec le COD ($R^2$ = 65 %) et le flux net de C-$CO_2$ émis ($R^2$ = 74 %) ; tandis que le flux Pb-RHIZOtest présente de fortes corrélations significatives avec le pH ($R^2$ = 73 %) et le flux net de C-$CO_2$ émis ($R^2$ = 64 %). Pour les flux Zn-RHIZOtest et Cu-RHIZOtest, aucune corrélation significative n'est observée.

Dans le Fluvisol, pour tous les traitements séparés ou confondus (Tableau 5.5), les flux cumulés ETM-RHIZOtest, à l'exception de Pb-RHIZO, sont fortement et significativement corrélés avec le pH. Le Pb-RHIZOtest est significativement corrélé avec le pH, mais le flux net C-$CO_2$ émis est déterminant pour l'amélioration significative de $R^2$ du modèle de régression linéaire multiple.

En somme, dans les deux sols étudiés, **le pH est le facteur primordial commun qui contrôle la biodisponibilité des ETM**. Il a été largement démontré qu'en dehors des facteurs spécifiques liés à la plante (Harmsen, 2007), la biodisponibilité des ETM dépend fortement des propriétés physico-chimiques du sol (pH, teneurs en MO particulaire ou dissoute, teneur en argile, etc.) qui régissent en premier lieu la disponibilité environnementale et la spéciation de ces ETM (Cattani et *al.*, 2006 ; Evangelou et *al.*, 2004 ; Ge et *al*., 2000 ; McBride et *al*., 2004). Dans le cas du Cu, certains auteurs étudiant des sols à pH varié, ont observé une plus grande biodisponibilité du Cu dans les sols acides que dans les sols alcalins, particulièrement calcaires (Brun et *al*., 2001 ; Chaignon and Hinsinger, 2003 ; Cornu et *al.*, 2007). Par ailleurs, Loosemore et *al.* (2004) ont observé une augmentation de la biodisponibilité du Zn dans la rhizosphère de tabac (*Nicotiana tabacum)* suite à une diminution du pH.

Tableau 5. 4 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la biodisponibilité des ETM dans l'Arénosol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression.

| ARENOSOL | Flux cumulé ETM | Flux net C-$CO_2$ | COD | pH | Constante (origine) | $R^2$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tous les Traitements** | Flux Zn-RHIZO = | - | - | -2.12 ± 0.71 | 23.2 ± 5.25 | 0.21** | 35 |
| | Flux Zn-RHIZO = | - | 0.016 ± 0.005 | -3.05 ± 0.69 | 25.9 ± 4.73 | **0.40*** ** | 35 |
| | Flux Zn-RHIZO = | 0.02 ± 0.009 | - | -3.25 ± 0.77 | 30.1 ± 5.43 | 0.36*** | 35 |
| | Flux Zn-RHIZO = | 0.01 ± 0.012 | 0.011 ± 0.007 | -3.30 ± 0.75 | 28.2 ± 5.38 | 0.42*** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | - | -1.14 ± 0.24 | 11.2 ± 1.78 | 0.40*** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | 0.006 ± 0.002 | -1.45 ± 0.23 | 12.2 ± 1.55 | **0.58*** ** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.01 ± 0.002 | - | -1.77 ± 0.20 | 15.0 ± 1.44 | **0.70*** ** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.01 ± 0.003 | 0.001 ± 0.002 | -1.78 ± 0.21 | 14.9 ± 1.48 | **0.71*** ** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | 0.00005 ± 0.00001 | - | 0.03 ± 0.004 | 0.36*** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.00006 ± 0.00003 | 0.00009 ± 0.00002 | - | 0.03 ± 0.004 | 0.43*** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | 0.00008 ± 0.00001 | -0.007 ± 0.001 | 0.08 ± 0.009 | **0.66*** ** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.00001 ± 0.00002 | 0.00008 ± 0.00001 | -0.007 ± 0.001 | 0.08 ± 0.01 | 0.67*** | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | 0.0006 ± 0.0001 | - | 0.04 ± 0.03 | 0.41*** | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0002 ± 0.0003 | 0.0005 ± 0.0002 | - | 0.05 ± 0.04 | 0.41*** | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | 0.0007 ± 0.0001 | -0.04 ± 0.02 | 0.29 ± 0.12 | **0.48*** ** | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0004 ± 0.0003 | 0.0005 ± 0.0002 | -0.05 ± 0.02 | 0.38 ± 0.13 | 0.52*** | 35 |
| **Traitements Boues** | Flux Zn-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | - | -0.77 ± 0.27 | 9.5 ± 0.77 | 0.41* | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | 0.015 ± 0.006 | -0.95 ± 0.23 | 7.4 ± 1.70 | **0.63** ** | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.010 ± 0.005 | - | -1.41 ± 0.36 | 13.1 ± 2.18 | 0.60** | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.003 ± 0.009 | 0.01 ± 0.01 | -1.10 ± 0.48 | 8.9 ± 4.73 | 0.63* | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.00009 ± 0.00003 | - | - | 0.05 ± 0.003 | 041* | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | - | -0.01 ± 0.01 | 0.10 ± 0.01 | **0.68*** ** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.000002 ± 0.00003 | - | -0.009 ± 0.003 | 0.10 ± 0.02 | 0.68** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.00005 ± 0.00007 | 0.00007 ± 0.00009 | -0.006 ± 0.004 | 0.08 ± 0.04 | 0.70** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 14 |
| **Traitements Fientes** | Flux Zn-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | 0.00005 ± 0.00001 | - | 0.03 ± 0.004 | **0.65*** ** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | 0.0001 ± 0.00002 | - | - | 0.04 ± 0.002 | **0.74*** ** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | 0.00009 ± 0.00004 | 0.000009 ± 0.00002 | - | 0.04 ± 0.005 | 0.75*** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | 0.0001 ± 0.00007 | 0.000007 ± 0.00003 | -0.001 ± 0.007 | 0.05 ± 0.055 | 0.75*** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | 0.0005 ± 0.0002 | - | 0.03 ± 0.070 | 0.44* | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.001 ± 0.0003 | - | - | 0.13 ± 0.031 | **0.64*** ** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | - | 0.229 ± 0.040 | -1.58 ± 0.317 | **0.73*** ** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0004 ± 0.0004 | - | 0.169 ± 0.078 | -1.14 ± 0.585 | **0.75*** ** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0005 ± 0.0008 | -0.00003 ± 0.0003 | 0.166 ± 0.088 | -1.11 ± 0.697 | 0.75*** | 14 |
| **Témoins** | Flux Zn-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |
| | Flux Cu-RHIZO = | -0.045 ± 0.015 | - | - | 0.50 ± 0.055 | 0.63* | 7 |
| | Flux Cd-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.028 ± 0.008 | - | 0.186 ± 0.070 | -1.46 ± 0.534 | **0.82*** | 7 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.026 ± 0.007 | 0.0006 ± 0.0003 | 0.170 ± 0.059 | -1.41 ± 0.443 | **0.91*** | 7 |

Seuil de signification : * = $p < 0.05$ ; ** = $p < 0.01$ ; *** = $p < 0.001$

Tableau 5. 5 : Résultats de l'analyse de régression linéaire multiple montrant les paramètres déterminant la biodisponibilité des ETM dans le Fluvisol. Les lignes avec $R^2$ en gras mettent en évidence les paramètres ayant contribué fortement à la régression.

| FLUVISOL | Flux cumulé ETM | Flux net C-$CO_2$ | COD | pH | Constante (origine) | $R^2$ | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tous les Traitements** | Flux Zn-RHIZO = | - | - | -6.81 ± 1.19 | 59.9 ± 9.07 | **0.50*** ** | 35 |
| | Flux Zn-RHIZO = | - | 0.01 ± 0.011 | -7.44 ± 1.30 | 61.8 ± 9.17 | 0.52*** | 35 |
| | Flux Zn-RHIZO = | 0.01 ± 0.008 | - | -8.07 ± 1.46 | 68.7 ± 10.79 | 0.53*** | 35 |
| | Flux Zn-RHIZO = | 0.01 ± 0.014 | -0.001 ± 0.020 | -8.09 ± 1.53 | 69.1 ± 12.71 | 0.53*** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | - | -1.99 ± 0.47 | 18.0 ± 3.61 | **0.35*** ** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | 0.006 ± 0.004 | -2.26 ± 0.52 | 18.8 ± 3.63 | 0.38*** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.004 ± 0.003 | - | -2.47 ± 0.58 | 21.4 ± 4.30 | 0.39*** | 35 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.003 ± 0.006 | 0.002 ± 0.008 | -2.44 ± 0.61 | 20.9 ± 5.07 | 0.39** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | - | -0.03 ± 0.005 | 0.31 ± 0.04 | **0.58*** ** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | 0.00002 ± 0.00004 | -0.03 ± 0.005 | 0.31 ± 0.04 | 0.58*** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | 0.00001 ± 0.00003 | - | -0.03 ± 0.006 | 0.32 ± 0.04 | 0.58*** | 35 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.000007 ± 0.00006 | 0.00003 ± 0.00008 | -0.03 ± 0.006 | 0.31 ± 0.05 | 0.58*** | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | - | -0.09 ± 0.04 | 0.99 ± 0.34 | 0.12* | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | 0.0008 ± 0.0004 | -0.13 ± 0.05 | 1.11 ± 0.33 | 0.21* | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0008 ± 0.0003 | - | -0.19 ± 0.05 | 1.64 ± 0.36 | **0.33** ** | 35 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.001 ± 0.0005 | -0.0007 ± 0.0007 | -0.20 ± 0.05 | 1.86 ± 0.42 | **0.36** ** | 35 |
| **Traitements Boues** | Flux Zn-RHIZO = | - | - | -5.01 ± 1.10 | 48.9 ± 8.03 | **0.64** ** | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | - | -0.01 ± 0.01 | -4.45 ± 1.36 | 47.2 ± 8.52 | 0.65** | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | -0.01 ± 0.01 | - | -3.66 ± 1.77 | 39.7 ± 12.35 | 0.66** | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | -0.01 ± 0.02 | 0.005 ± 0.03 | -3.53 ± 2.02 | 37.9 ± 17.00 | 0.66* | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | - | -1.43 ± 0.42 | 14.1 ± 3.10 | **0.49** ** | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | -0.003 ± 0.006 | -1.27 ± 0.53 | 13.7 ± 3.33 | 0.50* | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | 0.009 ± 0.008 | -0.014 ± 0.011 | -1.90 ± 0.76 | 19.9 ± 6.36 | **0.56*** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.0001 ± 0.00004 | - | - | 0.09 ± 0.005 | 0.51** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | - | -0.03 ± 0.006 | 0.28 ± 0.05 | **0.59** ** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | -0.00004 ± 0.00009 | -0.02 ± 0.008 | 0.27 ± 0.05 | 0.59** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.00006 ± 0.00006 | - | -0.02 ± 0.01 | 0.22 ± 0.07 | 0.62** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.0001 ± 0.0001 | 0.0001 ± 0.0002 | -0.02 ± 0.01 | 0.19 ± 0.10 | 0.63* | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | - | -0.09 ± 0.04 | 1.08 ± 0.28 | 0.33* | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0005 ± 0.0004 | - | -0.16 ± 0.06 | 1.53 ± 0.41 | **0.44*** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | 0.0008 ± 0.0005 | -0.13 ± 0.04 | 1.19 ± 0.28 | 0.45* | 14 |
| **Traitements Fientes** | Flux Zn-RHIZO = | - | -0.02 ± 0.01 | - | 13.4 ± 2.65 | 0.31* | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | - | - | -5.69 ± 1.62 | 51.7 ± 12.63 | **0.51** ** | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | - | -0.01 ± 0.01 | -4.63 ± 1.79 | 46.4 ± 13.0 | 0.57* | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | -0.01 ± 0.008 | - | -3.06 ± 2.19 | 32.3 ± 16.55 | **0.61** ** | 14 |
| | Flux Zn-RHIZO = | -0.01 ± 0.015 | 0.002 ± 0.02 | -2.93 ± 2.51 | 30.9 ± 20.63 | 0.61* | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | -0.008 ± 0.003 | - | - | 4.1 ± 0.45 | 0.36* | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | - | - | -3.0 ± 0.76 | 26.7 ± 5.90 | **0.57** ** | 14 |
| | Flux Cu-RHIZO = | -0.002 ± 0.008 | 0.0001 ± 0.009 | -2.7 ± 1.30 | 24.0 ± 10.72 | 0.57* | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.0001 ± 0.00002 | - | - | 0.07 ± 0.003 | 0.71*** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | - | -0.03 ± 0.005 | 0.30 ± 0.04 | **0.74*** ** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.0002 ± 0.00003 | 0.0001 ± 0.00005 | - | 0.05 ± 0.01 | 0.82*** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.00006 ± 0.00002 | - | -0.02 ± 0.006 | 0.21 ± 0.05 | **0.84*** ** | 14 |
| | Flux Cd-RHIZO = | -0.0001 ± 0.00004 | 0.00008 ± 0.00004 | -0.01 ± 0.006 | 0.17 ± 0.05 | 0.88*** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | - | 0.20 ± 0.07 | -1.37 ± 0.55 | **0.40*** | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | 0.0003 ± 0.0004 | - | 0.15 ± 0.10 | -0.97 ± 0.79 | 0.43* | 14 |
| | Flux Pb-RHIZO = | - | 0.0005 ± 0.0004 | 0.16 ± 0.08 | -1.16 ± 0.57 | 0.46* | 14 |
| **Témoins** | Flux Zn-RHIZO = | - | 0.07 ± 0.009 | - | -10.5 ± 1.69 | **0.92** ** | 7 |
| | Flux Zn-RHIZO = | -0.01 ± 0.23 | 0.07 ± 0.02 | -0.27 ± 2.07 | -8.4 ± 17.84 | 0.92* | 7 |
| | Flux Cu-RHIZO = | -0.06 ± 0.02 | - | - | 1.0 ± 0.17 | **0.63*** | 7 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | - | 0.02 ± 0.009 | -0.13 ± 0.07 | 0.57* | 7 |
| | Flux Cd-RHIZO = | 0.002 ± 0.0006 | - | - | 0.03 ± 0.005 | **0.74*** | 7 |
| | Flux Cd-RHIZO = | - | 0.0002 ± 0.00007 | 0.02 ± 0.007 | -0.17 ± 0.05 | **0.81*** | 7 |
| | Flux Cd-RHIZO = | 0.002 ± 0.0006 | - | 0.01 ± 0.008 | -0.06 ± 0.06 | **0.84*** | 7 |
| | Flux Pb-RHIZO = | aucune corrélation significative | | | | | 7 |

Seuil de signification : * = p < 0.05 ; ** = p < 0.01 ; *** = p < 0.001

### 5.4.4- Corrélations entre flux d'ETM disponibles et biodisponibles : comparaison des techniques de DGT et du RHIZOtest

La figure 5.14 montre les résultats d'analyses comparatives entre les ETM disponibles (flux nets ETM-DGT) et biodisponibles (flux cumulés ETM-RHIZOtest) dans les mélanges sols-PRO incubés pendant 88 jours. Dans les deux sols, les flux cumulés ETM-RHIZOtest, sont significativement ($p<0,05$) et positivement corrélés avec les flux nets ETM-DGT, à l'exception du Pb-RHIZOtest dans le Fluvisol (Fig. 5.14 h). Ces résultats confirment les observations de Zhang and Davison (2006) qui ont rapporté que les concentrations des ETM mesurés par la DGT dans les sols, sont généralement corrélées avec les concentrations de ces mêmes ETM dans les plantes cultivées sur ces sols. Toutefois, Manouchehri and Bermond (2006) ont souligné que l'efficacité de l'extraction des ETM disponibles dans le sol après leur complexation par la résine Chelex-100 varie en fonction du type de sols et de leurs teneurs en carbonates, les plus forts pourcentages des ETM étant complexés par la résine déployée sur des sols sableux et non calcaires. Ainsi, il convient de retenir que *les ETM disponibles et biodisponibles dans l'Arénosol et le Fluvisol étudiés ne sont pas similaires lors de la minéralisation des PRO incorporés à ces sols, mais néanmoins sont corrélés*.

Dans le Fluvisol, pour tous les ETM (Fig. 5.14 b, d, f et h), les nuages de points sont presque tous situés au-dessus de la première bissectrice, indiquant que les flux cumulés ETM-RHIZOtest sont supérieurs aux flux nets ETM-DGT. Ceci pourrait s'expliquer par : (i) la forte CEC du Fluvisol, et (ii) l'influence des plants de chou sur la biodisponibilité des ETM *via* les processus rhizosphériques. En effet, la CEC est un paramètre important qui contrôle la biodisponibilité des cations dans le sol. La forte CEC des sols argileux contribue significativement à la rétention des éléments majeurs et traces issus des fertilisants, et par conséquent leur absorption par les plantes (Kabata-Pendias, 2011 ; Landon, 1991 ; Vega et *al.*, 2009). Lorsque le pH du sol devient acide, la biodisponibilité des cations augmente généralement en raison du remplacement de cations sur les sites de la CEC du sol par des ions $H^+$ (Alford et *al*., 2010 ; Pinto et *al*., 2014). Pinto et *al.* (2014) ont rapporté que la biodisponibilité des ETM dépend fortement des processus rhizosphériques. Les processus rhizosphériques peuvent conduire à une libération, donc une biodisponibilité élevée des ETM (de Santiago-Martín et *al.*, 2014 ; Fageria and Stone, 2006 ; Fernandez et *al*., 2005). À l'issue d'une expérimentation utilisant *Brassica napus* (colza) comme plante test, Chaignon et *al.* (2009) ont observé une *acidification* de la rhizosphère des sols présentant un pH élevé (pH > 4,8). L'acidification de la rhizosphère entraîne une désorption des ETM et par conséquent leur prélèvement par la plante (Wenzel et *al.*, 2011). Pour trois sols contaminés par du Zn, McGrath et *al.* (1997) ont trouvé que plus de 90 % du Zn prélevé par deux plantes (*Thlaspi caerulescens* et *T. ochroleucum*) de la famille des Brassicaceae provenait de la fraction du Zn non immédiatement échangeable des sols. Il a été par ailleurs rapporté que les complexes ETM-MOD peuvent être prélevés par les plantes (Broadley et *al*., 2007 ; Evangelou et *al*., 2004 ; Khan et *al*., 2006). Ainsi, il se révèle que *les propriétés physico-chimiques du Fluvisol réduisent la disponibilité des ETM ; néanmoins la présence de la plante sur ce sol augmente la biodisponibilité de ces ETM par l'effet des processus rhizosphériques*.

Dans l'Arénosol, pour le Cu (Fig. 5.14 c), les flux Cu-DGT et Cu-RHIZOtest sont fortement corrélés et montrent des valeurs quasi similaires car les nuages de points sont repartis autour de la première bissectrice. Ces résultats confirment ceux obtenus par de nombreux auteurs qui ont observé des corrélations significatives entre les concentrations effectives de Cu-DGT dans divers sols (européens et asiatiques) contaminés et celles mesurées dans des

plantes cultivées (*Lycopersicon esculentum* L.) (Zhao et *al.*, 2006) et non cultivées (*Lepidium heterophyllum* Benth) (Zhang et *al.*, 2001). La forte corrélation et la similarité entre les flux Cu-DGT et Cu-RHIZOtest observés dans l'Arénosol indiquent que la quasi-totalité du Cu disponible est également biodisponible, en raison de la texture typiquement sableuse de ce sol (pauvre en ligands inorganiques et organiques).

Pour le Zn (Fig. 5.14 a) et le Cd (Fig. 5.14 e) dans l'Arénosol, les nuages de points sont repartis autour ou légèrement au-dessus de la première bissectrice pour les faibles flux nets de Zn-DGT (< 15 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) et Cd-DGT (< 0,05 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) obtenus généralement pour les traitements Fiente-20, Fiente-60, Boue-20 et Témoins. Mais, pour les forts flux nets de Zn-DGT (> 15 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) et Cd-DGT (> 0,05 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) obtenus généralement pour le traitement Boue-60, les nuages de points sont nettement en dessous de la première bissectrice indiquant que les fractions de Zn et Cd biodisponibles sont plus ou moins constants et largement inférieures aux fractions disponibles. Ceci pourrait s'expliquer par une régulation du prélèvement du Zn et Cd par les plantes de *B. oleracea*. Ces résultats corroborent ceux obtenus par de nombreux auteurs, qui ont constaté que les ETM (Zn et Cd) phytodisponibles pour des cultures augmentent, puis atteignent un plateau avec des quantités croissantes d'application de boues de STEP aux sols (Barbarick et *al.*, 1995 ; Li et *al.*, 2012). Clemens (2001) a rapporté que de nombreuses plantes possèdent des mécanismes homéostatiques leur permettant de maintenir à un seuil les concentrations des ions métalliques essentiels (oligoéléments) dans les différents compartiments cellulaires, afin de limiter les risques d'exposition aux ETM toxiques. Pence et *al.* (2000) ont signalé une régulation du prélèvement de Zn/Cd par une plante hyper-accumulatrice (*Thlaspi caerulescens*) par le développement d'une homéostasie moléculaire.

Concernant le Pb (Fig. 5.14 g) dans l'Arénosol, les flux cumulés Pb-RHIZOtest sont significativement corrélés aux flux nets Pb-DGT, avec 90 % des nuages de points situés au-dessus de la première bissectrice. Ainsi, les flux de Pb biodisponible sont globalement supérieurs aux flux de Pb disponible, mais sont corrélés entre eux. Dans une étude portant sur la biodisponibilité du Pb pour les légumes feuilles dans un sol contaminé, Senila (2014) a observé une corrélation hautement significative entre le Pb disponible mesuré par DGT et la concentration de Pb dans les légumes.

En somme, cette analyse comparative des techniques de DGT et du RHIZOtest nous a permis de mettre en évidence le rôle fondamental joué par la plante dans les processus impliqués dans la phytodisponibilité des ETM (réapprovisionnement par le sol du métal en solution, prélèvement par la plante au niveau racinaire, modifications chimiques induites par les racines dans la rhizosphère) dans les agrosystèmes de la zone d'étude.

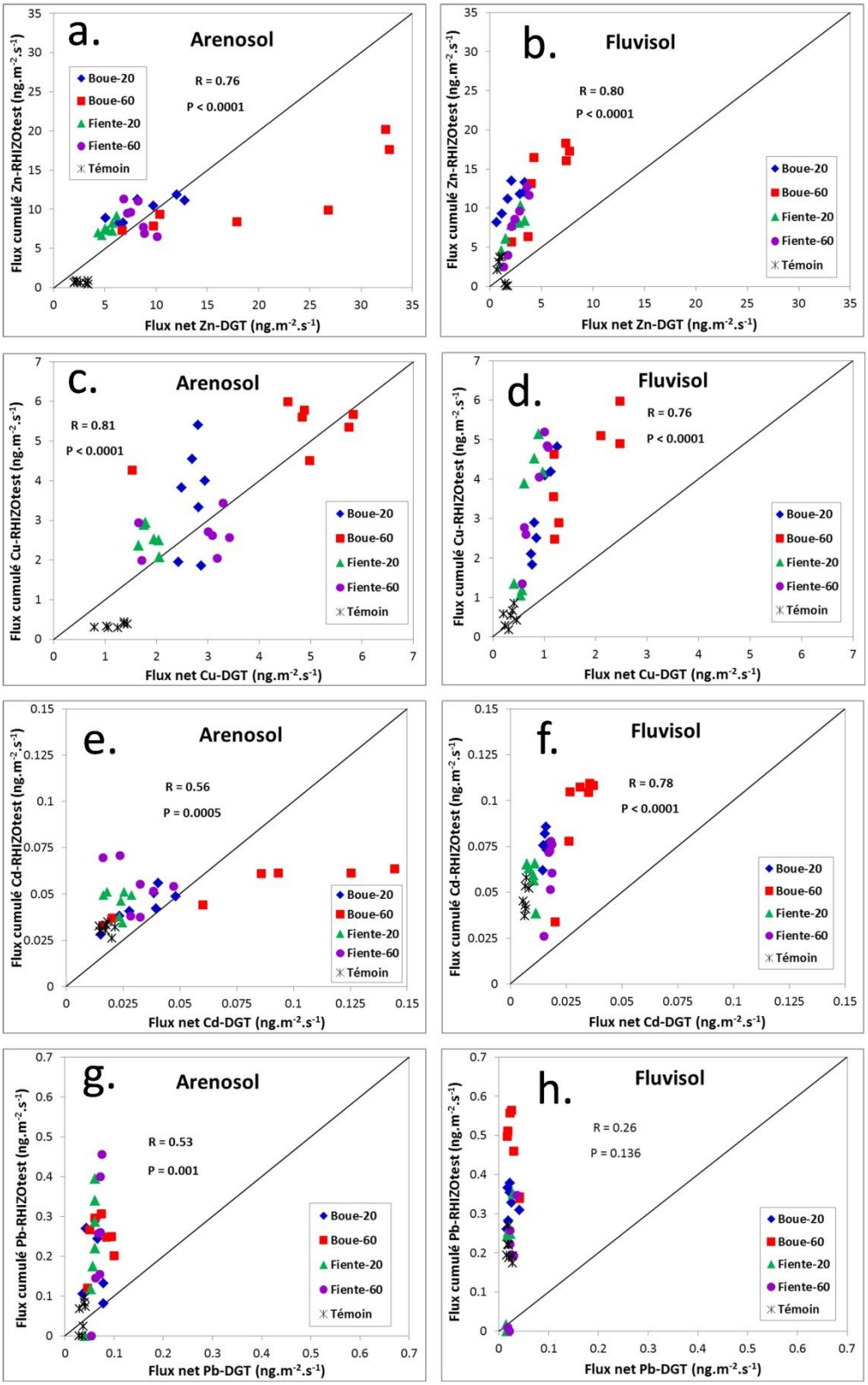



Figure 5. 14 : Analyse comparative des flux nets disponibles et flux cumulés biodisponibilité du Zn (a et b), Cu (c et d), Cd (e et f) et Pb (g et h) dans les mélanges sols-PRO incubés : *Arénosol* (graphiques de gauche) et *Fluvisol* (graphiques de droite). R = coefficient de corrélation linéaire (Pearson).

### 5.4.5- Concentrations des ETM dans les plantes de choux issues du RHIZOtest

La Figure 5.15 montre les concentrations cumulées en ETM dans les plantes de *B. oleracea* développées en contact des sols incubés à 1 et 88 jours, et les écarts de concentrations cumulées en ETM des plantes entre les deux dates d'incubation.

Pour les deux sols et pour tous les traitements, les concentrations en ETM des plantes peuvent être classées dans l'ordre suivant : Zn > Cu > Pb > Cd.

Ainsi, le Zn suivi du Cu se révèlent comme les ETM les plus accumulés dans les plantes de choux. Toutefois, dans ces plantes, les concentrations en Zn (valeur maximale = 13,9 ± 0,3 $mg.kg^{-1}$ MS pour les plantes en contact avec Fluvisol-Boue-60 incubé à 88 jours, Fig. 5.15 A) et Cu (valeur maximale = 4,5 ± 0,4 $mg.kg^{-1}$ MS pour les plantes en contact avec Fluvisol-Boue-60 incubé à 88 jours, Fig. 5.15 C) sont faibles par rapport aux valeurs limites inférieures (20 et 5 $mg.kg^{-1}$ MS respectivement) rapportées par Reuter and Robinson (1997) dans les biomasses de *B. oleracea.* Cependant, des symptômes de déficience en Zn ou en Cu, comme des nécroses sur les feuilles, un retard de croissance et une réduction du nombre de feuilles (Marschner, 2012) ne sont pas apparus sur les plants lors de l'expérimentation. Par ailleurs, quel que soit le traitement et le type de sol, les concentrations en Zn des plantes sont inférieures à celles observées dans les choux cultivés dans les sites maraîchers des zones urbaines de l'Inde (variant de 38,6 à 63,3 $mg.kg^{-1}$, avec une moyenne de 51,52 $mg.kg^{-1}$ MS) (Sharma et *al.*, 2009), de la Slovénie (18,4 ± 0,2 $mg.kg^{-1}$ MS) (Milacic and Kralj, 2003) et des villes de l'Afrique (30 $mg.kg^{-1}$ MS) (Shackleton et *al*., 2009). Ces faibles concentrations en Zn des plantes observées dans le cadre de notre RHIZOtest pourraient s'expliquer par le temps relativement court (8 jours) d'exposition aux sols incubés. En effet, le taux de prélèvement est fonction du temps d'exposition (Harmsen et *al*., 2005). De plus, la concentration en éléments traces dans la plante dépend fortement de son stade physiologique lors de l'échantillonnage (Reuter and Robinson, 1997). Par ailleurs, de nombreux auteurs ont rapporté que l'accumulation de certains ETM, notamment du Cu dans les plantes au cours de leur croissance, dépend non seulement des activités du $Cu^{2+}$, mais aussi du pouvoir tampon du sol à réapprovisionner la solution du sol en $Cu^{2+}$ (Bravin et *al.*, 2010a ; Sauvé, 2002). Ainsi, au vu des faibles teneurs en Zn et Cu des plantes de chou, les sols ou mélanges sols-PRO étudiés présentent de faibles risques de toxicité en Zn et Cu pour les cultures maraîchères, bien que l'application de différentes doses (20 et 60 $T.ha^{-1}$) de PRO (boue de STEP et fiente de volaille) ait augmenté la biodisponibilité de ces ETM.

Concernant le Pb, pour toutes les séries, les concentrations en Pb des plants cultivés sur le Fluvisol sont élevées par rapport à ceux de l'Arénosol (Fig. 5.15 E). Ceci pourrait s'expliquer par l'abondance du Pb total dans le Fluvisol (7,2 ± 0,04 $mg.kg^{-1}$ MS) comparativement à l'Arénosol (3,8 ± 0,3 $mg.kg^{-1}$ MS). Le Pb montre une répartition similaire dans les deux sols des formes chimiques extractibles (Chapitre 4). Par ailleurs, Morera et *al.* (2002) ont rapporté que l'effet « type de sol » sur la concentration en ETM des plantes est plus important que l'effet d'« application de PRO ». Pour les traitements Fiente-60 de la série J1 et Boue-60 de la série J88 sur le Fluvisol, les concentrations en Pb des plants de chou (0,34 ± 0,03 et 0,31 ± 0,002 $mg.kg^{-1}$ MS respectivement) sont légèrement supérieures à la valeur limite maximale de Pb (VLM-Pb : 0,3 $mg.kg^{-1}$ MS) admise dans les légumes-feuilles de genre *Brassica* (EC, 2006 ; FAO/WHO, 1995). Par contre, pour les autres traitements de chaque série sur les deux sols, les concentrations en Pb des plants de chou sont faibles par rapport à la VLM-Pb.

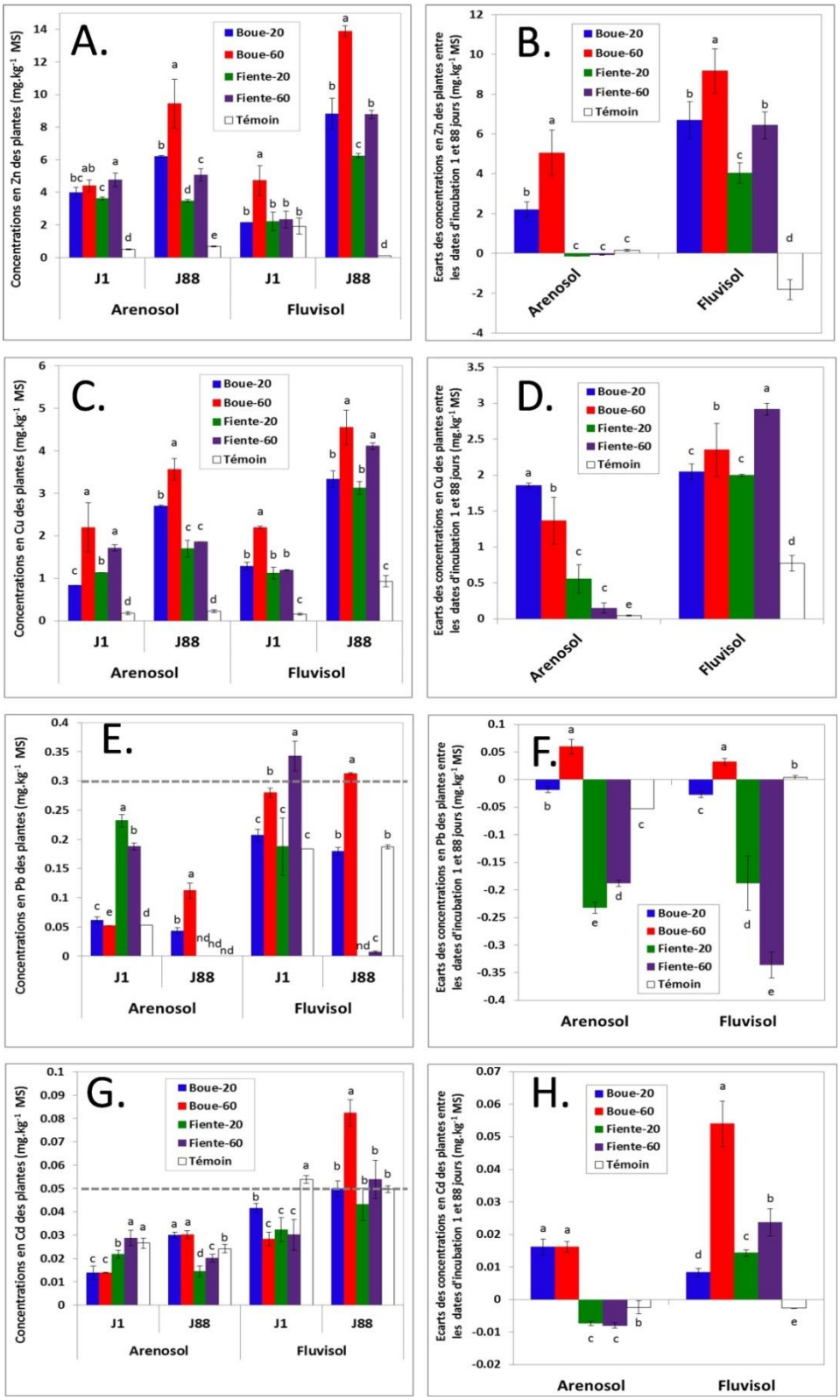



Figure 5. 15 : Concentrations cumulées en ETM dans les plantes de choux developpées en contact des sols incubés à 1 et 88 jours (graphiques de gauche : A, C, E et G respectivement pour Zn, Cu, Pb et Cd), et écarts de concentrations cumulées en ETM des plantes entre les deux dates d'incubation (graphiques de droite : B, D, F et H respectivement pour Zn, Cu, Pb et Cd). *nd = non détecté*. Les moyennes ± écartypes suivies de la même lettre (a, b, c, …) au sein d'une même série ne sont pas significativement différentes entre elles au seuil de 5 %.

Concernant le Cd (Fig. 5.15 G), pour tous les traitements et séries d'incubation de l'Arénosol, les concentrations en Cd des plants de chou sont faibles par rapport à la valeur limite maximale de Cd (VLM-Cd) admise (0,05 $mg.kg^{-1}$ MS) dans les légumes *Brassica* (EC, 2006 ; FAO/WHO, 2001 ; FAO/WHO, 1995). Par contre, dans le Fluvisol, pour le Témoin de la série J1 et pour les traitements PRO de la série J88, les concentrations en Cd des plants de chou sont supérieures à la VLM-Cd. Cette élévation de la concentration en Cd des plantes sur le Fluvisol pourrait s'expliquer par la richesse relative en Cd total (0,2 $mg.kg^{-1}$) de ce sol par rapport à l'Arénosol (0,08 $mg.kg^{-1}$ MS), sachant que cet ETM est majoritairement sous forme adsorbable dans ces deux sols (respectivement 58 et 72 % du Cd total).

Dans le Fluvisol, des augmentations significatives ($p<0,05$) de Zn (Fig. 5.15 B), Cu (Fig. 5.15 D) et Cd (Fig. 5.15 H) dans les plantes entre les dates 1 et 88 jours d'incubation ont été observées pour tous les traitements PRO tandis que des abaissements significatifs ($p<0,05$) de Zn et Cd dans les plantes entre les deux dates ont été observé pour le Fluvisol Témoin. Concernant le Pb, les traitements PRO à l'exception de Boue-60, ont induit des diminutions de Pb (Fig. 5.15 F) dans les plantes entre les deux dates.

Pour les deux sols, le traitement Boue-60 a induit des augmentations significatives de concentrations de tous les ETM dans les plantes entre les deux dates. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont signalé des accumulations croissantes de Zn et Cu dans les plantes en fonction de doses croissantes d'application de boues à divers sols, pour de nombreuses espèces cultivées : l'épinard (*Beta vulgaris*) (Golui et *al.*, 2014), le tournesol (*Helianthus annuus*) (Morera et *al.*, 2002) et le ray-grass (*Lolium perenne*) (Ahumada et *al.*, 2011).

Pour les traitements « Fientes » dans les deux sols, la forte diminution de Pb dans les plantes entre les dates d'incubation J1 et J88 pourrait s'expliquer par une moindre disponibilité du Pb à la plante au cours du temps. Cette faible disponibilité du Pb vers les derniers jours d'incubation pourrait s'expliquer par une complexation ou une précipitation du Pb par les ligands organiques (COD) et inorganiques (carbonates, phosphates ou d'hydroxydes) dans les sols.

## 5.4- Conclusion

L'application de boues de STEP et de fientes de volailles a augmenté la disponibilité et la biodisponibilité des ETM dans les deux sols étudiés (Arénosol et le Fluvisol). Les plus fortes disponibilités et biodisponibilités en ETM ont été induites par la boue appliquée à 60 $T.ha^{-1}$ dans les deux sols. La disponibilité des ETM (Zn, Cu, Pb et Cd) est plus importante dans l'Arénosol que dans le Fluvisol indiquant que la disponibilité des ETM dans ces sols dépend fortement de leurs teneurs en ligands organiques et inorganiques (argile, carbonate et phosphates). Les « Boues » ont induit une acidification qui a été plus prononcée avec la forte dose (60 $T.ha^{-1}$), tandis que la Fiente-60 a augmenté significativement la teneur en COD dans les deux sols. En outre, dans l'Arénosol (sol sableux), la disponibilité des ETM est fortement contrôlée par le pH et la concentration en COD, tandis que dans le Fluvisol (sol sablo-argilo-limoneux et modérément calcaire), la disponibilité des ETM est fortement contrôlée par le pH et la minéralisation du carbone organique. Quant à la biodisponibilité des ETM, les propriétés physico-chimiques du sol, notamment le pH, régulent le prélèvement des ETM par la plante de *B. Oleracea*.

# CHAPITRE 6 : IMPACTS DE L'APPLICATION DES PRODUITS RESIDUAIRES ORGANIQUES SUR LA MOBILITE ET LE TRANSFERT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES EN COLONNES DE SOLS

## 6.1- Introduction

Le transfert des ETM vers les couches profondes des sols en contexte de recyclage agricole dépend de nombreux facteurs tels que les propriétés physico-chimiques des sols (pH, teneurs en ligands organiques et inorganiques), des PRO (teneurs en acides organiques et spéciation des ETM) et leurs doses d'application (Li & Shuman, 1997a ; Richards et al., 2000), et du régime hydrique (hauteurs des précipitations ou d'irrigation) (Antoniadis & Alloway, 2002a). En effet, Li and Shuman (1997) ont rapporté que l'application de fientes de volailles ou de boues de STEP aux sols contenant des teneurs élevées en ETM, peut augmenter significativement la migration de ces derniers sous forme de complexes organométalliques vers les profondeurs. Dans une expérimentation réalisée en colonnes de 40 cm de sols sableux, où les boues de STEP ont été appliquées à trois doses (0, 10 et 50 $T.ha^{-1}$) en surface des colonnes soumises à deux différents régimes d'apports d'eau (équivalent de 450 et 900 mm par an), il a été montré que les fortes précipitations et doses d'application de boues induisent de significatifs transferts d'ETM vers les couches profondes des sols (Antoniadis & Alloway, 2002a). Dans une autre expérimentation basée sur le déploiement de plaques lysimétriques à deux profondeurs différentes (45 cm et 100 cm) de sols agricoles, il a été observé des concentrations significativement supérieures en Cu des lixiviats collectés dans les parcelles amendées par des PRO comparativement au témoin. Néanmoins, ces concentrations sont plus faibles à 100 cm qu'à 45 cm de profondeur (Cambier et al., 2014). Ces auteurs ont souligné que ces transferts d'ETM vers les profondeurs sont en relation étroite avec l'augmentation des teneurs en COD issus de la décomposition des PRO appliqués aux sols (Antoniadis and Alloway, 2002a ; Cambier et al., 2014). Par ailleurs, dans une étude portant sur des lixiviats en colonnes de sols, Zhao et al. (2007) ont observé des concentrations beaucoup plus élevées en COD et en ETM solubles dans les couches de surface que dans les couches profondes, en raison de leur rétention par des ligands organiques et inorganiques lors de leur migration vers les couches profondes.

En contexte de recyclage agricole, de nombreuses études ont montré que les PRO appliqués aux sols influencent différemment la mobilité et le transfert des éléments (majeurs et traces) dans le système sol-eau-plante (Bishop et al., 2006 ; Farrell et al., 2010 ; van Herwijnen et al., 2007). van Herwijnen et al. (2007) ont constaté que les composts de déchets verts ont réduit la lixiviation du Cd et Zn jusqu'à 48 % par rapport au témoin tandis que les boues de STEP compostées ont doublé la concentration en Zn des lixiviats.

Dans les agrosystèmes périurbains de Dakar, le maraîchage intensif se pratique principalement sur deux sols (Arénosol et Fluvisol) aux propriétés physico-chimiques contrastées, avec recours massif à l'usage des PRO (boues de STEP et fientes de volailles). Dans ces agrosystèmes, la dynamique de migration/transfert des ETM dans le système sol-eau-plante doit être une préoccupation majeure. Ainsi, dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le transfert et l'accumulation des ETM (Zn, Cu, Cd et Pb) dans les profils

de colonnes de sols cultivés en laitue (*Lactuca sativa* L.) ou non cultivés suite à deux applications successives de différentes doses (0, 20 et 60 $T.ha^{-1}$) de boues de STEP et de fientes de volailles. Il s'agit spécifiquement de :

(i) évaluer les concentrations et flux d'ETM dans les lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes ;

(ii) suivre les évolutions des principaux facteurs (pH et COD des lixiviats) influençant a priori la mobilité des ETM au cours des deux cycles successifs de laitue ;

(iii) déterminer l'accumulation des ETM dans les profils de colonnes de sols après chaque cycle cultural de laitue ;

(iv) quantifier les ETM dans les plantes après chaque cycle cultural de laitue.

## 6.2- Matériel et méthodes

### 6.2.1- Sites et échantillonnage des sols et reconstitution des colonnes

Les deux sols (Arénosol et Fluvisol) ont été échantillonnés dans les couches 0 - 20 et 20 - 40 cm des mêmes sites (Pikine et Rufisque respectivement) précédemment caractérisés (Chapitre 4) et étudiés dans le cadre de la série des expérimentations ICC – DGT – RHIZOtest (Chapitre 5). Ces sols ont été séchés à l'air, puis émottés avant d'être reconstitués dans les colonnes (en respectant la densité apparente du sol *in situ*). Ainsi, 40 cm de hauteur de sol a été reconstitué dans les colonnes.

### 6.2.2- Description du dispositif de colonnes et de prélèvement de lixiviats

Le dispositif est constitué de colonnes cylindriques en polyéthylène de 50 cm de hauteur et 33 cm de diamètre (Figure 6.1). À leurs bases, les colonnes ont été perforées de cinq trous (1 cm de diamètre) dont un au centre et les quatre autres disposés sur un cercle concentrique de 10 cm de diamètre. Ces trous percés à la base de chaque colonne, ont permis le drainage des lixiviats à 40 cm. Ceux-ci ont été récupérés dans des bidon-collecteurs (en polypropylène) munis chacun d'un entonnoir (15 cm de diamètre).

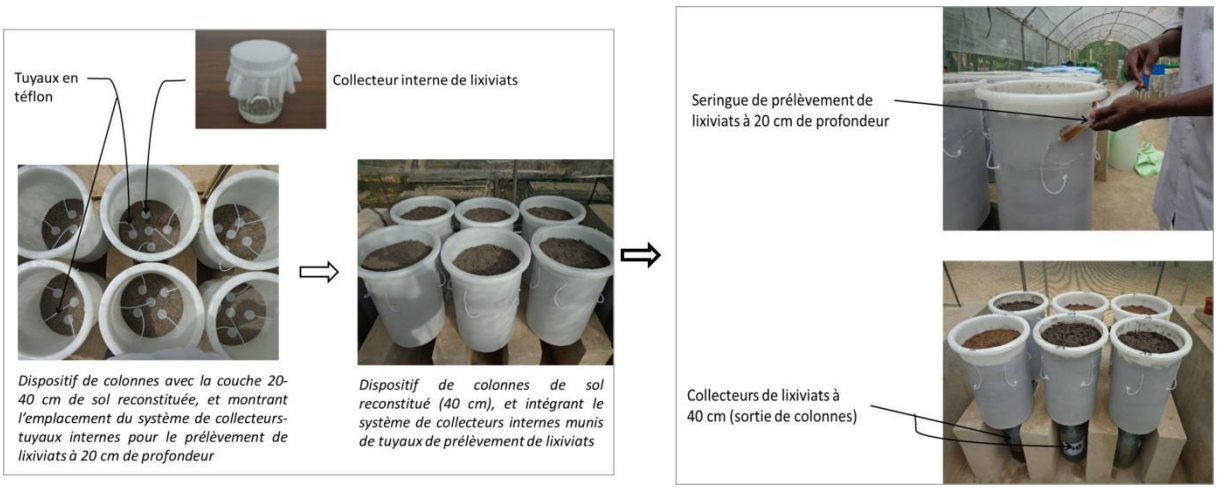



Figure 6. 1 : Schéma descriptif du dispositif de colonnes et de collecteurs de lixiviats.

Afin de prélever les lixiviats à 20 cm de profondeur à l'intérieur des colonnes, des petits flacons en verre borosilicaté (volume interne : 100 mL), couverts de toile à bluter (tissu de filtration en nylon NITEX, de 50 µm de maille), ont été placés à l'intérieur des colonnes au cours de la reconstitution de la couche 20 – 40 cm.

Les collecteurs internes ont été raccordés à des tuyaux en téflon-polytétrafluoroéthylène (tuyau PTFE 3x4 mm) qui débouchent à l'extérieur par des trous (4 mm de diamètre) percés latéralement dans les colonnes à 30 cm de leurs bases. Ces tuyaux ont permis le prélèvement des lixiviats piégés à 20 cm de profondeur des colonnes de sols par aspiration à l'aide de seringues stériles (50 mL de volume).

### 6.2.3- Modalités expérimentales

Il s'agit d'un dispositif factoriel de deux types de sols (Arénosol et Fluvisol), avec deux apports successifs de deux PRO (boues de STEP et fientes de volailles) à deux doses (20 et 60 $T.ha^{-1}$) plus témoin (0 $T.ha^{-1}$), et cultivés ou non en deux cycles culturaux de laitue (*Lactuca sativa* L.) (Tableau 6.1).

Tableau 6. 1 : les modalités expérimentales.

| |
|---|
| Arenosol (Témoin absolu) / sans culture |
| Arenosol + Boue à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Arenosol + Boue à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Arenosol + Fiente à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Arenosol + Fiente à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Arenosol (Témoin) + 2 cycles de Laitue |
| Arenosol + Boue à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Arenosol + Boue à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Arenosol + Fiente à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Arenosol + Fiente à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Arenosol (Témoin) / 1 cycle de Laitue * |
| Arenosol + Boue à 20 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Arenosol + Boue à 60 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Arenosol + Fiente à 20 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Arenosol + Fiente à 60 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Fluvisol (Témoin absolu) / sans culture |
| Fluvisol + Boue à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Fluvisol + Boue à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Fluvisol + Fiente à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Fluvisol + Fiente à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / sans culture |
| Fluvisol (Témoin) + 2 cycles de Laitue |
| Fluvisol + Boue à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Fluvisol + Boue à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Fluvisol + Fiente à 20 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Fluvisol + Fiente à 60 $T.ha^{-1}$ / 2 apports / 2 cycles de Laitue |
| Fluvisol (Témoin) / 1 cycle de Laitue * |
| Fluvisol + Boue à 20 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Fluvisol + Boue à 60 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Fluvisol + Fiente à 20 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |
| Fluvisol + Fiente à 60 $T.ha^{-1}$ / 1 apport / 1 cycle de Laitue * |

Note : * destruction des colonnes « sans mesures de lixiviats » et échantillonnage de sols au terme du $1^{er}$ cycle cultural.

Chaque modalité a été répétée trois fois, afin d'évaluer la variabilité des mesures.

Les quantités de PRO (préalablement séchés et légèrement broyés à l'aide d'un mortier en porcelaine) correspondant à celles définies, ont été mélangées avec la couche superficielle (0-2 cm) du sol dans les colonnes.

Pour évaluer les impacts du premier apport de PRO par rapport à ceux du second apport sur les sols, certaines colonnes ont été détruites et échantillonnées après le premier cycle cultural de laitue. Les colonnes prédestinées à cet effet, n'ont pas fait l'objet de mesures de lixiviats (Tableau 6.1).

Par ailleurs, une colonne identique aux autres a été remplie de 40 cm d'eau et a été incluse dans le dispositif expérimental, afin de mesurer hebdomadairement l'évaporation de la lame d'eau au cours de l'expérimentation.

L'expérimentation a duré au total 12 semaines, soit 6 semaines par cycle cultural.

### 6.2.4- Apports et prélèvements d'eau

Après la reconstitution des colonnes, un test d'apport d'eau a été fait pour saturer le volume poral de chaque type de sol. Après ce premier apport qui a pour objectif de saturer les colonnes de sols, deux apports d'eau par semaine ont été faits à jours fixes (lundi et jeudi). Le volume d'eau apporté par colonne chaque fois est de 4 litres (L) ; soit 8 L d'eau apportée hebdomadairement par colonne. Ce volume d'eau apporté équivaut à 0,6 volume poral (VP) pour les colonnes d'Arénosol, et 0,5 VP pour les colonnes du Fluvisol.

Le VP pour les couches 0 – 20 et 20 – 40 cm de chaque colonne de sol a été calculé en utilisant la formule rapportée par Feder et al. (2015) (Equation 5).

$$\textbf{Volume Poral (VP)}_{\textbf{Colonne de sol}} = \textbf{Porosité} * \textbf{Volume de la colonne de sol} \quad (\textbf{Equation 5})$$

$$\text{Avec Porosité} = 1 - \frac{\text{DA}}{\text{DR}} \qquad (\text{Equation 6})$$

Où DA (exprimé en $kg.dm^{-3}$) correspond à la densité apparente ou la masse volumique apparente mesurée pour chaque couche *in situ,* et DR (exprimé en $kg.dm^{-3}$) correspond à la densité réelle des particules estimée à 2,65 $kg.dm^{-3}$ pour les deux sols étudiés.

Vingt-quatre heures après chaque apport d'eau, les lixiviats cumulés dans les collecteurs internes à 20 cm de profondeur et ceux drainés à l'exutoire (40 cm) des colonnes ont été prélevés et échantillonnés. Par semaine, les deux échantillons de lixiviats de la même profondeur ont été regroupés pour constituer un échantillon moyen par profondeur. Ce regroupement a été fait en raison du nombre important d'échantillons à analyser et de la faible vitesse de transfert a priori des éléments chimiques vers les profondeurs.

### 6.2.5- Culture, récolte et traitement des plants de laitue

Les semences (environ 25 graines par colonne) de laitue ont été semées directement à la volée, puis recouvertes d'une fine couche de terre (20 mm environ d'épaisseur). Après la germination, au stade 3 à 4 feuilles, un éclaircissement des jeunes plants a été fait de telle sorte qu'on ait par colonne un même nombre de plantes avec un recouvrement de l'aire totale de chaque colonne cultivée au cours du développement des plantes de laitue.

À la fin de chaque cycle cultural, seules les parties aériennes des plantes ont été récoltées. Les plantes ont été coupées au collet, puis lavées trois fois successivement à l'eau de robinet, et rincées deux fois à l'eau distillée et ultra-pure.

Ensuite, les biomasses de laitue ont été conditionnées dans des enveloppes (format A3), et mises à sécher à l'étuve à 60°C jusqu'au poids constant (obtenu après une semaine environ). Enfin, les biomasses sèches ont été pesées afin de déterminer les rendements de laitue.

### 6.2.6- Paramètres mesurés, analysés et calculés

*Bilan hydrique*

Les termes du bilan hydrique qui ont été mesurés au cours de l'expérimentation, sont les apports d'eau (les entrées par irrigation) et les sorties (drainage (Dr), prélèvement (Pr) et évaporation (Evp)) des colonnes de sols. Le défaut de bilan hydrique (DBH) entre le début et la fin d'une semaine de mesure a été calculé par la différence entre les apports et les sorties hebdomadaires d'eau de chaque colonne de sol (Equation 7).

$$\boldsymbol{DBH} = \boldsymbol{Apports}\,(\boldsymbol{Irrigation}) - \boldsymbol{Sorties}\,(\boldsymbol{Dr} + \boldsymbol{Pr} + \boldsymbol{Evp}) \qquad \text{(Equation 7)}$$

Les termes du bilan hydrique sont exprimés en mm de hauteur d'eau.

*Paramètres chimiques dans les lixiviats*

Les paramètres chimiques tels que le pH, l'azote minéral (nitrates et ammonium), le COD (carbone organique dissous) et les ETM (Zn, Cu, Pb et Cd) ont été analysés dans les lixiviats. Pour ce faire, les échantillons moyens hebdomadaires de lixiviats par profondeur (20 et 40 cm) ont été filtrés (à l'aide de papiers filtres en microfibre de verre, Whatman, Grade GF/D) et subdivisés en 4 sous-échantillons ou aliquotes. Les premiers sous-échantillons ont servi à la mesure immédiate du pH des lixiviats. Les deuxièmes sous-échantillons conditionnés dans des flacons (de 20 mL en polypropylène) et conservés au congélateur (-20°C), ont servi à l'analyse des nitrates ($NO_3^-$) et ammonium ($NH_4^+$) par colorimétrie avec un auto-analyseur à flux continu suivant la méthode de Bremner (1965). Les troisièmes aliquotes conditionnés dans des flacons à scintillation (de 10 mL, préalablement lavés au bain d'acide nitrique à 10 % et rincés à l'eau ultra-pure), ont été traités avec de l'acide nitrique ultra-pur (à 2,5 %) et conservés au réfrigérateur (4°C). Ces sous-échantillons acidifiés ont servi plus tard à l'analyse des ETM par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Les quatrièmes aliquotes conditionnés dans des flacons en verres ambrés bruns (de 20 mL, préalablement lavés au bain de soude à 10 % et rincés à l'eau ultra-pure), ont été traités avec de l'azide de sodium à 0,1 % (biocide) et conservés au réfrigérateur (4°C). Ces sous-échantillons traités à l'azide ont servi plus tard à l'analyse du COD à l'aide du COT-mètre.

*Paramètres chimiques dans les sols*

À la fin du premier cycle cultural de laitue pour certaines colonnes, et à la fin de l'expérimentation (après le deuxième cycle cultural), les sols ont été échantillonnés dans les couches 0-3, 3-6, 6-10, 10-15, 15-20, 20-30 et 30-40 cm des colonnes de sols. Ces échantillons de sols ont été séchés, tamisés à 2 mm, et broyés à 100 µm à l'aide d'un broyeur planétaire à bols-billes en oxyde de zirconium, pour éviter la contamination par les ETM. Les teneurs des ETM étudiés (Cu, Zn, Pb et Cd) dans ces sols, ont été déterminées par spectrométrie ICP-MS après une calcination des échantillons de sols à 450°C pendant deux

heures suivie d'une dissolution totale réalisée en utilisant un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique ($HNO_3$) et perchlorique ($HClO_4$) (AFNOR, 2001). En outre, deux échantillons de sols certifiés : CRM 7001 (sol sableux) et CRM 7004 (sol limoneux) ont été utilisés pour vérifier l'exactitude des résultats en fonction de la certification ISO 9001 du laboratoire de l'US 49 (CIRAD, Montpellier). Les écarts par rapport aux valeurs certifiées de ces contrôles ont toujours été inférieurs à 5 %.

*Paramètres chimiques dans les plantes de laitue*

La digestion totale des échantillons secs de laitue a été faite selon la méthode de « minéralisation par voie sèche et élimination de la silice par l'acide fluorhydrique » (CII, 1973). En éliminant la matière organique et la silice des échantillons, cette méthode permet de mettre en solution tous les éléments minéraux (majeurs et traces) contenus dans la biomasse sèche en vue de leur dosage.

Le mode opératoire a consisté pour chaque échantillon, à introduire environ 1000 mg de biomasse sèche de laitue dans un creuset en platine qui a été introduit par la suite dans un four à moufle. La température du four est augmentée progressivement jusqu'à 500°C et maintenue ainsi pendant 2 heures. Un palier a été effectué aux alentours de 200°C jusqu'au dégagement total de la fumée. Après le refroidissement, les cendres ont été humectées avec quelques gouttes d'eau ultra-pure, et 2 mL de HCl 6N y ont été ajoutés. Ensuite, une évaporation à sec a été faite sur plaque chauffante, et de l'acide fluorhydrique a été ajouté au résidu de cendres puis évaporé à nouveau sur plaque chauffante. Ainsi, la silice contenue dans les cendres se volatilise sous forme de $SiF_6$. Le résidu a été repris par 2 mL de HCl 6N et filtré dans une fiole de 50 mL. Le filtre contenant le résidu a été ensuite calciné à 500°C afin d'aboutir à une minéralisation complète du résidu. Enfin, le creuset a été rincé avec 1 mL de HCl 6N, puis avec de l'eau ultra-pure, et transvasé dans la même fiole. Celle-ci a été ajustée au trait de jauge, puis homogénéisée par agitation manuelle. Les ETM tels que Zn, Cu, Pb et Cd dans les solutions minéralisées ont été déterminés par spectrométrie ICP-MS après avoir réalisé un étalonnage respectant la matrice des solutions.

En outre, trois échantillons de fraisier (*Fragaria vesca*) de références internes ont été également analysés pour la vérification et la validation des résultats. Les écarts par rapport aux valeurs certifiées de ces contrôles ont toujours été inférieurs à 5 %.

## 6.2.7- Méthodes statistiques

Les logiciels **R** version 3.1.3 et **XLSTAT** version 2014.5.02 ont été utilisés pour les analyses statistiques et la réalisation des graphiques. Ces graphiques sont basés sur des paramètres statistiques descriptifs (moyennes et écarts-types), qui ont été soumis à des tests de comparaison multiple de moyennes.

Les corrélations entre la concentration en COD et les concentrations en ETM des lixiviats ont été analysées par le test de régression linéaire simple (Pearson).

Les exportations en ETM des plantes de laitue pour chaque traitement ont été calculées en utilisant l'Equation 8. Pour chaque colonne, les biomasses de laitue récoltées à l'issue des deux cycles culturaux ont été considérées pour estimer ces exportations en ETM.

$$\textbf{Exportations}_{\textbf{ETM}} = \frac{\textbf{Teneur moyenne en ETM dans la plante} * \textbf{Biomasse}}{\textbf{Aire de la colonne de sol}} \quad \text{(Equation 8)}$$

Où les exportations en ETM sont exprimées en $mg.ha^{-1}$ ; les teneurs moyennes en ETM des plantes sont exprimées en $mg.kg^{-1}$ ; la biomasse des plantes de laitue pour chaque colonne est exprimée en kg ; et l'aire de chaque colonne de sol exprimé en ha est égal à $8{,}55.10^{-6}$.

Le facteur de bioaccumulation (FBA) d'un ETM dans la plante est égal au quotient de la teneur en cet ETM dans les parties aériennes (feuilles et tiges) par sa teneur dans le sol (Boim et al., 2016; Padmavathiamma & Li, 2012; Sun et al., 2016) à la fin du cycle considéré. Dans le cas de notre expérimentation, pour un traitement donné, les FBA des ETM ont été calculés en considérant les teneurs moyennes en ETM des plantes de laitue et de la couche 0-20 cm des colonnes de sols (Equation 9). En effet, la couche 0-20 cm est celle qui est principalement explorée par les racines des plantes de laitue.

$$\boldsymbol{FBA}_{\boldsymbol{ETM}} = \frac{\boldsymbol{Teneur\ moyenne\ en\ ETM\ des\ plantes\ de\ laitue}}{\boldsymbol{Teneur\ moyenne\ en\ ETM\ de\ la\ couche\ 0-20\ cm}} \quad \text{(Equation 9)}$$

Par ailleurs, au terme de l'expérimentation, le facteur d'accumulation ou d'enrichissement (FE) en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols amendés par les PRO par rapport aux témoins a été calculé par l'Equation 10 ci-après (Hodomihou et al., 2016) :

$$\textbf{FE} = \frac{\textbf{ETM}_{\textbf{0-20}} - \textbf{ETM}_{\textbf{0-20 (Témoin)}}}{\textbf{ETM}_{\textbf{0-20 (Témoin)}}} \quad \text{(Equation 10)}$$

$ETM_{0\text{-}20}$ correspond à la teneur moyenne en ETM de la couche 0-20 cm de la colonne de sol amendé ; $ETM_{0\text{-}20\ (Témoin)}$ correspond à la teneur moyenne en ETM de la couche 0-20 cm du Témoin).

Pour chaque paramètre mesuré ou calculé, l'incertitude a été considérée comme étant égale à l'écartype des mesures. Les équations ci-après ont été utilisées pour la propagation des incertitudes lors des différents calculs.

L'incertitude d'une somme ou différence est égale à la somme des incertitudes (Equation 11).

$$\Delta(A+B) = \Delta(A-B) = \Delta A + \Delta B \quad \text{(Equation 11)}$$

L'incertitude relative d'un produit ou d'un quotient est la somme des incertitudes relatives (Equation 12).

$$\text{Pour C} = \text{A} * \text{B ou C} = \frac{\text{A}}{\text{B}}, \quad on\ a : \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} \quad \text{(Equation 12)}$$

## 6.3- Résultats et discussion

### 6.3.1- Régime hydrique

#### 6.3.1.1- Suivi de l'ensemble des termes du bilan hydrique

Pour un même sol, les termes du bilan hydrique des colonnes de sols ayant reçu des épandages de PRO et cultivés ou non cultivés sont similaires à ceux du témoin (Figure 6.2). Ceci indique alors que les traitements PRO ou les plantes de laitue n'ont pas eu de significatifs impacts sur l'ensemble des termes du bilan hydrique. Ces résultats s'expliquent par les très faibles quantités de PRO apportés (représentant 0,3 à 1 %) par rapport aux sols reconstitués dans les colonnes d'une part, et les très faibles prélèvements d'eau par les plantes par rapport aux lames d'eau apportées ou drainées d'autre part. Ces résultats du bilan hydrique confirment les observations de Feder and Findeling (2007) qui ont obtenu des régimes hydriques similaires pour des colonnes d'un Cambisol andique non amendé (témoin) et amendé par un lisier de porc, et irrigués pendant quinze mois sur la base des conditions pluviométriques à l'île de la Réunion.

Les DBH (défaut de bilan hydrique) restent modérés tout au long de l'expérimentation (Tableau 6.2). Pour les colonnes d'Arénosol sans et avec plantes, les DBH moyens montrent des valeurs négatives et sont respectivement de -74,4 ± 12,4 et -45,4 ± 17 mm en hauteur d'eau, soit -6,9 ± 1,2 et -4,2 ± 1,6 % des apports totaux d'eau. Par contre, pour les colonnes du Fluvisol sans et avec plantes, les DBH moyens montrent des valeurs positives et sont respectivement de 39,5 ± 31 et 74,4 ± 33,58 mm en hauteur d'eau, soit 3,7 ± 2,9 et 6,9 ± 3,1 % des apports totaux d'eau. Les valeurs négatives des DBH moyens sur l'Arénosol pourraient s'expliquer par une légère sous-estimation de l'évaporation réelle de ce sol à texture typiquement sableuse tandis que celles positives obtenues sur Fluvisol seraient dues à une accumulation progressive de l'eau au sein des colonnes de sol, en raison de la texture sablo-argilo-limoneux du Fluvisol (24,9 % d'argile). En effet, Thornthwaite and Holzman (1939) ont rapporté que lorsqu'un sol sableux est humide, l'évaporation de surface de ce dernier dépasse celle mesurée dans un bac d'eau, du fait que le sol avec ses minuscules aspérités et particules sableuses présente une surface d'évaporation plus grande avec une température plus élevée que celle de l'eau au cours des jours ensoleillés. Par ailleurs, Ji and Unger (2001) ont souligné que la teneur en argile des sols influence beaucoup leur rétention en eau en limitant l'évaporation.

De l'analyse du tableau 6.2, il se dégage que la lame d'eau apportée (1076 mm) en haut des colonnes, ressort principalement en lame d'eau drainée (77 ± 2,6 % des apports pour l'Arénosol, et 78 ± 2,8 % pour le Fluvisol) (Annexe 8).

Les DBH sont faibles (< 7 % des apports) et indiquent ainsi que les conditions expérimentales ont été maîtrisées. Toutefois, les petites pertes sporadiques par certains trous latéraux (sorties des canaux de prélèvement de lixiviats à 20 cm) observées lors de l'expérimentation peuvent expliquer partiellement ces DBH.

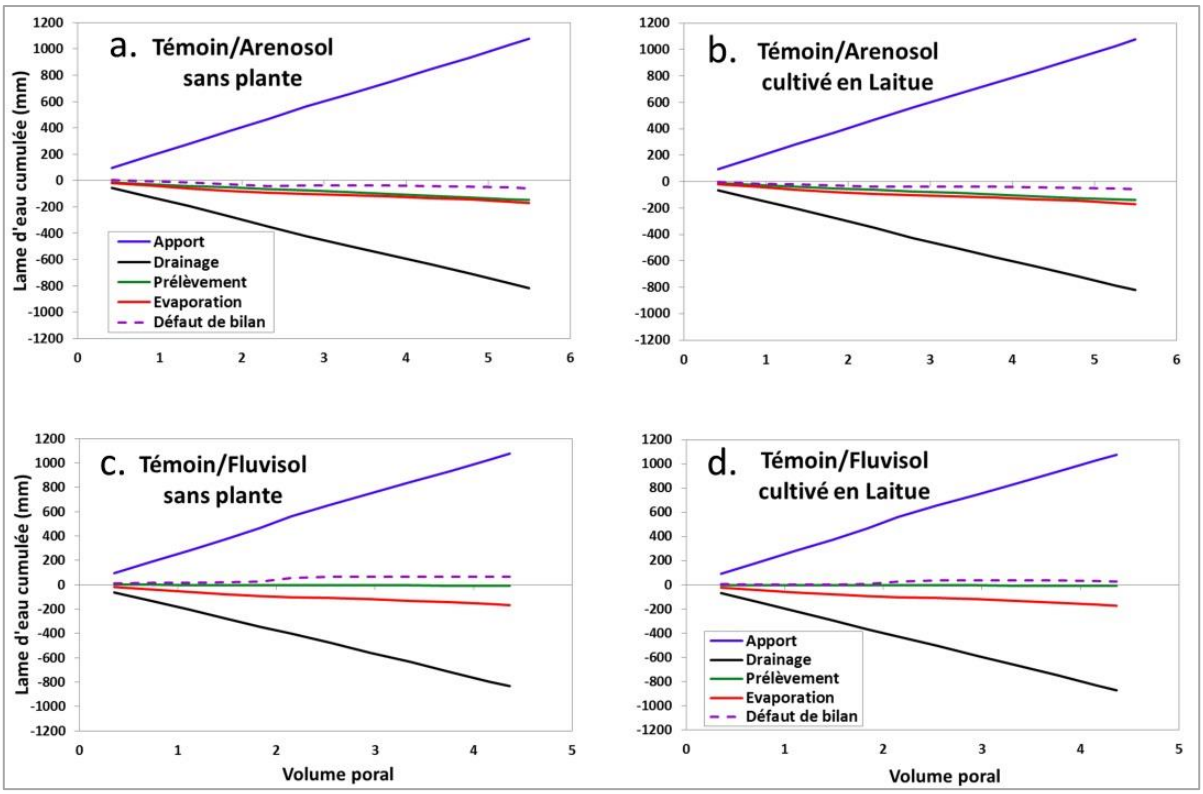



Figure 6. 2 : Évolution des termes du bilan hydrique des colonnes de sols « Témoins » sur toute la période de l'expérimentation (85 jours) : Arénosol sans plante (a) et cultivé en laitue (b) ; Fluvisol sans plante (c) et cultivé en laitue (d).

Tableau 6. 2 : synthèse de l'ensemble des termes du bilan hydrique dans les colonnes de sols entre le début et la fin de l'expérimentation.

| Colonnes de sols | | Termes du bilan hydrique (mm) | Traitements | | | | | Moyenne des Traitements |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Témoin | Boue-20 | Boue-60 | Fiente-20 | Fiente-60 | |
| **Arenosol** | **nu (sans plante)** | Apport | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 |
| | | Evaporation | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| | | Drainage | 818.7± 16.37 | 858.5 ± 17.17 | 878.4 ± 17.57 | 824.6 ± 16.49 | 857.9 ± 17.16 | 847.6 ± 25.18 |
| | | Prélèvement | 149.1 ± 11.92 | 126.9 ± 10.15 | 119.3 ± 9.54 | 144.4 ± 11.56 | 124.6 ± 9.96 | 132.9 ± 13.11 |
| | | Défaut de bilan | -61.8 ± 13.60 | -79.4 ± 17.46 | -91.6 ± 20.16 | -63 ± 13.86 | -76.4 ± 16.82 | -74.4 ± 12.40 |
| | **Cultivé en Laitue** | Apport | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 |
| | | Evaporation | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| | | Drainage | 822.2 ± 16.44 | 783.6 ± 15.67 | 832.0 ± 16.64 | 775.4 ± 15.51 | 846.8 ± 16.94 | 812 ± 31.04 |
| | | Prélèvement | 140.4 ± 11.23 | 162.0 ± 12.96 | 136.9 ± 10.95 | 149.7 ± 11.98 | 108.2 ± 8.65 | 139.4 ± 19.99 |
| | | Défaut de bilan | -56.5 ± 12.44 | -39.6 ± 8.71 | -62.8 ± 13.82 | -19.1 ± 4.21 | -48.9 ± 10.77 | -45.4 ± 17.06 |
| **Fluvisol** | **nu (sans plante)** | Apport | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 |
| | | Evaporation | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| | | Drainage | 832.7 ± 58.29 | 882.3 ± 61.76 | 815.2 ± 57.06 | 873.7 ± 61.16 | 880.6 ± 61.64 | 856.9 ± 30.86 |
| | | Prélèvement | 8.3 ± 7.80 | 7.6 ± 3.20 | 10.8 ± 4.54 | 7.3 ± 3.06 | 14.2 ± 5.94 | 9.6 ± 2.88 |
| | | Défaut de bilan | 65 ± 7.80 | 16.1 ± 1.93 | 80 ± 9.60 | 25.1 ± 3.01 | 11.3 ± 3.0 | 39.5 ± 31.0 |
| | **Cultivé en Laitue** | Apport | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 | 1076 |
| | | Evaporation | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| | | Drainage | 873.1 ± 61.11 | 825.7 ± 57.80 | 817.9 ± 57.26 | 796.5 ± 55.75 | 839.8 ± 58.78 | 830.6 ± 28.45 |
| | | Prélèvement | 6.7 ± 2.83 | 5.8 ± 2.43 | 8.6 ± 3.61 | 14.6 ± 6.15 | 4.3 ± 1.81 | 8 ± 4.0 |
| | | Défaut de bilan | 26.2 ± 3.14 | 74.5 ± 8.94 | 114.5 ± 13.74 | 94.9 ± 11.39 | 61.9 ± 7.43 | 74.4 ± 33.58 |

### 6.3.2- Évolutions des paramètres physico-chimiques des lixiviats

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH et COD) pouvant influencer la mobilité des ETM dans les colonnes de sols avant d'étudier le transfert des ETM *via* les lixiviats vers les profondeurs.

#### 6.3.2.1- Évolution des pH des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes

La Figure 6.3 montre les évolutions des pH moyens des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols avec plantes et sans plantes au cours des deux cycles de laitue.

Dans les colonnes d'Arénosol, les pH des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur ont diminué significativement ($p<0.05$) pour le traitement Boue-60 comparativement au témoin. Cette acidification observée dès le 1$^{er}$ apport de boues, s'est accentuée à la suite du 2$^{e}$ apport. Par contre, les autres traitements n'ont pas montré de différences significatives par rapport au témoin, à l'exception du traitement Boue-20 qui a induit une acidification à partir du 2$^{e}$ apport. Comme, nous l'avons indiqué dans le chapitre 5, cette acidification est due à la décomposition des acides carboxyliques contenus dans la boue et à la nitrification de l'ammonium libérant des ions $H^+$. Cette acidification des lixiviats induite par les boues dans l'Arénosol confirme les observations de Speir et al. (2003), qui ont constaté une acidification des eaux souterraines peu profondes (2,25 – 5,5 m) d'un sol sableux amendé par de fortes doses de boues de STEP. Feder et al. (2015) ont souligné que l'acidification des lixiviats au cours de la minéralisation des PRO incorporés au sol est liée au processus de nitrification qui produit des nitrates et des protons à partir de l'ammonium.

Pour les colonnes de Fluvisol, aucune différence significative entre les traitements n'est observée pour le pH des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur.

ARENOSOL

FLUVISOL

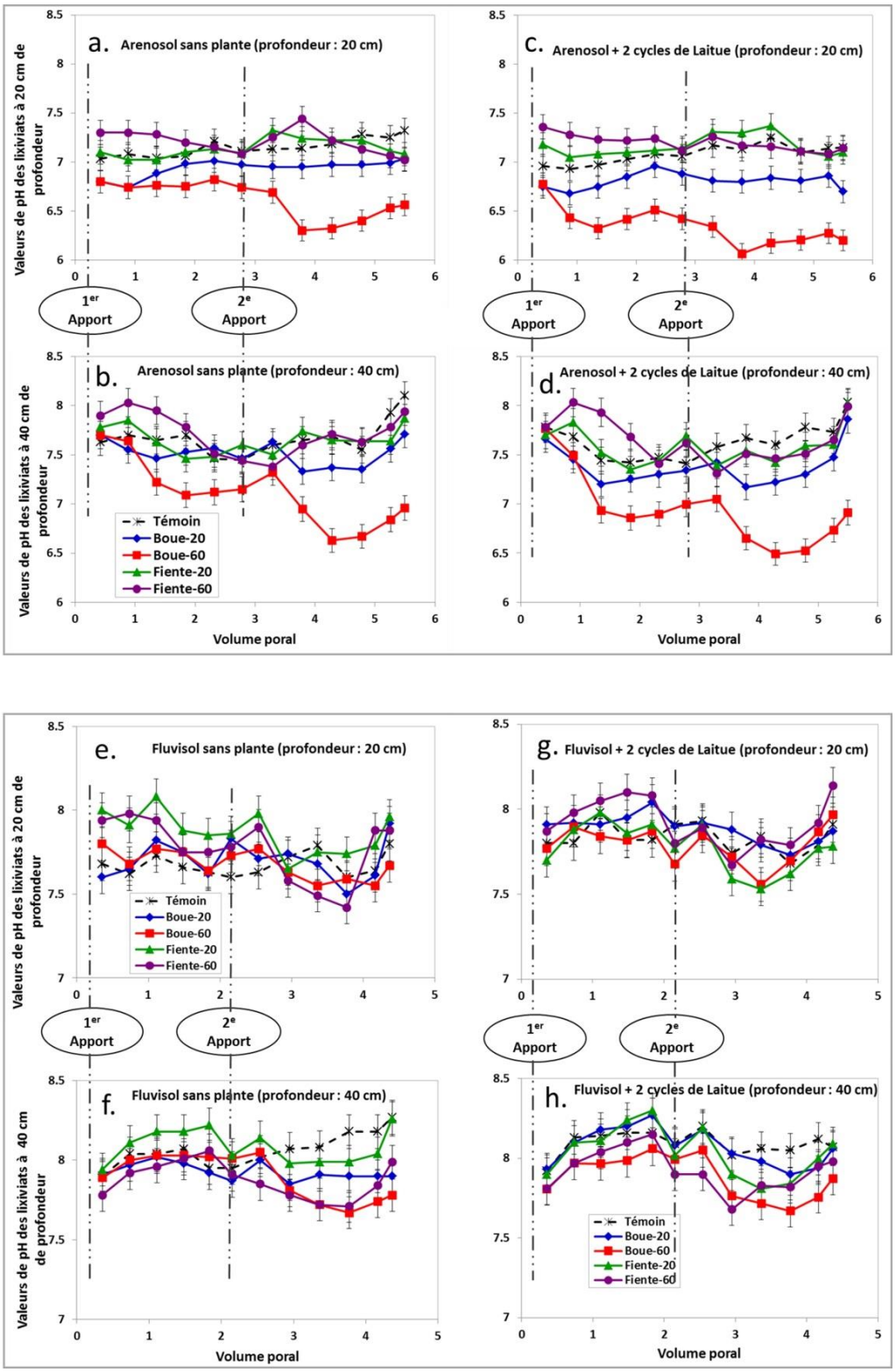



Figure 6. 3 : Évolution des pH moyens des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types des moyennes des répétitions de chaque modalité.

### 6.3.2.2- Évolution des concentrations en COD des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes

Les concentrations en COD des lixiviats aux deux profondeurs des colonnes cultivées en laitue sont similaires à celles des colonnes sans plantes pour les deux sols (Figure 6.4). Ceci indique que les plantes de laitue n'ont pas eu d'effet significatif sur la migration du COD vers les profondeurs. Ceci est contraire aux observations de Bolan et al. (2011) qui ont constaté de fortes quantités de MOD lixiviées sous des sols cultivés comparativement aux sols nus. Toutefois, les processus rhizosphériques induits par les espèces de plantes cultivées influencent différemment les propriétés chimiques et physiques des sols (Pinto et al., 2014).
Pour les deux sols, le traitement Fiente-60 a engendré des augmentations significatives ($p<0,05$) de concentrations en COD des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes comparativement aux autres traitements-PRO et au témoin. En quantité importante, la MOD est généralement très mobile dans le profil des sols en raison de sa charge négative (Dunnivant et al., 1992). Les concentrations en COD de nos lixiviats montrent des pics d'élution entre 0,5 et 1 VP après le 1$^{er}$ apport de Fiente-60, puis décroissent au cours du temps, et ré-augmentent à la suite du 2$^{e}$ apport avant de diminuer à nouveau. En outre, ces concentrations de COD sont plus élevées dans les colonnes d'Arénosol que du Fluvisol (Figure 6.4). Ceci pourrait s'expliquer par une rétention partielle du COD par le mécanisme d'adsorption dans les colonnes du Fluvisol qui est de texture sablo-argilo-limoneux et riche en matière organique comparativement à l'Arénosol. En effet, la minéralogie et la teneur en matière organique endogène des sols influencent fortement leur capacité à adsorber la MOD (Jardine et al., 1989). L'adsorption de la MOD aux composants du sol est une propriété importante contrôlant la lixiviation de la MOD dans le profil du sol (Kalbitz et al., 2000; Marschner and Kalbitz, 2003).

Pour les autres traitements-PRO dans les deux sols, à l'exception de Fiente-20 dans les colonnes d'Arénosol, les concentrations en COD des lixiviats aux deux profondeurs sont faibles et varient peu au cours du temps. Ces faibles concentrations en COD des lixiviats pourraient s'expliquer par les faibles quantités de COD libéré par les boues, et leur rétention partielle par les ligands inorganiques contenus dans les sols.

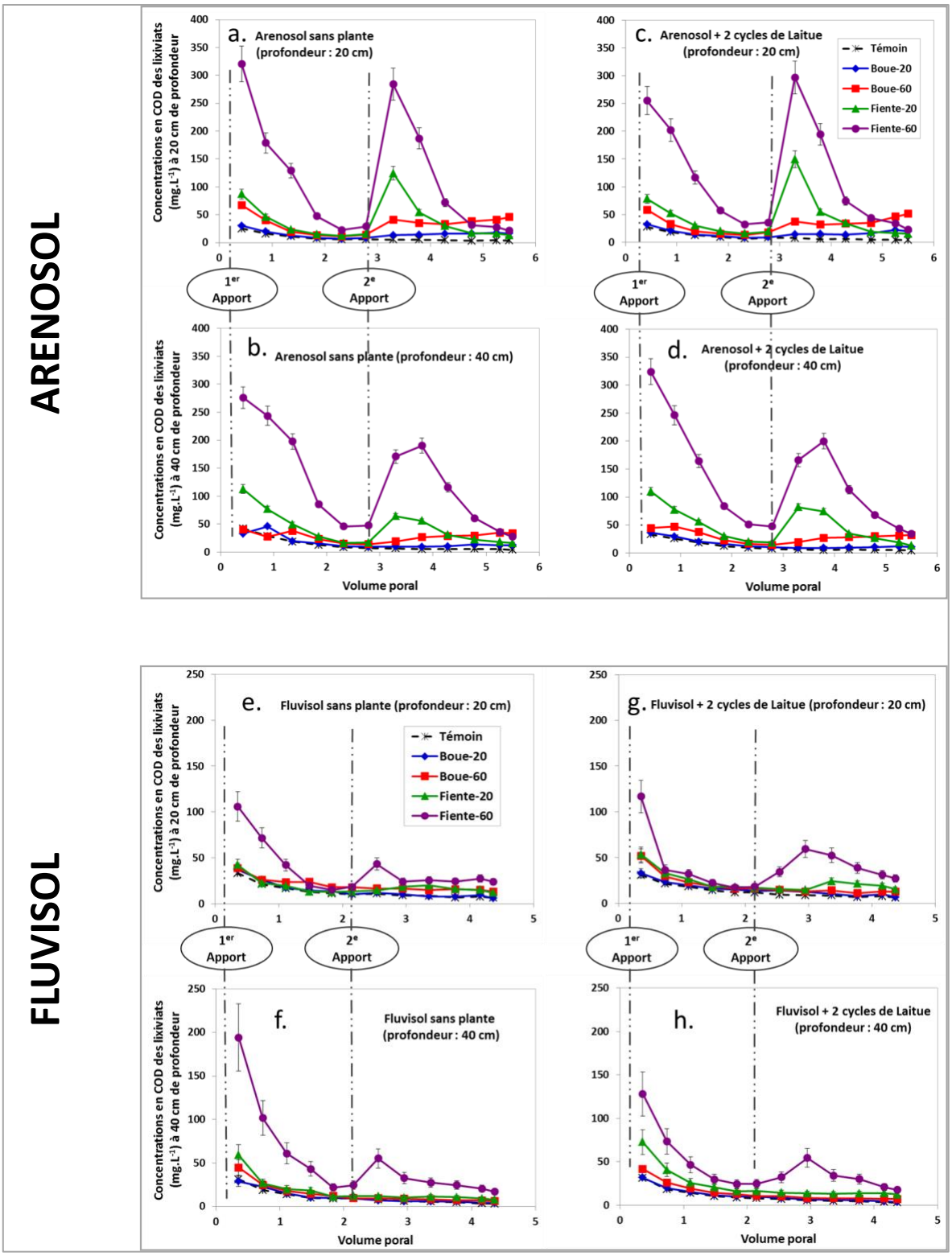



Figure 6. 4 : Évolution des concentrations moyennes en COD des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO.

### 6.3.2.3- Évolution des concentrations en ETM des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes

Les concentrations en Cu, Pb et Cd des lixiviats sont significativement ($p<0,05$) plus élevées dans les colonnes de l'Arénosol comparativement au Fluvisol pour les deux profondeurs. Les faibles concentrations en ETM des lixiviats obtenues dans le Fluvisol seraient dues à la rétention d'une partie des ETM solubles dans la phase solide de ce sol possédant une CEC élevée (30,2 cmol(+)/kg). En effet, les interactions entre les solutés et la phase solide des sols ayant de fortes CEC ont été soulignées par Madeira et al. (2003).

Les concentrations en Cu, Pb et Cd des lixiviats à la profondeur 40 cm sont faibles par rapport à celles observées à la profondeur 20 cm des colonnes (Figure 6.5 et Annexes 10 et 11). Pour le Cu dans les deux sols, le Pb et le Cd dans l'Arénosol, le traitement Fiente-60 a engendré de significatives augmentations ($p<0,05$) de concentrations en ces ETM dans les lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur des colonnes comparativement aux autres traitements-PRO et aux Témoins. Pour les deux profondeurs, les maxima des courbes d'élution de Cu, Pb et Cd sont situés entre 0,5 et 1 VP après chaque apport de Fiente-60. L'évolution des concentrations en Cu des lixiviats des colonnes de l'Arénosol à la suite des apports de Fiente-60 confirme les observations de Delgado Arroyo et al. (2014) qui ont enregistré des concentrations en Cu évoluant de 211,22 ± 15,25 à 162,06 ± 3,98 $\mu g.L^{-1}$ dans des lixiviats collectés à 30 cm de profondeur des colonnes d'un sol sablo-limoneux amendé par des litières de volailles au cours des 12 premiers jours après l'amendement.

Dans les colonnes de l'Arénosol, de significatives augmentations de concentrations en Zn des lixiviats ont été observées à la profondeur 20 cm pour le traitement Fiente-60, et à la profondeur 40 cm pour les traitements « Fientes » et Boue-60 comparativement au Témoin, tandis qu'aucune différence significative n'est observée entre les traitements et les profondeurs pour les colonnes du Fluvisol (Figure 6.6). Les augmentations de concentrations en Zn des lixiviats observées à 40 cm de profondeur des colonnes de l'Arénosol (sableux) amendé par la Boue-60 confirment les résultats obtenus par Antoniadis and Alloway (2002a). En effet, lors d'une étude de lixiviation du Zn en colonnes d'un sol sableux amendé par différentes doses (0, 10 et 50 $t.ha^{-1}$) de boues de STEP, ces auteurs ont observé des concentrations en Zn significativement plus élevées dans les lixiviats collectés à 40 cm de profondeur des colonnes amendées à 50 $T.ha^{-1}$ par rapport au témoin. En outre, Toribio and Romanya (2006) ont souligné que les concentrations en ETM des lixiviats dépendent des caractéristiques physico-chimiques du sol et du type de PRO apporté au sol.

Les comportements du Cu et du Zn dans les colonnes du Fluvisol confirment ceux observés par Cambier et al. (2014) dans un Luvisol (limoneux en surface et argileux en profondeur) amendé par des fumiers de bovins. En effet, ces auteurs ont observé dans des lixiviats collectés à 45 et 100 cm du Luvisol amendé par ces PRO, des concentrations en Cu significativement élevées comparativement à celle du témoin, tandis qu'aucun effet significatif n'est observé pour le Zn.

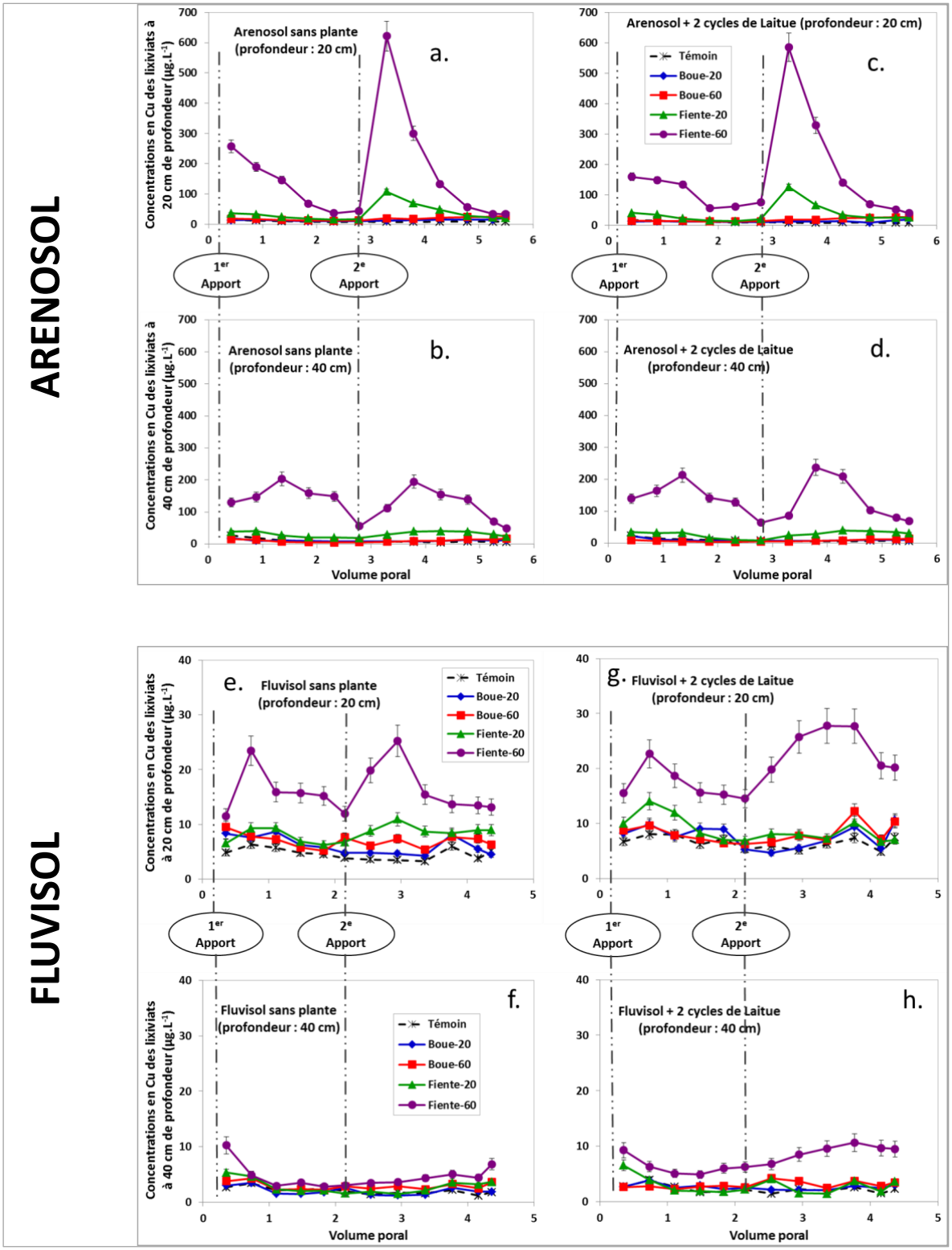



Figure 6. 5 : Évolution des concentrations moyennes en Cu des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO.

ARENOSOL

FLUVISOL

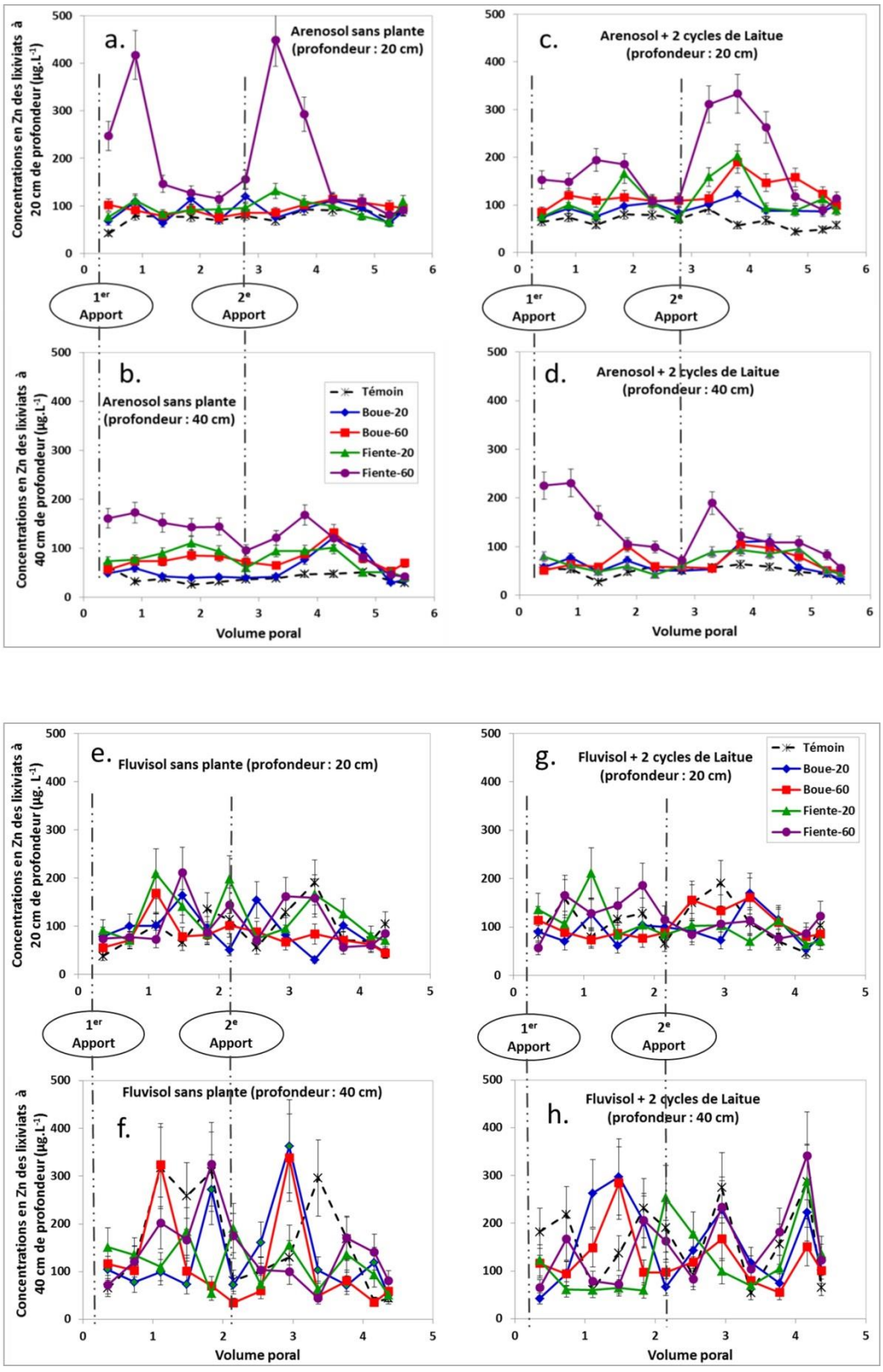



Figure 6. 6 : Évolution des concentrations moyennes en Zn des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO.

### 6.3.3- Influence du carbone organique dissous sur la mobilité des ETM dans l'Arénosol et le Fluvisol : relations linéaires simples entre les concentrations en ETM et la concentration en COD des lixiviats à 20 et 40 cm de profondeur

Une analyse de régression linéaire simple n'a pas révélé de corrélation significative entre le pH et les concentrations en ETM aux deux profondeurs étudiées des deux sols.

Par contre, la concentration en COD des lixiviats semble contrôler significativement la mobilité et la migration de certains ETM vers les profondeurs pour tous ou certains traitements, notamment les « Fientes » dans les colonnes de l'Arénosol et du Fluvisol (Tableau 6.3 et Annexes 12 et 13).

Tableau 6. 3 : synthèse des résultats d'analyse de régression linéaire simple entre les concentrations en ETM et COD des lixiviats collectés aux profondeurs 20 et 40 cm des colonnes de l'Arénosol et du Fluvisol.

| | | **Coefficients de Corrélations linéaires (R) entre concentrations en ETM et COD des lixiviats aux deux profondeurs des colonnes de sols** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Profondeur 20 cm** | | | | **Profondeur 40 cm** | | | |
| | | **Zn** | **Cu** | **Pb** | **Cd** | **Zn** | **Cu** | **Pb** | **Cd** |
| **Arenosol** | **Témoin** | NS | **0.93*** ** | NS | **0.60** ** | NS | **0.98*** ** | NS | NS |
| | **Boue-20** | NS | **0.47*** | NS | **0.56** ** | NS | **0.63** ** | NS | NS |
| | **Boue-60** | NS | **0.63** ** | NS | **0.50*** | NS | **0.48*** | NS | NS |
| | **Fiente-20** | **0.60** ** | **0.87*** ** | **0.79*** ** | **0.71** ** | **0.46*** | **0.40*** | **0.82*** ** | **0.87*** ** |
| | **Fiente-60** | **0.72*** ** | **0.83*** ** | **0.96*** ** | **0.85*** ** | **0.85*** ** | **0.51*** | **0.84*** ** | **0.94*** ** |
| **Fluvisol** | **Témoin** | NS | NS | **0.79*** ** | NS | NS | NS | NS | NS |
| | **Boue-20** | NS | NS | **0.82*** ** | NS | NS | NS | NS | NS |
| | **Boue-60** | NS | NS | **0.51*** | NS | NS | NS | NS | NS |
| | **Fiente-20** | NS | **0.42*** | **0.77*** ** | **0.61** ** | NS | **0.72*** ** | **0.50*** | NS |
| | **Fiente-60** | NS | **0.45*** | **0.86*** ** | **0.84*** ** | NS | **0.40*** | **0.75*** ** | NS |

NS = non significatif ; Seuil de signification : * = $p < 0.05$, ** = $p < 0.01$, *** = $p < 0.001$

En effet, dans les colonnes de l'Arénosol, les concentrations en Cu sont significativement corrélées avec les concentrations en COD des lixiviats aux profondeurs 20 et 40 cm pour tous les traitements, tandis que dans les colonnes du Fluvisol, seuls les traitements « Fientes » présentent des corrélations significatives entre les concentrations en Cu et COD des lixiviats aux deux profondeurs. Ces résultats confirment les observations de De Conti et al. (2016) qui ont obtenu lors d'une expérimentation en colonnes d'un sol limono-sableux amendé par des lisiers de porc, de significatives corrélations entre le Cu soluble et le COD dans la solution de sol jusqu'à 60 cm de profondeur.

Pour les traitements « Fientes », nous avons observé des corrélations significatives entre les concentrations en Zn et COD des lixiviats aux profondeurs 20 et 40 cm des colonnes de l'Arénosol, tandis qu'aucune corrélation significative n'est observée entre les concentrations en Zn et COD des lixiviats aux deux profondeurs des colonnes du Fluvisol. Ainsi, le COD relargué par les PRO a influencé différemment la mobilité et le transfert de Cu et Zn dans ces deux sols. Tipping (2004) a rapporté que la MOD est un facteur clé pour la complexation des ETM dans la solution du sol. Cette complexation des ETM par la MOD entraîne une diminution de l'absorption et une augmentation de la mobilité de ces ETM dans les sols (Antoniadis & Alloway, 2002b ; Zhou & Wong, 2001). Le Cu présente une forte affinité de

complexation avec les MOD comparativement au Zn dans la solution du sol (Milne et al., 2003 ; Zhao et al., 2007). Temminghoff *et al.* (1997) ont constaté que 99 % du Cu soluble était complexé par le COD dans la solution d'un sol sableux contaminé par le Cu et ayant pour pH 6.6, augmentant ainsi la mobilité de cet ETM. Par ailleurs, dans une étude en colonnes de sols sableux (Haplic Alisol) et calcaire limono-sableux (Calcaric Fluvisol), Zhao et al. (2007) ont constaté que la mobilité du Cu est fortement contrôlée par le COD, tandis que celle du Zn est principalement déterminée par le calcium (Ca) et dans une moindre mesure par le COD. Selon ces auteurs, la forte corrélation négative entre les concentrations en Zn et Ca de la solution du sol peut être expliquée par la compétition entre les deux cations ($Zn^{2+}$ et $Ca^{2+}$) pour les sites de sorption dans la matrice du sol, réduisant ainsi la complexation du Zn par le COD. En outre, Temminghoff *et al.* (1997) ont rapporté que la mobilité du COD dans le profil du sol est très sensible au pH et à la concentration en calcium. Les fortes corrélations positives entre les concentrations en Cu et COD observées dans les lixiviats aux deux profondeurs des colonnes de l'Arénosol, sont donc liées à un fort taux de complexation du Cu par le COD dans ces lixiviats, dont le pH varie de 6.2 à 8.1 pour tous les traitements dans ce sol. Par contre, l'absence de corrélation significative entre les concentrations en Zn et COD des lixiviats aux deux profondeurs des colonnes du Fluvisol (modérément calcaire) serait due à une forte adsorption du Zn sur les carbonates en défaveur de sa complexation par le COD. Martinez and Motto (2000) ont rapporté que les carbonates du sol peuvent avoir des effets directs ou indirects sur la mobilité des ETM : directs par leurs interactions de surface, et indirects par leur effet de pH sur d'autres constituants du sol.

Pour le Pb, dans les colonnes de l'Arénosol, seuls les traitements « Fientes » ont induit de significatives corrélations entre les concentrations en Pb et COD des lixiviats aux profondeurs 20 et 40 cm, tandis que dans les colonnes du Fluvisol, de significatives corrélations ont été observées entre les concentrations en Pb et COD à la profondeur 20 cm pour tous les traitements, et uniquement pour les « Fientes » à la profondeur 40 cm.

Concernant le Cd, dans les colonnes de l'Arénosol, de significatives corrélations ont été observées entre les concentrations en Cd et COD à la profondeur 20 cm pour tous les traitements, et uniquement pour les « Fientes » à la profondeur 40 cm. Pour les colonnes du Fluvisol, les traitements « Fientes » ont induit de significatives corrélations entre les concentrations en Cd et COD des lixiviats à la profondeur 20 cm uniquement.

Ces résultats indiquent que le COD est le principal facteur qui contrôle la mobilité des ETM avec la profondeur de ces sols. De nombreux auteurs tels que Antoniadis and Alloway (2002a) et Tipping (2004) l'ont déjà souligné. Cette influence du COD dépend de son pourvoir spécifique de complexation avec chaque ETM, du type de PRO incorporé au sol, et des propriétés physico-chimiques (texture et teneurs en ligands organiques et inorganiques) du sol. En effet, d'après nos résultats, les traitements « Fientes » ont induit de fortes corrélations significatives entre les concentrations en COD et tous les ETM dans les lixiviats aux deux profondeurs des colonnes de l'Arénosol ; les fortes concentrations en ETM des lixiviats étant induites par la Fiente-60. Ceci est dû aux quantités relativement importantes de COD libéré lors de la minéralisation des fientes apportées à l'Arénosol, et à la texture sableuse de ce sol qui favorise les transferts vers les profondeurs. Bolan et *al.* (2004) et Li and Shuman (1997b) ont rapporté que l'application des fientes de volailles sur les sols agricoles augmente significativement la solubilité des ETM, en raison de la complexation de ces derniers par le COD qui les rend plus mobiles dans les profils de ces sols. Par ailleurs, Bolan et al. (2011) ont montré que les MOD qui migrent dans le profil du sol, peuvent

interagir avec les surfaces des oxyhydroxydes (de Fe et Al) en libérant les ETM qui y sont préalablement adsorbés, et par conséquent augmenter la mobilité de ces ETM.

### 6.3.4- Flux cumulés en ETM à l'entrée, 20 et 40 cm des colonnes d'Arénosol et du Fluvisol sans plantes et cultivées

La Figure 6.7 indique les flux cumulés des ETM lixiviés aux profondeurs 20 et 40 cm comparés à ceux apportés par l'eau d'irrigation à l'entrée (0 cm) des colonnes de sols au terme de l'expérimentation.

Au sein d'un même type de sol, pour tous les ETM à l'exception du Cd dans les colonnes d'Arénosol (Fig. 6.7 g), les flux cumulés des ETM lixiviés aux deux profondeurs des colonnes cultivées en laitue sont similaires ($p>0,05$) à ceux des colonnes sans plante. Ceci indique que la culture de laitue sur les deux sols n'influence pas la mobilité des ETM avec la profondeur. Greter-Domergue et Vedy (1989) ont d'ailleurs rapporté que l'effet de la couverture végétale sur le transfert des ETM par drainage dans les profils de sols varie en fonction de l'ETM considéré et de la nature du substrat minéral.

Le traitement Fiente-60 a induit de significatives augmentations ($p<0,05$) de flux cumulés de Zn lixivié à la profondeur 20 cm de l'Arénosol tandis que les autres traitements ont induit des flux inférieurs ou similaires au flux cumulé apporté par l'eau d'irrigation. Dans les colonnes du Fluvisol, les traitements n'ont pas eu d'effet significatif sur les flux cumulés de Zn lixivié aux deux profondeurs comparativement au flux cumulé apporté par l'eau d'irrigation.

Les flux cumulés de Cu, Pb et Cd lixiviés aux profondeurs 20 et 40 cm des colonnes de l'Arénosol (Figure 6.7 c, e et g respectivement) sont significativement ($p<0,05$) plus élevées que ceux enregistrés dans les colonnes du Fluvisol (Figure 6.7 d, f et h respectivement) ; ces flux étant plus élevés à la profondeur 20 cm comparativement à la profondeur 40 cm des colonnes. Les faibles flux cumulés de ces ETM obtenus dans les lixiviats des colonnes du Fluvisol seraient dus à une forte rétention de ces ETM par les ligands inorganiques (argile et carbonates) et organiques contenus dans ce sol qui a une CEC (30,2 cmol(+)/kg) élevée. En effet, Fadiran *et al.* (2014) ont rapporté que les sols présentant de fortes CEC ont une plus grande tendance à retenir les ETM en réduisant significativement leur mobilité.

Pour ces ETM (Cu, Pb et Cd), les traitements Fiente-60 suivis de Fiente-20 ont induit des augmentations significatives des flux cumulés et lixiviés aux deux profondeurs des colonnes de l'Arénosol (sableux) comparativement au témoin, tandis que dans le Fluvisol, seule la Fiente-60 a induit des augmentations significatives des flux cumulés pour ces ETM à la profondeur 20 cm des colonnes comparativement au témoin et aux flux cumulés par l'eau d'irrigation. Ces résultats confirment les constats de Zhou and Wong (2001) qui ont rapporté que l'application de fortes doses de PRO (riches en matière organique facilement décomposable) sur des sols sableux ou calcaires argilo-limoneux facilitent la lixiviation des ETM sous forme de complexes organométalliques solubles. Néanmoins, la lixiviation des ETM dans les sols à texture argileuse est généralement limitée en raison de l'abondance des sites d'adsorption pour les complexes ETM-MOD (Kaschl et al., 2002).

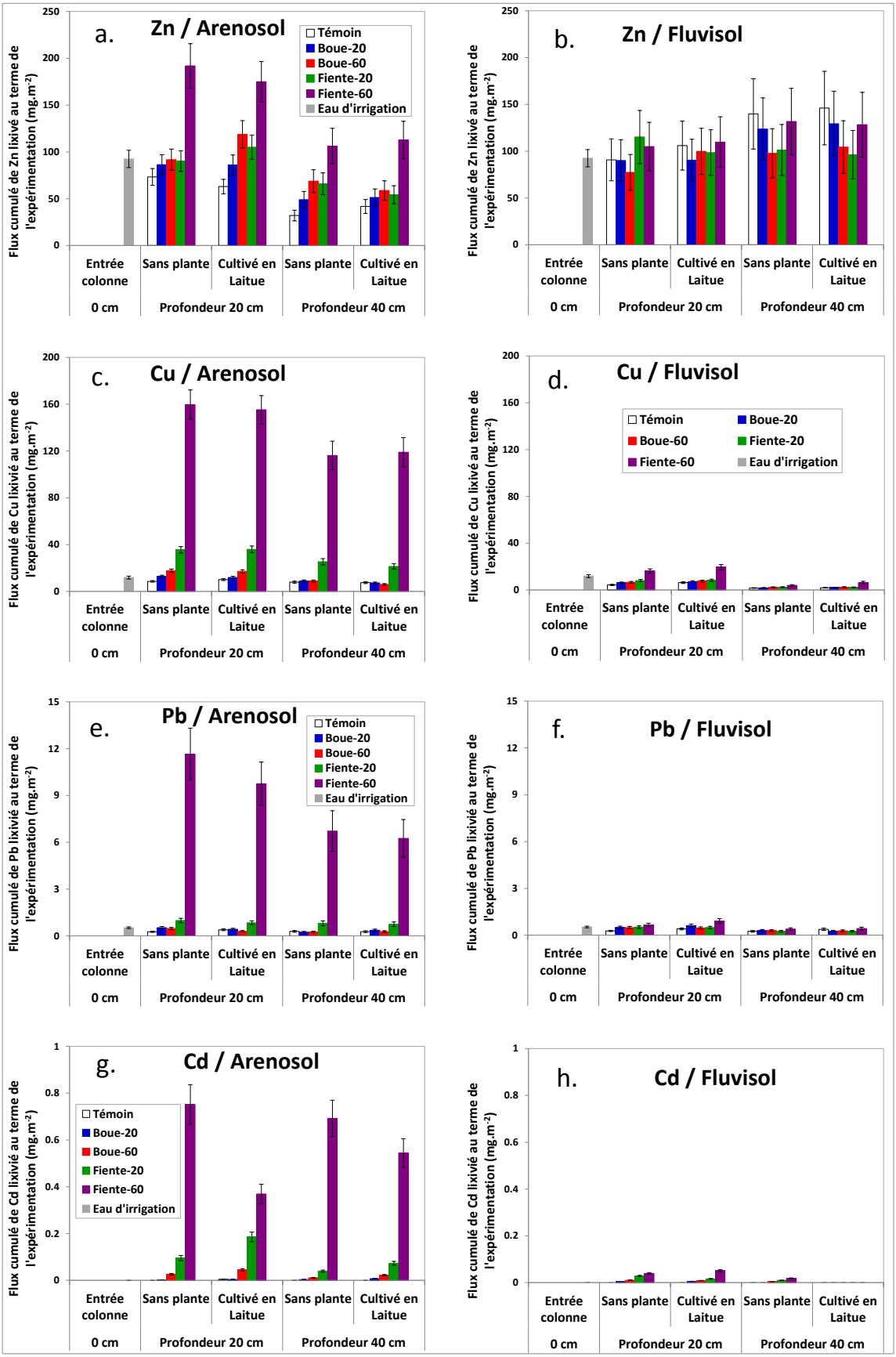



Figure 6. 7 : Flux cumulés de Zn, Cu, Pb et Cd lixiviés à 20 et 40 cm des colonnes d'Arénosol (a, c, e et g respectivement) et Fluvisol (b, d, f et h respectivement) sans plante et cultivés après deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO. Valeurs moyennes ± écarts-type.

Ces résultats indiquent que les flux de migration des ETM dans le profil de ces sols étudiés sont fortement influencés par les propriétés physico-chimiques des sols, la nature et la dose des PRO qui y sont apportés.

Dans l'Arénosol, la migration de Zn, Cu et Pb vers les profondeurs se fait suivant un gradient décroissant sous l'influence du COD apporté par les PRO notamment la Fiente-60. La migration de ces ETM vers les profondeurs de l'Arénosol pourrait donc entraîner une contamination des eaux souterraines qui sont peu profondes (variant de moins d'un mètre à 10 m) *in situ*. En effet, dans la littérature, de nombreux auteurs ont rapporté que la mobilité des ETM en présence d'importante quantité de COD dans les profils de sols conduit à la pollution des eaux souterraines (Christensen and Christensen, 2000 ; Kaschl *et al*., 2002).

### 6.3.5- Impacts des apports successifs de PRO sur la culture de laitue en colonnes

#### 6.3.5.1- Impacts des apports de PRO sur la biomasse de laitue

Les biomasses des laitues cultivées sur les colonnes du Fluvisol sont significativement ($p<0,0001$) supérieures à celles de l'Arénosol pour les deux cycles de laitue. Pour les deux cycles de laitue sur les deux sols, les traitements PRO ont induit des augmentations significatives ($p<0,0001$) de biomasse comparativement aux témoins. L'augmentation des rendements de laitue est en relation avec les teneurs en matière organique et nutriments : N, P, K, etc. qui ont augmentées à la suite de l'apport des PRO dans ces sols. Ces résultats concordent avec les conclusions de nombreux auteurs ayant mené également des études sur des légumes-feuilles comme *Lactuca sativa* (Coria-Cayupan et al., 2009) et *Cichorium spinosum* (Papafilippaki et al., 2015). En effet, ces auteurs ont observé des augmentations significatives de rendements de ces légumes sur différents types de sols (sableux et argileux) amendés par des composts de divers substrats organiques (fumiers de bovins, déchets solides municipaux et déchets organiques agro-industriels).

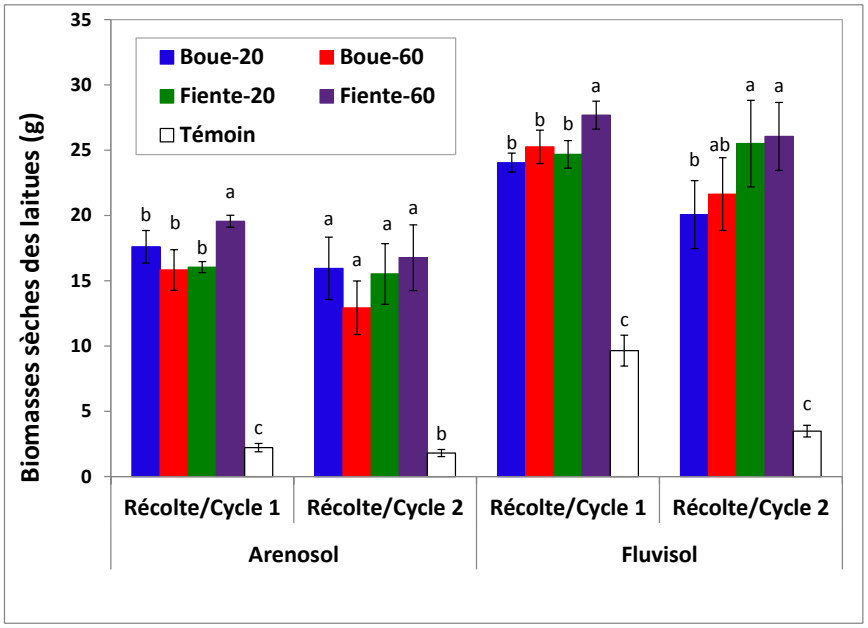



Figure 6. 8 : biomasses sèches récoltées au terme des deux cycles culturaux de laitue sur les colonnes de sols. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types des moyennes des répétitions de chaque modalité. Les moyennes suivies d'une même lettre au sein d'une même série ne sont pas significativement les unes des autres au seuil de 5 %.

### 6.3.5.2- Facteurs de bioaccumulation des ETM dans les plantes de laitues

Le facteur de bioaccumulation (FBA) d'un ETM dans la plante est utilisé pour décrire l'ampleur de l'accumulation de cet ETM dans les tissus de la plante.

La Figure 6.9 présente les FBA du Zn, Cd, Cu et Pb des plantes de laitues récoltées sur les colonnes de sols au terme des deux cycles culturaux.

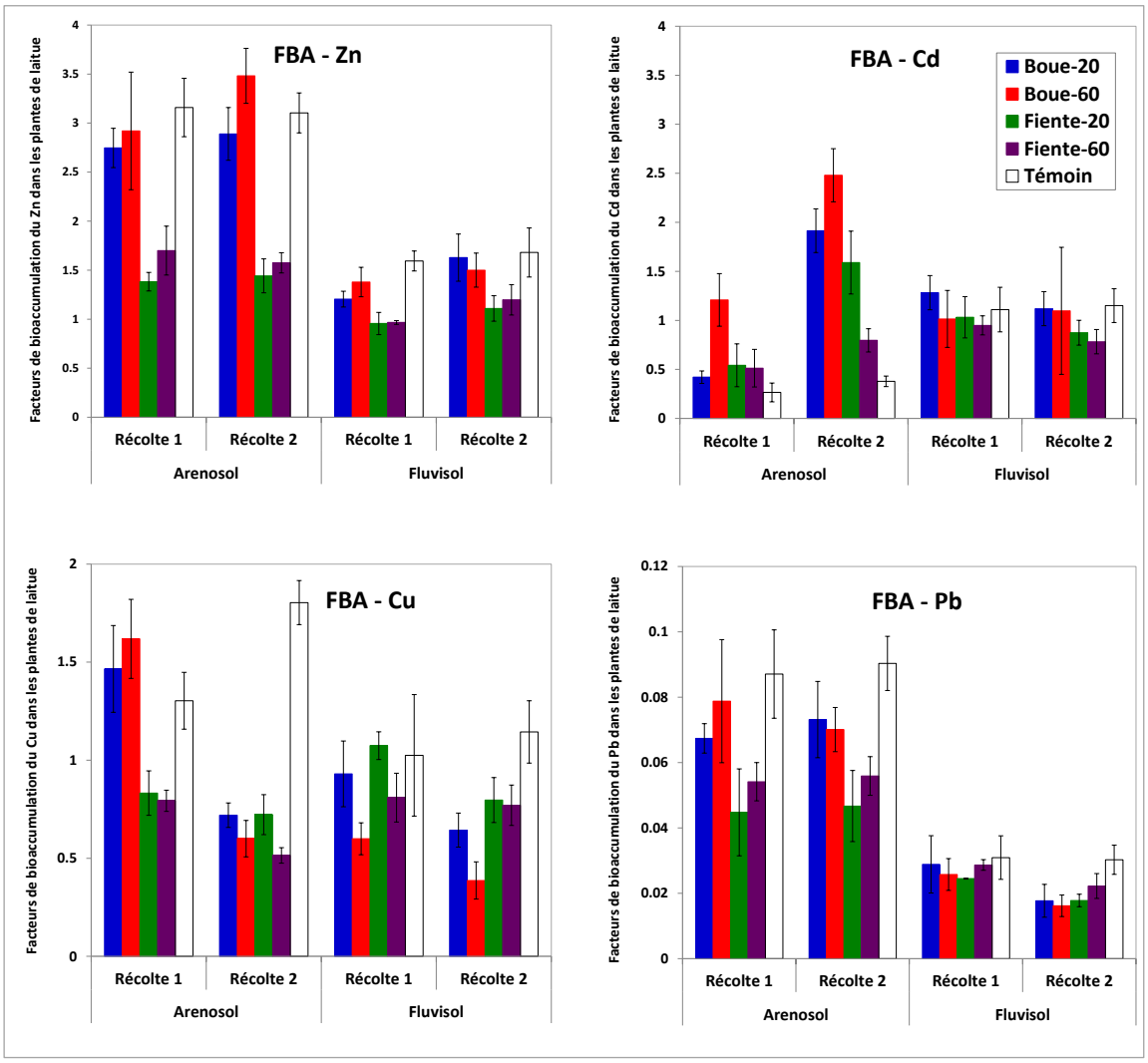



Figure 6. 9 : Facteurs de bioaccumulation (FBA) des ETM dans les plantes de laitue pour les deux cycles culturaux. Valeurs moyennes ± écarts-type.

#### *Ampleur de l'accumulation des ETM dans les plantes*

Dans les deux sols, pour tous les traitements, les FBA-Zn sont les plus élevés (variant de 1 ± 0,1 à 3,5 ± 0,3) suivis de FBA-Cd (variant de 0,3 ± 0,1 à 2,5 ± 0,3), FBA-Cu (variant de 0,4 ± 0,1 à 1,8 ± 0,1) et FBA-Pb (variant de 0,02 ± 0,004 à 0,09 ± 0,008) qui sont les plus faibles dans les plantes. Ainsi, l'ordre de classement des FBA des ETM dans les plantes de laitues est le suivant : Zn>Cd≈Cu>>Pb. Ces résultats sont en concordance avec nos résultats d'extraction chimique séquentielle (Chapitre 4) et de mesures de disponibilité par la DGT (Chapitre 5) qui ont révélé une disponibilité plus élevée pour le Zn et le Cd, et faible pour le Pb dans ces sols. Ces résultats sont conformes à ceux rapportés par de nombreux auteurs qui ont observé des FBA élevés pour le Zn et le Cd par rapport à d'autres ETM dans plusieurs espèces de plantes

hyper-accumulatrices, en raison de la forte mobilité et disponibilité de ces ETM dans les sols (Fischerova et al., 2006; Lokeshweri and Chandrappa, 2006 ; Saraswat and Rai, 2009). Khan et al. (2015) ont souligné que les laitues sont considérées comme des hyper-accumulatrices d'ETM. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté que les plantes présentant des valeurs de FBA supérieures à 1 sont considérées comme des hyper-accumulatrices d'ETM (Ondo et al., 2013 ; Saraswat and Rai, 2009). Néanmoins, Ramos *et al.* (2002) ont rapporté que les espèces *Lactuca sp* sont capables de conserver le Cd accumulé dans la paroi cellulaire, et de ce fait, sont plus tolérantes au Cd que d'autres plantes (haricots, pois, etc.) et peuvent survivre avec des concentrations élevées de Cd dans les pousses sans montrer aucun symptôme de toxicité.

Les FBA de Zn, Cu et Pb obtenus dans nos plantes de laitues sont inférieurs à ceux observés dans les laitues cultivées sur un sol sableux de la ville de Libreville (Gabon) en région tropicale humide (15,34 pour le Zn, 4,24 pour le Cu, et 0,12 pour le Pb) (Ondo, 2011).

***Comparaison entre les sols***

Pour le Zn et le Pb, les FBA dans les plantes de laitues récoltées sur les colonnes d'Arénosol sont significativement ($p<0,05$) élevés par rapport au Fluvisol ; les FBA-Zn et FBA-Pb dans les plantes de laitue de la récolte 1 étant similaires à ceux de la récolte 2 pour un même sol. Ces résultats de FBA de Zn et de Pb obtenus dans les plantes au niveau de l'Arénosol (sableux), s'expliqueraient par la forte disponibilité de ces ETM dans ce dernier comparativement au Fluvisol (sablo-argilo-limoneux) (Chapitre 5.4.2). En effet, le taux d'accumulation des ETM par les plantes dépend des espèces et des propriétés du sol, tels que le pH, la capacité d'échange cationique et la distribution des ETM dans les différentes fractions du sol (Boim et al., 2016; Cui et al., 2004 ; Kos et al., 2003). Khan et al. (2015) ont rapporté que la bioaccumulation des ETM dans les plantes cultivées sur des sols sableux est plus élevée que celle des plantes cultivées sur des sols argilo-limoneux, en raison de la plus grande disponibilité de ces ETM dans les sols sableux comparativement aux sols argileux.

***Comparaison entre les traitements***

Dans les deux sols étudiés, les traitements « fientes » ont abaissé significativement ($p<0,05$) les FBA-Zn dans les plantes de laitue comparativement aux traitements « boues » qui sont similaires au témoin. Cette réduction a été également observée pour les FBA-Pb dans les plantes des récoltes 1 et 2 sur l'Arénosol, et pour les FBA-Cu dans les plantes de la récolte 1 sur ce même sol. Cette tendance à la baisse des FBA de ces ETM dans les plantes induite par les traitements « fientes » pourrait s'expliquer par une limitation de la biodisponibilité de ces ETM au profit d'un accroissement de leur mobilité et par conséquent leur migration dans le profil du sol. En effet, de nombreux auteurs ont rapporté que l'application des fumiers d'élevages (volailles et porcins) aux sols agricoles entraîne une augmentation significative des formes organométalliques solubles contre une réduction des formes libres du Zn et Cu dans les lixiviats, indiquant ainsi une grande mobilité et une faible biodisponibilité de ces ETM dans le profil des sols (Aldrich et al., 2002; De Conti et al., 2016; Li & Shuman, 1997b). Pour les deux récoltes sur l'Arénosol, les traitements « PRO » ont induit des augmentations significatives ($p<0.05$) de FBA-Cd dans les plantes comparativement au témoin ; le traitement « Boue-60 » étant le plus expressif. Tandis que dans le Fluvisol, les FBA-Cd dans les plantes récoltées dans les colonnes amendées avec de PRO ne sont pas significativement ($p>0,05$) différents du témoin ($1,1 \pm 0,2$) pour les deux récoltes.

### 6.3.5.3- Impacts des apports de PRO sur les exportations en ETM des plantes de laitue

La Figure 6.10 présente les exportations en Zn, Cu, Pb et Cd des plantes de laitue récoltées à l'issue des deux cycles culturaux sur les colonnes de sols.

Pour les deux sols et les deux récoltes, les traitements PRO ont induit des augmentations significatives ($p<0,0001$) d'exportations de tous les ETM comparativement aux témoins. Toutefois, ces exportations d'ETM (valeurs maximales : 369,3 ± 44,7 $g.ha^{-1}$ pour Zn, 21,7 ± 3,7 $g.ha^{-1}$ pour le Cu, 0,7 ± 0,06 $g.ha^{-1}$ pour le Pb, et 0,9 ± 0,3 $g.ha^{-1}$ pour le Cd) induites par les PRO sont très faibles par rapport aux quantités d'ETM apportés par ces mêmes PRO (variant de 6,4 à 60,2 $kg.ha^{-1}$ pour le Zn, 2,2 à 20,9 $kg.ha^{-1}$ pour le Cu, 1,3 à 34,2 $kg.ha^{-1}$ pour le Pb, et 0,3 à 1,0 $kg.ha^{-1}$ pour le Cd) dans les sols.

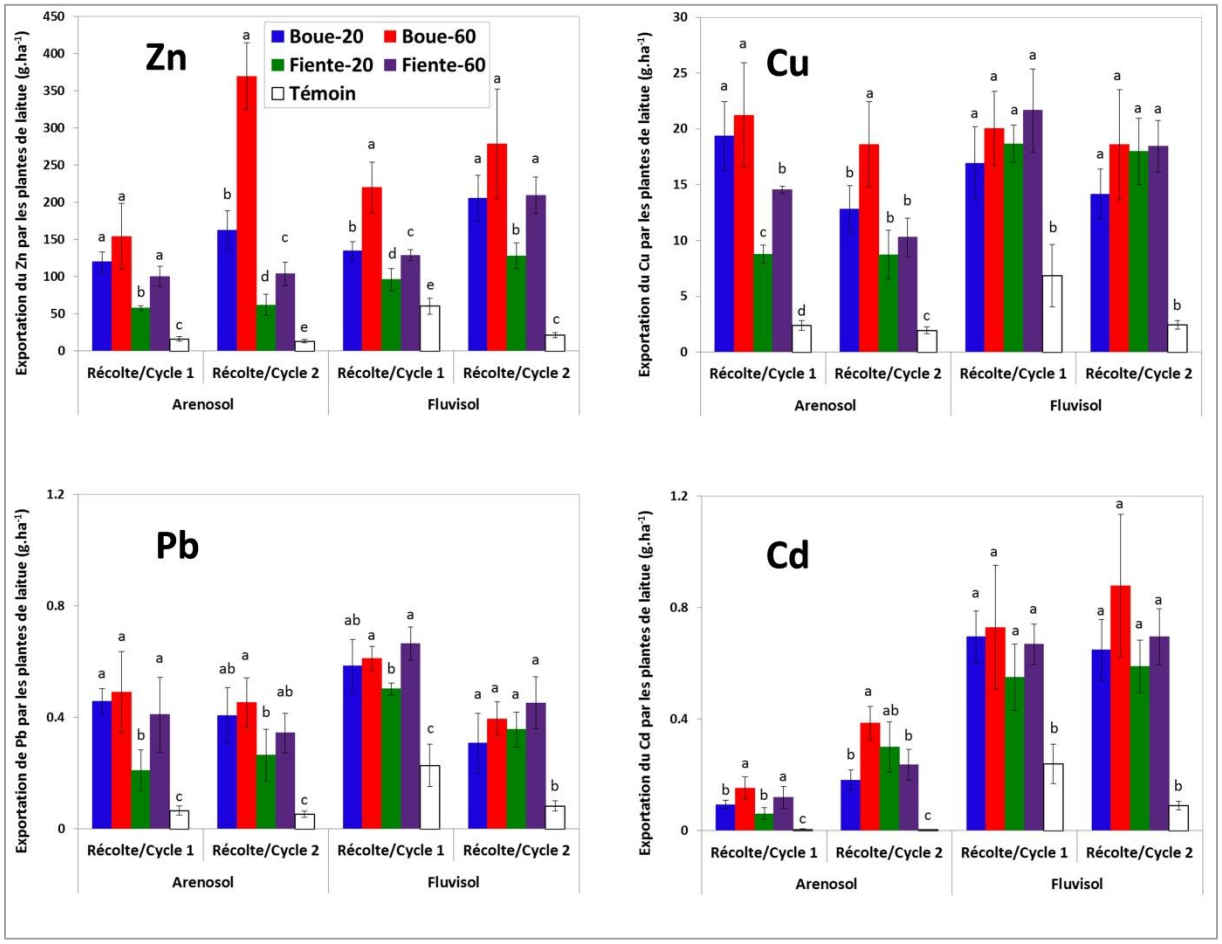



Figure 6. 10 : Exportations en ETM des plantes de laitue pour les deux cycles culturaux. Valeurs moyennes ± écarts-type. Les moyennes suivies d'une même lettre au sein d'une même série ne sont pas significativement les unes des autres au seuil de 5 %.

L'ordre d'exportation des ETM par les plantes est Zn>Cu>Pb>Cd pour l'Arénosol, et Zn>Cu>Cd>Pb pour le Fluvisol. Le Pb et le Cd sont faiblement exportés par les plantes de laitue sur ces deux sols. Le Pb et le Cd étant extrêmement toxiques, nous avons comparé leurs teneurs dans les plantes avec les teneurs maximales admises dans les laitues destinées à l'alimentation humaine par le règlement n°466/2001 de la Commission européenne (CE, 2001) (Tableau 6.4). Ainsi, il s'est révélé que les teneurs en Pb et en Cd de nos laitues sont

nettement inférieures d'un facteur de 10 aux teneurs maximales admises par la Commission européenne, quel que soit le traitement.

Tableau 6. 4 : comparaison des concentrations moyennes en Pb et Cd des laitues et avec les teneurs maximales admises dans les denrées alimentaires par le règlement (CE) n°466/2001. Les concentrations sont exprimées en $mg.kg^{-1}$ de poids frais.

| | | | Teneurs moyennes des ETM dans les plantes de laitues récoltées après l'application des différents traitements sur les colonnes de sols | | | | | **Teneurs maximales admises dans les laitues (CE n°466/2001)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Boue-20 | Boue-60 | Fiente-20 | Fiente-60 | Témoin | |
| **Pb ($mg.kg^{-1}$ de poids frais)** | Arenosol | Récolte 1 | 0.024 ± 0.0005 | 0.024 ± 0.0043 | 0.011 ± 0.0036 | 0.018 ± 0.0054 | 0.026 ± 0.0023 | **0.3** |
| | | Récolte 2 | 0.022 ± 0.0028 | 0.023 ± 0.0023 | 0.015 ± 0.0029 | 0.016 ± 0.0011 | 0.025 ± 0.0015 | |
| | Fluvisol | Récolte 1 | 0.021 ± 0.0062 | 0.021 ± 0.0038 | 0.017 ± 0.0000 | 0.020 ± 0.0010 | 0.020 ± 0.0042 | |
| | | Récolte 2 | 0.013 ± 0.0029 | 0.016 ± 0.0004 | 0.012 ± 0.0005 | 0.015 ± 0.0016 | 0.020 ± 0.0017 | |
| **Cd ($mg.kg^{-1}$ de poids frais)** | Arenosol | Récolte 1 | 0.005 ± 0.0004 | 0.008 ± 0.0011 | 0.003 ± 0.0011 | 0.005 ± 0.0016 | 0.002 ± 0.0004 | **0.2** |
| | | Récolte 2 | 0.010 ± 0.0007 | 0.020 ± 0.0012 | 0.017 ± 0.0025 | 0.011 ± 0.0011 | 0.002 ± 0.0002 | |
| | Fluvisol | Récolte 1 | 0.025 ± 0.0026 | 0.025 ± 0.0063 | 0.019 ± 0.0033 | 0.021 ± 0.0015 | 0.021 ± 0.0037 | |
| | | Récolte 2 | 0.028 ± 0.0011 | 0.035 ± 0.0056 | 0.020 ± 0.0006 | 0.023 ± 0.0010 | 0.022 ± 0.0008 | |

### 6.3.6- Bilan en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols

Nous avons choisi d'établir le bilan en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols. En effet, la quasi-totalité du système racinaire de nos plantes de laitue ait été observée dans cette couche lors de la destruction des colonnes au terme de l'expérimentation. La faible profondeur d'enracinement de la laitue a été soulignée par Greenwood et *al.* (1982) qui ont montré que les 90 % du système racinaire des plantes de laitue se concentrent généralement dans les 20 premiers centimètres de l'horizon superficiel des sols.

La Figure 6.11 montre une synthèse des termes du bilan en ETM de la couche 0 – 20 cm des colonnes de sols à l'issue de notre expérimentation.

Pour tous les ETM dans les deux sols, il se révèle que les exportations d'ETM par les cultures de la couche 0-20 cm sont faibles comparativement aux entrées liées aux PRO. En effet, le pourcentage des exportations par rapport aux apports d'ETM par les PRO varie de 0,01 % (pour le Pb au niveau de Boue-60 sur l'Arénosol) à 1,75 % (pour le Zn au niveau de Fiente-20 sur le Fluvisol). De même, les pourcentages des sorties par lixiviation à la profondeur 20 cm sont globalement faibles pour tous les traitements sur les deux sols, à l'exception des traitements « fientes » sur l'Arénosol (21, 17 et 5 % respectivement pour le Cu, le Pb et le Zn au niveau de la Fiente-60, et 14 et 9 % respectivement pour le Cu et le Zn au niveau de la Fiente-20). En d'autres termes, les pourcentages d'accumulation de tous les ETM apportés par les PRO dans la couche 0 – 20 cm des colonnes des deux sols sont significativement élevés, et varient de 96,1 à 99,9 % pour les traitements « boues », et de 79,1 à 98,4 % pour les traitements « fientes ». Ces résultats confirment les observations de nombreux auteurs qui ont constaté à l'issue des expérimentations en colonnes de différents types de sols que les quantités cumulées des ETM lixiviés sont faibles par rapport aux quantités totales apportées par les PRO, pendant que plus de 98 % de ces ETM sont accumulés dans la couche superficielle des sols (Kaschl et al., 2002 ; Richards et al., 2000).

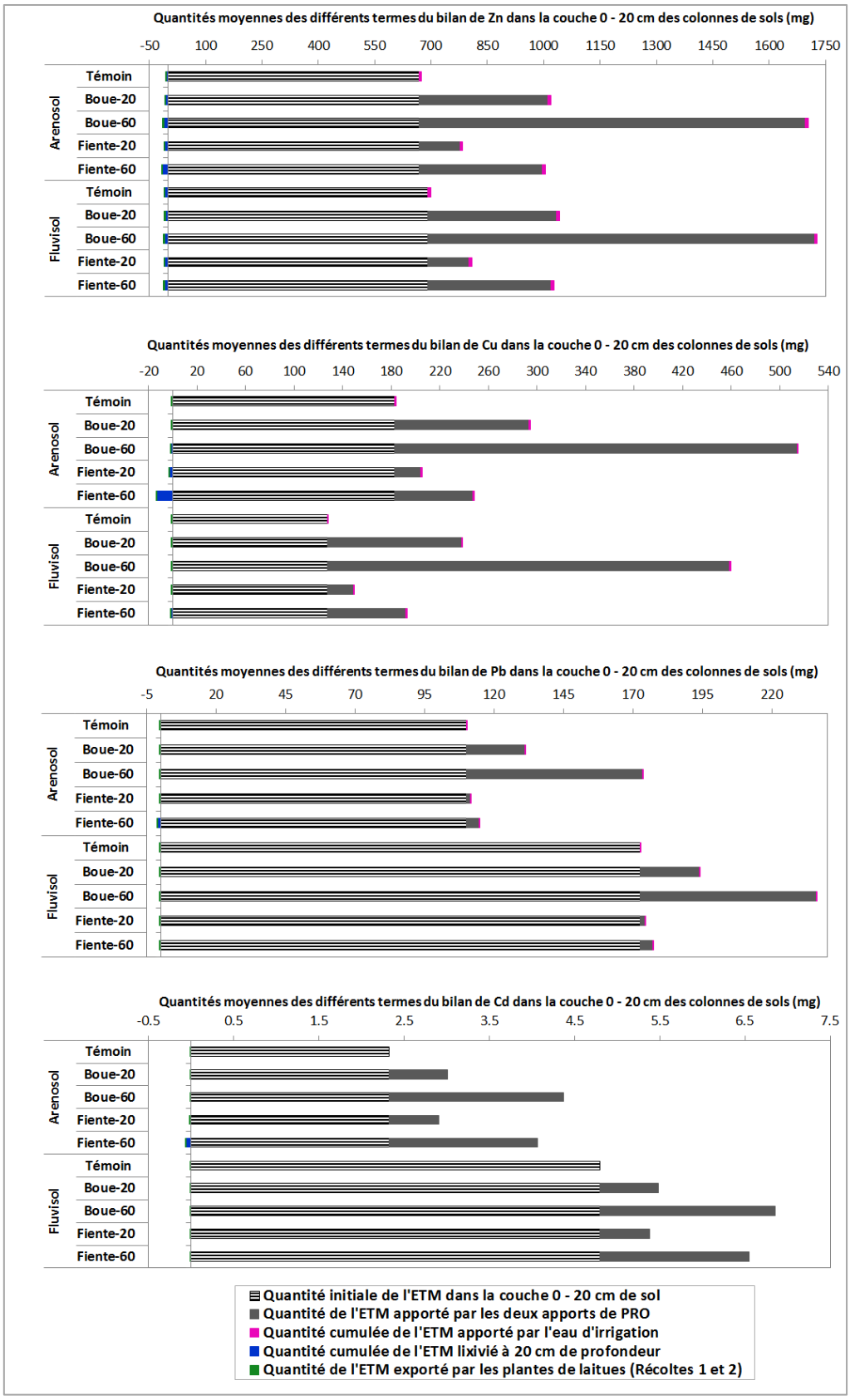



Figure 6. 11 : bilans en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols.

Une analyse comparative entre les différences de stocks d'ETM mesurés dans la couche 0-20 cm des colonnes de sols et ceux estimés à partir des entrées et sorties de ces ETM de la même couche, montre la fiabilité des termes du bilan. En effet, pour le Zn et le Cu par exemple, les différences entre les stocks initiaux et finaux de ces ETM mesurés dans la couche 0-20 cm des colonnes sont similaires aux différences entre les entrées (*via* PRO et eau d'irrigation) et sorties (*via* plantes et lixiviats) de ces ETM de cette couche pour un même traitement (Figure 6.12). De cette figure, il se révèle que le traitement Boue-60 a induit les plus fortes différences de stocks de Zn et de Cu dans la couche 0-20 cm des colonnes de sols. Pour chaque ETM, ces différences de stocks sont similaires pour les deux sols.

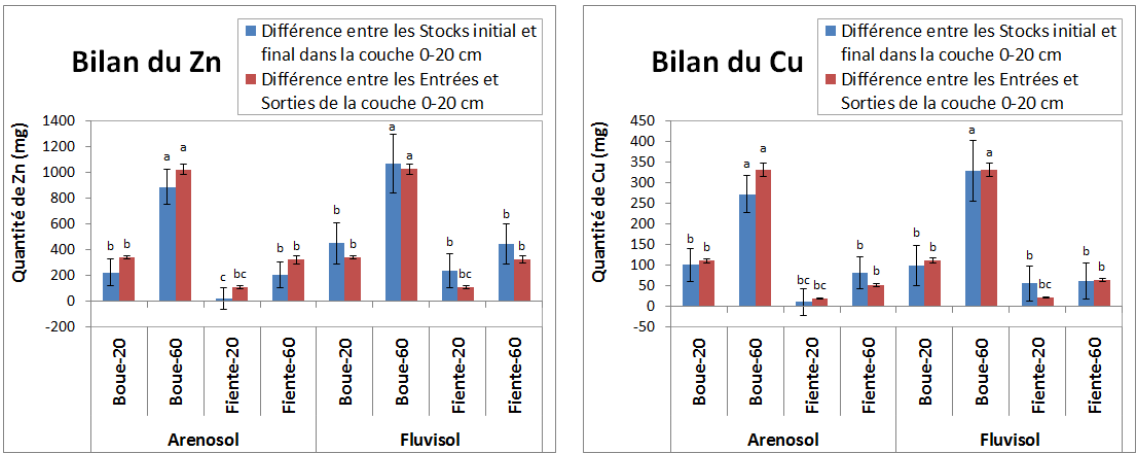



Figure 6. 12 : comparaison entre les différences de stocks de Zn et Cu cumulés dans la couche 0-20 cm des colonnes de sols et celles estimées à partir des entrées et sorties de ces ETM de la même couche au cours de l'expérimentation.

En outre, les facteurs d'enrichissement (FE) en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols amendés par les différentes doses de PRO par rapport aux témoins (tableau 6.5) révèle que le traitement Boue-60 a induit les plus forts taux d'accumulation de tous les ETM dans cette couche pour les deux sols. Ceci est en relation avec les teneurs relativement élevées de ces ETM dans les boues (Chapitre 4.3.3). De nombreuses études ont souligné que l'épandage de boues engendre de significatives accumulations de Zn, Cu, Pb et Cd dans les horizons superficiels des sols agricoles (Baize et al., 2006 ; Houot et al., 2009c).

Tableau 6. 5 : facteurs d'enrichissement (FE) en ETM de la couche 0 –20 cm des colonnes de l'Arénosol et du Fluvisol amendés par les différentes doses de PRO

| Type de sol | Traitement PRO | Facteurs d'enrichissement en ETM de la couche 0-20 cm des colonnes de sols (exprimé en %) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Cu | Zn | Cd | Pb |
| **Arenosol** | Boue-20 | 54.9 | 33.4 | 29.5 | 19.2 |
| | Boue-60 | 148.7 | 132.9 | 88.4 | 57.5 |
| | Fiente-20 | 5.5 | 2.6 | 29.8 | 1.4 |
| | Fiente-60 | 44.6 | 30.5 | 69.2 | 4.1 |
| **Fluvisol** | Boue-20 | 77 | 65.3 | 23.1 | 12.2 |
| | Boue-60 | 258.5 | 154.5 | 46.3 | 36.6 |
| | Fiente-20 | 42.9 | 34.2 | 12.8 | 0.9 |
| | Fiente-60 | 48.3 | 64.1 | 45.8 | 2.6 |

Pour le Zn et le Cu, les FE sont plus élevés dans les colonnes du Fluvisol comparativement à celles de l'Arénosol pour tous les traitements PRO tandis que les FE du Cd et Pb sont plus élevés dans l'Arénosol comparativement au Fluvisol. La forte accumulation du Zn et Cu dans la couche 0-20 cm du Fluvisol pourrait s'expliquer par une forte adsorption de ces ETM sur les ligands organiques et inorganiques (argile, carbonates et phosphates) contenus dans ce sol. D'autant que le Fluvisol est plus riche en ces ligands (24,9 % d'argile, 24,8 % de carbonates, 660 mg $PO_4^{3-}$/kg de sol, et 2,1 % de MO) comparativement à l'Arénosol (2,9 % d'argile, 6 % de carbonates, 230 mg $PO_4^{3-}$/kg de sol, et 0,9 % de MO). En effet, Baize et al. (2006) ont souligné qu'en fonction de l'abondance de ces constituants, les différents sols ne présentent pas la même capacité de rétention des ETM. Il a été démontré que le Cu s'accumule principalement dans les fractions organiques et résiduelles, et le Zn est adsorbé préférentiellement sur les carbonates et les argiles du sol. Ces mécanismes conduisent à une diminution de la mobilité et la migration de ces ETM dans le profil du sol, en favorisant leur accumulation dans les horizons superficiels du sol où ils ont été déposés (Tiecher et al., 2013). Nos résultats obtenus en colonnes de sols confirment les observations faites *in situ* lors de notre étude diagnostique (Chapitre 3), qui a révélé une contamination plus élevée en ETM de la couche superficielle (0–20 cm) des parcelles cultivées sur l'Arénosol et le Fluvisol. Des observations similaires ont été également faites par Jalali and Arfania (2011) qui ont indiqué que la majeure partie des ETM apportés par les PRO dans un sol calcaire sableux sont retenus dans les couches de surface. En revanche, Mbila et al. (2001) ont constaté au Nigéria en climat humide-sec que l'épandage des boues de STEP sur les sols agricoles a engendré de significatives accumulations de Zn et Cu dans tout le profil de sols, indiquant une migration de ces ETM vers les couches profondes en dessous de la zone d'application des boues.

## 6.4- Conclusion

Les apports répétés de boues de STEP et de fientes de volailles ont engendré de fortes accumulations d'ETM dans les couches superficielles des deux sols étudiés (Arénosol et le Fluvisol). Les quantités d'ETM exportés par les cultures, et lixiviés vers les profondeurs sont faibles dans les deux sols. Toutefois, dans les deux sols, la Fiente appliquée à 60 $T.ha^{-1}$ a induit une forte mobilité des ETM à l'exception du Zn dans le Fluvisol. Les flux d'ETM lixiviés suivent un *gradient décroissant* en fonction de la profondeur, et sont significativement plus élevés dans l'Arénosol comparativement au Fluvisol. Il se révèle ainsi que la mobilité des ETM dans le profil des sols étudiés dépend fortement de la quantité du COD apporté par les PRO et les caractéristiques physico-chimiques (teneurs en argile, carbonates et matière organique) de ces sols.

Par ailleurs, la forte accumulation des ETM, surtout à des fortes doses d'apports de PRO dans la couche superficielle de ces sols, pourrait causer des impacts négatifs sur les activités microbiologiques de ces sols, et la contamination des eaux de surface par ruissellement.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le présent travail de thèse vise deux objectifs principaux. *Primo*, il cherche à caractériser les risques de pollution par les éléments traces métalliques (ETM : Zn, Cu, Pb et Cd) associés à l'usage intensif des produits résiduaires organiques (PRO) dans deux agrosystèmes périurbains de Dakar localisés respectivement sur un Arénosol et un Fluvisol en zone tropicale. *Secundo*, il cherche à mieux cerner les mécanismes qui gouvernent la disponibilité, la biodisponibilité et la mobilité des ETM dans les systèmes sols-eau-plante suite à l'apport des PRO (boues de STEP et fientes de volaille). Pour atteindre ces objectifs, nous avons adopté une démarche multi-échelle basée sur (i) une étude diagnostique de la contamination des sols par les ETM à *l'échelle du terrain*, (ii) une étude de la spéciation des ETM dans les sols et PRO à *l'échelle moléculaire*, et (iii) une étude conjointe de la disponibilité, la biodisponibilité et la mobilité des ETM dans les systèmes sols-PRO-eau-plante à *l'échelle de mésocosmes* (lysimètres en conditions contrôlées).

### *Principaux résultats*

L'étude diagnostique a révélé que l'intensification des cultures maraîchères au sein de l'agriculture urbaine et périurbaine de Dakar a engendré de fortes contaminations en ETM des couches de surface des sols. Malgré un fond pédogéochimique inférieur à la moyenne des sols mondiaux, toutes les parcelles cultivées étudiées sur l'Arénosol (dans le bassin maraîcher de Pikine) et le Fluvisol (dans le bassin maraîcher de Rufisque) présentent des enrichissements élevés en ETM par rapport aux parcelles non cultivées. Les horizons agricoles de l'Arénosol sont plus contaminés que ceux du Fluvisol, en raison des pratiques culturales contrastées observées entre les deux bassins maraîchers. En effet, le bassin de Pikine est caractérisé par une agriculture « intra-urbaine » avec des exploitations de petites superficies (< 0,5 ha), des cultures à cycle court, et l'utilisation dominante des boues de STEP et des eaux usées épurées. Par contre, le bassin de Rufisque est caractérisé par une agriculture « péri-urbaine » avec des exploitations de superficies relativement grandes (variant de 0,5 à 5 ha), des cultures à cycle long, et un usage prépondérant des fientes de volailles et de fumiers pour la fertilisation des sols. En outre, dans le bassin maraîcher de Rufisque, les apports de phosphates naturels induisent également des contaminations en Cd du Fluvisol.

L'étude de la spéciation des ETM dans les sols non fertilisés par la méthode du fractionnement chimique a révélé de fortes proportions de fractions facilement disponibles (FFD : somme des fractions échangeable et adsorbable) pour le Zn et le Cd dans l'Arénosol (respectivement 60 et 72 % dans la couche de surface 0-20 cm), et pour le Cd uniquement dans le Fluvisol (58 % dans la couche 0-20 cm). Le Cu et le Pb dans l'Arénosol, et le Zn, le Cu et le Pb dans le Fluvisol sont présents sous la forme de fractions plus stables, liées à la matière organique, aux oxyhydroxydes, oxydes et fraction résiduelle (somme supérieure à 80 % pour chacun de ces ETM dans la couche de surface). Les boues de STEP et les fientes de volailles présentent une richesse en éléments fertilisants (matière organique et macronutriments), et des teneurs en ETM inférieures aux valeurs limites standard fixées par la législation française. Toutefois, le fractionnement chimique des ETM dans ces PRO révèle

de fortes proportions de FFD pour le Zn et le Cd dans les boues (72 et 60 % respectivement), et pour le Zn et le Pb dans les fientes (69 et 42 % respectivement). Au regard des concentrations totales des ETM et de leur répartition dans les différentes fractions, les boues de STEP présentent des contaminations 2 à 4 fois plus élevées pour le Zn, le Cu et le Cd, et 15 fois pour le Pb que les fientes de volaille.

L'étude conjointe de la disponibilité environnementale (mesurée par la technique de DGT : Diffusive Gradient in Thin films) et la biodisponibilité (mesurée par le RHIZOtest) des ETM dans les mélanges sols-PRO incubés, a révélé que l'apport de PRO augmente la disponibilité et la biodisponibilité des ETM dans les deux sols. Les boues de STEP appliquées à 60 $T.ha^{-1}$ induisent les plus fortes disponibilités et biodisponibilités en Zn, Cu, Cd et Pb dans les deux sols. Les disponibilités de ces ETM sont plus élevées dans l'Arénosol que dans le Fluvisol. En outre, les boues de STEP à forte dose (60 $T.ha^{-1}$) provoquent une acidification prononcée, tandis que les fientes augmentent la teneur en carbone organique dissous (COD) dans les deux sols. La disponibilité des ETM dépend fortement des propriétés physico-chimiques des sols (pH, teneurs en ligands organiques et inorganiques : argiles, carbonates et phosphates), du type et de la dose des PRO appliqués. En effet, lors de la minéralisation des PRO incorporés aux sols, les principaux facteurs qui influencent la disponibilité des ETM sont l'acidité de ces PRO et leur richesse en carbone organique facilement décomposable. Les ETM disponibles et biodisponibles sont positivement corrélés dans les mélanges sols-PRO incubés. Dans l'Arénosol, les flux de Cu disponible et biodisponible sont similaires et fortement corrélés. Cette similarité a été également observée pour les faibles flux disponibles de Zn (< 15 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) et de Cd (< 0.05 $ng.m^{-2}.s^{-1}$) obtenus généralement pour les traitements Fiente-20, Fiente-60 et Boue-20 sur l'Arénosol. Pour les forts flux disponibles de Zn et de Cd, obtenus généralement pour le traitement Boue-60 sur ce même sol, les fractions biodisponibles de Zn et Cd sont largement inférieures à celles disponibles. Dans le Fluvisol, les flux de Zn, Cu et Cd biodisponibles sont globalement supérieurs à ceux disponibles, mais sont corrélés entre eux. Il se révèle ainsi que la biodisponibilité des ETM dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des sols, mais aussi des processus rhizosphériques qui régulent le prélèvement des ETM par la plante dans les deux sols.

L'étude de la mobilité et du transfert des ETM en colonnes de sols, a révélé que les ETM apportés par les PRO sont principalement immobilisés dans les horizons où ceux-ci ont été incorporés, mais sont potentiellement mobilisables sous l'influence du COD apporté avec les PRO et/ou issu de leur décomposition. En effet, les fientes à forte dose (60 $T.ha^{-1}$) ont induit la plus forte mobilité des ETM dans les sols. Les flux d'ETM lixiviés décroissent en fonction de la profondeur, et sont plus élevés dans l'Arenosol que dans le Fluvisol. Ainsi, *la mobilité des ETM dans le profil des sols étudiés dépend non seulement de la quantité du COD apporté par les PRO, mais aussi des propriétés physico-chimiques des sols, en particulier leurs teneurs en argiles et carbonates*. Bien que les quantités d'ETM lixiviés vers les profondeurs soient faibles dans les deux sols (à 20 cm de profondeur, le pourcentage d'ETM lixiviés varie de 0,1 à 20,6 % pour l'Arénosol, et de 0,1 à 8,8 % pour le Fluvisol), les risques de contamination en ETM des eaux souterraines peu profondes sont plus élevés dans le bassin maraîcher de Pikine que celui de Rufisque.

En conditions contrôlées, les quantités d'ETM exportés par les laitues cultivées sur les colonnes de sols étudiés sont très faibles par rapport aux quantités d'ETM apportés par les PRO. Par ailleurs, les teneurs en ETM de ces laitues ne dépassent pas les seuils du règlement n°466/2001 de la Commission européenne.

Au terme de ce travail de thèse, on peut conclure ce qui suit : les ETM s'accumulent dans les horizons superficiels des sols maraîchers de Dakar. Ce comportement des ETM est similaire à celui observé dans les agrosystèmes tempérés qui montrent généralement la plus forte accumulation d'ETM dans l'horizon agricole ou couche labouré (0-20 cm). La disponibilité environnementale de ces ETM dans ces agrosystèmes étudiés est gouvernée par les propriétés physico-chimiques des sols et des PRO, ce que l'on pourrait qualifier respectivement « *d'effet sols* » et « *d'effet PRO* ». Le Zn s'est révélé d'une part, comme l'ETM le plus accumulé dans les sols, et d'autre part, le plus disponible dans les mélanges sols-PRO incubés, quel que soit le sol ou le type et la dose de PRO appliqué. Ce résultat est parfaitement concordant avec ceux du fractionnement chimique qui a montré de fortes proportions de formes facilement disponibles (fractions échangeables et adsorbables) dans les deux sols (Arénosol et Fluvisol) et les deux PRO (boues de STEP et fientes de volailles). Le RHIZOtest (test biologique) a permis de mettre en évidence le rôle majeur des modifications chimiques induites par les racines à l'interface sol-plante sur la biodisponibilité des ETM dans les mélanges sols-PRO. En effet, les ETM biodisponibles mesurés par le RHIZOtest dans les mélanges Fluvisol-PRO sont plus élevés que les ETM disponibles mesurés par la DGT. Dans les mélanges Arénosol-PRO, la biodisponibilité du Zn et du Cd augmente en fonction de leur disponibilité, mais atteint un plateau pour les fortes disponibilités. Ces résultats indiquent que la plante test (*Brassica oleracea*) utilisée dans cette expérimentation possède des mécanismes homéostatiques, lui permettant de réguler son prélèvement afin de limiter la phytotoxicité liée à la présence des ETM dans ces sols. Par ailleurs, ce mécanisme de régulation du prélèvement des ETM par la plante pourrait expliquer les faibles teneurs en ETM obtenues dans les laitues cultivées *ex situ* en colonnes de sols. Ainsi, dans ces agrosystèmes étudiés, la biodisponibilité des ETM est gouvernée conjointement par *les effets « sols », « PRO* » et les mécanismes rhizosphériques, que l'on pourrait qualifier « *d'effet plante* ».

Ces conclusions valident les principales **hypothèses (1 et 2)** formulées dans le cadre de ce travail de thèse. L'hypothèse 1 stipule que la quantité et la fréquence des apports de PRO sur les sols de la région de Dakar modifieraient les propriétés physico-chimiques du milieu (pH et teneur en MOD), et influenceraient la spéciation, la biodisponibilité et la mobilité des ETM (Zn, Cu, Pb et Cd). L'hypothèse 2 stipule que les apports cumulés de boues de STEP et de fientes de volailles contenant des teneurs élevées en ETM fragiliseraient la durabilité des agrosystèmes périurbains de Dakar.

Ainsi, pour répondre à la principale question posée par ce travail de thèse « *Comment concilier l'intensification de l'agriculture périurbaine à l'aide d'intrants organiques et la préservation durable des agrosystèmes tropicaux ?* », des suggestions d'alternatives ci-après pourraient être faites.

Du fait que les boues de STEP appliquées à 60 $T.ha^{-1}$ ont induit les plus fortes accumulations, disponibilités et biodisponibilités des ETM dans les deux sols, nous suggérons que l'usage des boues soit réglementé pour une préservation durable de ces agrosystèmes maraîchers. En outre, du fait que les boues ont induit dès les premiers jours de leur minéralisation une forte acidification qui a fortement influencé la disponibilité des ETM dans les sols, nous recommandons que les boues de STEP soient co-compostées avec de la chaux pendant 1 à 2 mois avant leur application sous forme d'amendements aux sols. Cette stratégie de traitement préalable des boues de STEP permettrait de neutraliser les acides organiques

libérés pendant les premiers jours de leur décomposition, et réduire ainsi la formation de complexes organométalliques au cours du co-compostage du mélange boues-chaux. Le co-compostage des boues de STEP pourrait également être fait avec addition de sulfure de sodium (Wang et al., 2008) ou des minéraux argileux tels que la palygorskite (Liu et al., 2015) et l'attapulgite (Zotiadis et Argyraki, 2013). En effet, Singh et Kalamdhad (2012) ont montré que ces composés inorganiques utilisés comme additifs, améliorent la qualité des boues compostées en changeant les formes mobiles et disponibles des ETM en des formes moins mobiles, résiduelles ou moins disponibles. Wang et *al.* (2008) ont montré que lorsqu'on ajoute du sulfure de sodium ($Na_2S$) aux boues de STEP, les ETM se transforment en sulfures métalliques par la réaction de sulfuration, réduisant par conséquent la disponibilité de ces ETM.

Les fientes de volailles apportées surtout à forte dose (60 $T.ha^{-1}$) dans ces sols ont induit au cours des premiers jours de leur minéralisation les plus fortes mobilités des ETM, en raison de l'élévation des concentrations en COD. Ainsi, nous recommandons que les fientes de volailles soient utilisées à de très faibles doses en association avec d'autres PRO présentant de faibles teneurs en ETM. En outre, ces fientes pourraient également être co-compostées avec des additifs inorganiques tels que le sulfure de sodium et les minéraux argileux (la palygorskite et la sépiolite).

Ces stratégies de prétraitement de ces PRO permettraient de réduire significativement les fortes proportions de fractions facilement disponibles (échangeables et adsorbables) de Zn et Cd contenus dans les boues de STEP (72 et 60 % respectivement), et de Zn et Pb contenus dans les fientes de volailles (69 et 42 % respectivement). Cette alternative de co-compostage des boues de STEP et des fientes de volailles avec des additifs inorganiques pourrait être envisagée dans le contexte sénégalais, en raison de la disponibilité de la palygorskite et de la sépiolite (García-Romero et al., 2007).

Par ailleurs, en raison des faibles disponibilités et mobilités des ETM dans le Fluvisol amendé par des boues de STEP et fientes de volailles comparativement à l'Arénosol amendé par ces mêmes PRO, nous suggérons leur utilisation préférentielle à des doses modérées sur le Fluvisol (sablo-argilo-limoneux, modérément calcaire) que sur l'Arénosol (sableux).

### *Perspectives*

L'accumulation des ETM dans les horizons superficiels des sols pourraient à long terme affecter la production agricole en raison de la phytotoxicité de ces ETM. Ainsi, une modélisation prédictive permettrait de simuler l'accumulation de ces ETM dans les différents compartiments du système sol-plante en tenant compte de différents scenarii tels que la fréquence des apports, la nature des PRO, les teneurs et spéciation des ETM dans les sols et PRO, ainsi que les types et successions de cultures maraîchères. Cette étude permettrait d'estimer à long terme les importances respectives des pratiques culturales et l'influence des cultures sur l'accumulation des ETM et les risques de phytotoxicité afférente. Une perspective pourrait être d'étudier plus finement les seuils de ces effets phytotoxiques. Sachant que les apports des différents ETM sont variables, est-ce qu'une somme pondérée de ces ETM reconnus par leur niveau de phytotoxicité est utilisable ?

Une limite de mes travaux est l'utilisation seulement de deux espèces végétales que le chou (*Brassica oleracea*) et la laitue (*Lactuca sativa*) pour évaluer la biodisponibilité et la

bioaccumulation des ETM dans les plantes. En effet, il semble que les processus rhizosphériques soient liées plus étroitement à la physiologie propre de chaque espèce, voire variété, et à leur capacité d'adaptation aux contraintes environnementales. Ainsi, la multiplication *in situ* et *ex situ* des expérimentations se basant sur différentes espèces de légumes souvent cultivées dans ces agrosystèmes intensifiés, permettrait de connaître leur influence sur l'amplitude de la biodisponibilité et la bioaccumulation des ETM dans les plantes. A cet effet, une alternance des espèces accumulatrices d'ETM et non sensibles, et des espèces sensibles aux ETM pourrait être envisagée. Par ailleurs, il serait nécessaire de décrire avec précision les mécanismes rhizosphériques mis en jeu dans ces sols, de manière à pouvoir les intégrer dans des modèles mécanistes de transfert sol-plante des ETM.

Pour la durabilité de ces agrosystèmes périurbains, il serait important d'étudier à travers des essais agronomiques les impacts des boues de STEP et fientes de volailles co-compostées avec des additifs inorganiques (chaux, minéraux argileux, etc.) sur le comportement des ETM dans les différents compartiments du système sol-eau-plante à long terme.

Du fait que nous avons montré des transferts non négligeables d'ETM vers les profondeurs de l'Arénosol, il serait indispensable d'étudier dans ces agrosystèmes la qualité des eaux de la nappe souterraine (peu profonde : moins de 1 à 10 m), à travers l'évaluation de leurs teneurs en ETM.

Enfin, les effets cumulatifs des ETM sur la santé des consommateurs des légumes produits dans ces agrosystèmes périurbains pourraient faire l'objet d'une étude approfondie.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


Abate, G., Masini, J.C. 2002. Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models. *Organic Geochemistry*, **33**, 1171-1182.

Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E. 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, **38**(3-4), 227-236.

Académie des Sciences. 2007. *Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux*. *Rapport Science et Technologie n°27 ed*. ACADÉMIE DES SCIENCES, France.

Achiba, W.B., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G.D., Verloo, M., Jedidi, N., Gallali, T. 2009. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **130**(3-4), 156-163.

Acosta, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., Martinez-Martinez, S. 2011. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, **85**(8), 1318-24.

Adams, T.M., Sanders, J.R. 1984. The Effects of pH on the Release to Solution of Zinc, Copper and Nickel from Metal-Loaded Sewage Sludges. *Environmental Pollution (Series B)*, **8**, 85 - 99.

Adriano, D.C. 2001. Copper in: *Trace elements in terrestrial environments, biogeochemistry, bioavailability, and risks of metal*, Vol. Ed D C Adriano, pp. 499 - 546.

AFNOR. 2009. Norme XP U 44-163. Amendements organiques et supports de culture. Caractérisation de la matière organique par la minéralisation potentielle du carbone et de l'azote, AFNOR. Paris.

AFNOR. 2005. Amendements organiques et supports de culture. Pr NF U 44-051 - "Dénominations, spécifications et marquage", AFNOR. Paris, pp. 18.

AFNOR. 2002. Norme NFU 44 095. Amendements organiques - Composts contenant des matières d'intérêt agronomique, issues du traitement des eaux., Association Française de Normalisation. Paris, France, pp. 22.

AFNOR. 2001. NF ISO 14869-1. Soil quality, Dissolution for the determination of total element content, Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids. France.

AFNOR. 1999a. Détermination du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). NF ISO 10694 Juin 1995. in: *Qualité des sols, Volume 1*, Association Française de Normalisation Paris, France, pp. 361-371.

AFNOR. 1999b. Détermination du pH. NF ISO 10390 Novembre 1994. in: *Qualité des sols, Volume 1*, Association Française de Normalisation. Paris, France, pp. 339-347.

AFNOR. 1999c. Analyse granulométrique par sédimentation. Méthode de la pipette. NF X 31-107 Juillet 1983. in: *Qualité des sols, Volume 2*, Association Française de Normalisation. Paris, France, pp. 57-71.

AFNOR. 1999d. Détermination de la teneur en carbonates. Méthode volumétrique. NF ISO 10693 Juin 1995. in: *Qualité des sols, Volume 1*, Vol. Association Française de Normalisation, Association Française de Normalisation. Paris, France, pp. 349-359.

Aguiar, L.A.A. 2009. Impact de la variabilité climatique récente sur les écosystèmes des niayes du Sénégal entre 1950 et 2004. Thèse de Doctorat en *Sciences de l'Environnement*, Université du Québec, Montréal, pp. 185.

Ahumada, I., Ascar, L., Pedraza, C., Vásquez, V., Carrasco, A., Richter, P., Brown, S. 2011. Determination of the Bioavailable Fraction of Cu and Zn in Soils Amended with Biosolids as Determined by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT), BCR Sequential Extraction, and Ryegrass Plant. *Water, Air, & Soil Pollution*, **219**(1-4), 225-237.

Ahumada, I., Escudero, P., Carrasco, M.A., Castillo, G., Ascar, L. 2004. Use of sequential extraction to assess the influence of sewage sludge amendment on metal mobility in Chilean soils. *J. Environ. Monitor.*, **6**, 327-334.

Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional ed, Glasgow, pp. 368.

Álvarez, E.A., Mochón, M.C., Sánchez, J.C.J., Rodríguez, M.T. 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* **47**, 765-775.

Aldrich, A.P., Kistler, D., Sigg, L. 2002. Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* , **36**, 4824-4830.

Alloway, B.J., Jackson, A.P. 1991. The behavior of heavy metals in sewage sludge amended soils. *Sci. Total Environ.*, **100**, 151 - 176.

Álvarez, E.A., Mochón, M.C., Sánchez, J.C.J., Rodríguez, M.T. 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* **47**, 765-775.

Alford, É.R., Pilon-Smits, E.A.H., Paschke, M.W. 2010. Metallophytes—a view from the rhizosphere. *Plant and Soil*, **337**(1-2), 33-50.

Amir, S., Hafidi, M., Bailly, J.-R., Revel, J.-C. 2003. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex gel fractions. *Agronomie*, **23**(3), 269-275.

Amanullah, M.M. 2007. 'N' Release Pattern in Poultry Manured Soil. *Journal of Applied Sciences Research*, **3**(10), 1094-1096.

Antoniadis, V., Robinson, J.S., Alloway, B.J. 2008. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field. *Chemosphere*, **71**(4), 759-64.

ANSD. 2014. Recensement Général de la Population et de l'Habitat, de l'Agriculture et de l'Elevage (RGPHAE) 2013. Rapport provisoire., Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie. Dakar, pp. 36.

ANSD. 2008. Situation économique et sociale de la Région de Dakar de l'année 2007 (Rapport final), Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie. Dakar, pp. 187.

ANSD. 2009. Situation économique et sociale de la Région de Dakar de l'année 2008, Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie. Dakar, pp. 186.

ANSD. 2010. Situation économique et sociale de la Région de Dakar de l'année 2009 Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie. Dakar.

Antoniadis, V., Alloway, B.J. 2002a. Leaching of cadmium, nickel, and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**(1-2), 273-286.

Antoniadis, V., Alloway, B.J. 2002b. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, **117**, 515-521.

Arbelot, B., Foucher, H., Dayon, J., Missohou, A. 1997. Typologie des aviculteurs dans la zone du Cap-Vert au Sénégal. *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop.*, **50**, 75-83.

Asadu, C.L.A., Ukadike, B., Agada, C. 2008. Assessment of sewage application in south-eastern Nigeria. Part 2: Impact on soil chemical properties, trace and heavy metal accumulation in soil and underground water. *Outlook on Agriculture*, **37**, 63-69.

Atidegla, S.C., Agbossou, E.K., Huat, J., Glele Kakai, R. 2012. Contamination métallique des légumes des périmètres maraîchers urbains et péri urbains: Cas de la commune de Grand–Popo au Bénin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **5**(6), 2351-2361.

Aubry, C., Ramamonjisoa, J., Dabat, M.H., Rakotoarisoa, J., Rakotondraibe, J., Rabeharisoa, L. 2012. Urban agriculture and land use in cities: An approach with the multi-functionality and sustainability concepts in the case of Antananarivo (Madagascar). *Land Use Policy*, **29**(2), 429-439.

Ba, A. 2007. Les Fonctions reconnues à l'agriculture intra et périurbaine (AIPU) dans le contexte dakarois ; caractérisation, analyse et diagnostic de durabilité de cette agriculture en vue de son intégration dans le projet urbain de Dakar (Sénégal). Thèse de doctorat en *Sciences Agronomiques et de l'Environnement*, AgroParisTech & Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD), pp. 356.

Ba, A., Moustier, P. 2010. La perception de l'agriculture de proximité par les résidents de Dakar. *Revue d'Economie Régionale & Urbaine*, **5**, 913 - 936.

Ba Diao, M. 2004. Situations et contraintes des systèmes urbains et périurbains de production horticole et animale dans la région de Dakar. *Cahiers d'études et de recherches francophones/Agriculture*, **13**(1), 39-49.

Baize, D. 2009. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, **57**, 63-72.

Baize, D., Girard, M.-C. 2008. *Référentiel pédologique*. *Éditions Quæ ed*. Association française pour l'étude du sol (Afes), France.

Baize, D., Courbe, C., Suc, O., Schwartz, C., Tercé, M., Bispo, A., Sterckman, T., Ciesielski, H. 2006. Epandages de boues d'épuration urbaines sur des terres agricoles : impacts sur la composition en éléments en traces des sols et des grains de blé tendre. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, **53**, 35-61.

Baize, D., Sterckeman, T. 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *The Science of the Total Environment* **264**, 127-139.

Baize, D. 2000. Guide des analyses en Pédologie. 2ème édition revue et augmentée, INRA. Paris, pp. 257.

Baize, D., Paquereau, H. 1997. Teneurs totales en éléments traces dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Étude et Gestion des Sols*, **4**(2), 77 - 94.

Baize, D. 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA). Paris, pp. 410.

Balabane, M., Van Oort, F. 2002. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination. *Soil Biology & Biochemistry* **34**, 1513-1516.

Barber, S.A. 1995. *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach* New York, États-Unis.

Barbarick, K.A., Ippolito, J.A., Westfall, D.G. 1995. Biosolids effect on phosphorus, copper, zinc, nickel, and molybdenum concentrations in dry land wheat. *J. Environ. Qual.*, **24**, 608-611.

Bastida, F., Kandeler, E., Moreno, J.L., Ros, M., García, C., Hernández, T. 2008. Application of fresh and composted organic wastes modifies structure, size and activity of soil microbial community under semiarid climate. *Applied Soil Ecology*, **40**(2), 318-329.

Bégin, P.-L., Naud, D. 2007. Fentes de retrait du sol et amas de fumier, Direction de l'Environnement et du Développement Durable. Québec, pp. 33 + annexes.

Bergkvist, P., Jarvis, N., Berggren, D., Carlgren, K. 2003. Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **97**(1-3), 167-179.

Bermond, A., Varrault, G. 2004. Application of a kinetic fractionation of trace elements (Cd, Cu and Pb) in unpolluted soil samples. *Environ Technol*, **25**(3), 293-300.

Bertrand, I., Hinsinger, P. 2000. Dissolution of iron oxyhydroxide in the rhizosphere of various crop species. *Journal of Plant Nutrition*, **23**(11-12), 1559-1577.

Belon, E., Boisson, M., Deportes, I.Z., Eglin, T.K., Feix, I., Bispo, A.O., Galsomies, L., Leblond, S., Guellier, C.R. 2012. An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Sci Total Environ*, **439**, 87-95.

Becquer, T., Quantin, C., Sciot, M., Boudot, J.P. 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, **301**, 251-261.

Benitez, L.N., Dubois, J.-P. 1999. Evaluation of the Selectivity of Sequential Extraction Procedures Applied to the Speciation of Cadmium in Soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **74**(1-4), 289-303.

Benyakhlef, M., Naji, S., Belghyti, D. 2007. Caractérisation des rejets liquides d'une conserverie de poissons. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **146**, 225-234.

Besnard, E., Chenu, C., Robert, M. 2001. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution*, **112**, 329-337.

Bi, L., Zhang, B., Liu, G., Li, Z., Liu, Y., Ye, C., Yu, X., Lai, T., Zhang, J., Yin, J., Liang, Y. 2009. Long-term effects of organic amendments on the rice yields for double rice cropping systems in subtropical China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **129**(4), 534-541.

Bishop, H.O., Wheeler, R., Nortcliff, S., Cameron, R., Hadley, P. 2006. : Developing methods to evaluate the use of composted waste streams for plant growth and soil formation. in: *Proceedings of Waste 2006. Sustainable Waste and Resource Management, Stratford-upon-Avon, UK*, (Eds.) B. Vegh, J. Royle, pp. pp 739 - 744.

Bocoum, M. 2004. Méthodes d'analyses des sols. Document de travail, Institut National de Pédologie, Dakar-Sénégal, pp. 55.

Blanchard, C. 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat en *Chimie*, Université de Lyon, pp. 241.

Boim, A.G., Melo, L.C., Moreno, F.N., Alleoni, L.R. 2016. Bioconcentration factors and the risk concentrations of potentially toxic elements in garden soils. *J Environ Manage*, **170**, 21-27.

Bolan, N.S., Adriano, D.C., Kunhikrishnan, A., James, T., McDowell, R., Senesi, N. 2011. Dissolved organic matter: Biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. *Advances in Agronomy*, **110**, 1 - 75.

Bolan, N., Naidu, R., Choppala, G., Park, J., Mora, M.L., Budianta, D., Panneerselvam, P. 2010a. Solute Interactions in Soils in Relation to the Bioavailability and Environmental Remediation of Heavy Metals and Metalloids. *Pedologist*, **53**, 1-18.

Bolan, N.S., Szogi, A.A., Chuasavathi, T., Seshadri, B., Rothrock, M.J., Panneerselvam, P. 2010b. Uses and management of poultry litter. *World's Poultry Science Journal*, **66**(4), 673 - 698.

Bolan, N.S., Adriano, D.C., Mahimairaja, S. 2004. Distribution and bioavailability of Trace elements in livestock and poultry manure by-products *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **34**, 291-338.

Bolan, N., Adriano, D., Mani, S., Khan, A. 2003. Adsorption, complexation, and phytoavailability of copper as infuenced by organic manure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**(2), 450-456.

Bolan, N.S., Hedley, M.J., White, R.E. 1991. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures. *Plant and Soil*, **134**, 53-63.

Bourrelier, P.H., Berthelin, J. 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : Les risques et leur gestion. in: *Techniques et documentation*, Vol. 42 de Rapport de l'Académie des sciences, Académie des Sciences Paris, France, pp. 440.

Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J Colloid Interface Sci*, **277**(1), 1-18.

Bravin, M.N., Garnier, C., Lenoble, V., Gérard, F., Dudal, Y., Hinsinger, P. 2012. Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **84**, 256-268.

Bravin, N.M. 2008. Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé dur cultivé en sols a antécédent viticole. Thèse de Doctorat en *Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosciences et Environnement (SIBAGHE)*, Centre International d'Etudes Superieures en Sciences Agronomiques (SupAgro). Montpellier, pp. 237.

Bravin, M.N., Martí, A.L., Clairotte, M., Hinsinger, P. 2009. Rhizosphere alkalisation — a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant and Soil*, **318**(1-2), 257-268.

Bravin, M.N., Merrer, B., Denaix, L., Schneider, A., Hinsinger, P. 2010a. Copper uptake kinetics in hydroponically-grown durum wheat (Triticum turgidum durum L.) as compared with soil's ability to supply copper. *Plant and Soil*, **331**(1-2), 91-104.

Bravin, M.N., Michaud, A.M., Larabi, B., Hinsinger, P. 2010b. RHIZOtest: a plant-based biotest to account for rhizosphere processes when assessing copper bioavailability. *Environ Pollut*, **158**(10), 3330-3337.

Bremner, J.M. 1965. Nitogen availability indexes. *Agronomy*, **9**, 1324-1345.

Brown, S., Chaney, R., Angle, J.S., Ryan, J.A. 1998. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids amended soil. *J. Environ. Qual.* , **27**, 1071-1078.

Broadley, M.R., White, P.J., Hammond, J.P., Zelko, I., Lux, A. 2007. Zinc in plants. *New Phytol*, **173**(4), 677-702.

Brun, L.A., Maillet, J., Hinsinger, P., Pépin, M. 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution* **111**, 293 - 302.

Buechler, S., Hertog, W., Van Veenhuizen, R. 2003. L'utilisation des eaux usées dans l'agriculture urbaine, Vol. 8, Magazine Agriculture Urbaine, pp. 48.

Cai, Q.Y., Mo, C.H., Wu, Q.T., Zeng, Q.Y., Katsoyiannis, A. 2007. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. *J Hazard Mater*, **147**(3), 1063-72.

Calvet, R. 2003. Le sol : propriétés et fonctions. Tome 2. Phenomènes physiques et chimiques : applications agronomiques et environnementales. France Agricole ed, (Ed.) DUNOD, pp. 511.

Cattani, I., Fragoulis, G., Boccelli, R., Capri, E. 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (Zea mays L.) grown in two Italian soils. *Chemosphere*, **64**(11), 1972-9.

Cambier, P., Pot, V., Mercier, V., Michaud, A., Benoit, P., Revallier, A., Houot, S. 2014. Impact of long-term organic residue recycling in agriculture on soil solution composition and trace metal leaching in soils. *Sci Total Environ*, **499**, 560-573.

Cambier, P., Schvartz, C., Van Oort, F. 2009. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Quae ed. Paris.

Cancès, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E., Benedetti, M.F. 2003. Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma*, **113**(3-4), 341-355.

Canler, J.-P., Perret, J.-M., Duchêne, P., Cotteux, É. 1999. *Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique*. *Quae ed*.

CE. 2001. Règlement (CE) N° 466/2001 de la Commission Européenne du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal officiel des Communautés européennes*, **L 77**, 1-13.

Chadwick, O.A., Chorover, J. 2001. The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma*, **100**, 321-353.

Chaignon, V. 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées - cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse de Doctorat en *Géosciences de l'Environnement*, Université Aix-marseille III, pp. 183.

Chaignon, V., Hinsinger, P. 2003. Heavy Metals in the Environment. A Biotest for Evaluating Copper Bioavailability to Plants in a Contaminated Soil. *Journal of Environmental Quality*, **32**(3), 824-833.

Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P. 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution*, **123**(2), 229-238.

Chaignon, V., Quesnoit, M., Hinsinger, P. 2009. Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil. *Environ Pollut*, **157**(12), 3363-3369.

Chang, T.W., Wang, M.K., Jang, L.Y. 2005. An extended X-ray absorption spectroscopy study of copper(II) sorption by oxides. *Geoderma*, **129**(3-4), 211-218.

Chassin, P., Baize, D., Cambier, P., Sterckeman, T. 1996. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : Impact à moyen et à long terme. *Étude et Gestion des Sols*, **3**(4), 297-306.

Chander, K., Brookes, P.C., Harding, S.A. 1995. Microbial biomass dynamic following addition of metal-enriched sewage sludge to a sandy loam. *Soil Biol. Biochem.*, **27**, 1409-1421.

Chang Chien, S.W., Wang, M.C., Huang, C.C. 2006. Reactions of compost-derived humic substances with lead, copper, cadmium, and zinc. *Chemosphere*, **64**(8), 1353-61.

Chadwick, D.R., Chen, S., Haygarth, P.M., Jarvis, S.C. 2002. Manures. in: *Agriculture, hydrology and water quality*, (Eds.) P.M. Haygarth, S.C. Jarvis, CABI Publishing. Wallington, United Kingdom, pp. 57-82.

Chen, M., Li, X.M., Yang, Q., Zeng, G.M., Zhang, Y., Liao, D.X., Liu, J.J., Hu, J.M., Guo, L. 2008. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *J Hazard Mater*, **160**(2-3), 324-329.

Christensen, B.J., Christensen, H.T. 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by Dissolved Organic Carbon from leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.* , **34**(15), 3743 - 3754.

Christl, I., Metzger, A., Heidmann, I., Kretzschmar, R. 2005. Effect of Humic and Fulvic Acid Concentrations and Ionic Strength on Copper and Lead Binding. *Environ. Sci. Technol.* , **39**, 5319-5326.

CII. 1973. Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux - Oléagineux. Méthodes Unité Opérationnelle Matériel Végétal, CIRAD-AMIS/US49 - ANALYSES, Comité Inter-Instituts d'Etude des Techniques Analytiques, Vol. 28, pp. 87-92.

Cimrin, K.M., Turan, M., Kapur, B. 2007. Effect of elemental sulphur on heavy metals solubility and remediation by plants in calcareous soils. *Fresenius Environ. Bull.*, **16**, 1113-1120.

Citeau, L. 2004. Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de Doctorat en *Environnement et agronomie*, Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, pp. 236.

Citeau, L., Bispo, A., Bardy, M., King, D. 2008. Gestion durable des sols, (Ed.) Quae, INRA. Versailles, France, pp. 336.

Clapp, C.E., Hayes, M.H.B., Ciavatta, C. 2007. Organic wastes in soils: Biogeochemical and environmental aspects. *Soil Biology and Biochemistry*, **39**(6), 1239-1243.

Clemente, R., Escolar, A., Bernal, M.P. 2006. Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials. *Bioresour Technol*, **97**(15), 1894-901.

Clemens, S. 2001. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta*, **212**, 475 - 486.

Cofie, O., Bradford, A.A., Dreschel, P. 2006. Recycling of urban organic wastes for urban agriculture. in: *Cities farming for the future, Urban agriculture for sustainable cities*, (Ed.) V.R. van, RUAF Foundation, IDRC and IIRR, pp. 209-242.

Cohen, B. 2004. Urban Growth in Developing Countries: A Review of Current Trends and a Caution Regarding Existing Forecasts. *World Dev.,*, **32**(1), 23-51.

Cohen, B. 2006. Urbanization in developing countries: Current trends, future projections, and key challenges for sustainability. *Technology in Society*, **28**(1-2), 63-80.

Collin, B., Doelsch, E., Saint Macary, H. 2012. Éléments trace métalliques et épandage de produits organiques à la Réunion. *Agronomie, Environnement & Sociétés*, **2**(1), 59 - 67.

Comte, J.C., Banton, O., Sambou, S., Travi, Y., Ouédraogo, I. 2012. L'aquifère des sables de la presqu'île de Dakar (Sénégal ): état de la ressource et impacts anthropiques, Vol. Actes des Dix-huitièmes journées techniques du Comité Français d'Hydrogéologie de l'Association Internationale des Hydrogéologues. «Ressources et gestion des aquifères littoraux ». Cassis, pp. 267 - 274.

Corami, A., Mignardi, S., Ferrini, V. 2008. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J Colloid Interface Sci*, **317**(2), 402-8.

Cornu, J.-Y., Denaix, L. 2006. Prediction of Zinc and Cadmium Phytoavailability Within a Contaminated Agricultural Site using DGT. *Environmental Chemistry*, **3**(1), 61.

Cornu, S., Clozel, B. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Anatyse cririque. *Etude et Gestion des Sols*, **7**(3), 179-189.

Cornu, J.Y., Staunton, S., Hinsinger, P. 2007. Copper concentration in plants and in the rhizosphere as influenced by the iron status of tomato (Lycopersicon esculentum L.). *Plant and Soil*, **292**(1-2), 63-77.

Coria-Cayupan, Y.S., Sanchez de Pinto, M.I., Nazareno, M.A. 2009. Variations in bioactive substance contents and crop yields of lettuce (Lactuca sativa L.) cultivated in soils with different fertilization treatments. *J Agric Food Chem*, **57**(21), 10122-10129.

Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. 2007. Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *J Hazard Mater*, **143**(1-2), 419-430.

Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L. 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 852-861.

Codling, E.E., Chaney, R.L., Mulchi, C.L. 2008. Effects of Broiler Litter Management Practices on Phosphorus, Copper, Zinc, Manganese, and Arsenic Concentrations in Maryland Coastal Plain Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **39**(7-8), 1193-1205.

Cui, Y.J., Zhu, Y.G., Zhai, R.H., Chen, D.Y., Huang, Y.Z., Qiu, Y., Liang, J.Z. 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environ Int*, **30**(6), 785-791.

CSE. 2000. Annuaire sur l'Environnement et les Ressources Naturelles du Sénégal, Centre de Suivi Ecologique (CSE), Ministère de l'Environnement, Etat du Sénégal. Dakar, pp. 268.

CSE. 2006. Etude de la dynamique des unités d'occupation - utilisation des sols dans la zone d'intervention du Projet d'Appui à l'Entrepreneuriat Paysan (PAEP), Vol. Rapport de Recherches, Centre de Suivi Ecologique, pp. 1-2.

DA. 2001. Recensement de l'horticulture périurbaine 1999-2000, Direction de l'Agriculture Dakar pp. 154.

Dabin, B. 1967. Méthode Olsen modifiée. *Cahiers ORSTOM, Pédologie*, **5.3**.

Datta, S.P., Young, S.D. 2005. Predicting metal uptake and risk to the human food chain from leaf vegetables grown on soils amended by long-term application of sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, **163**, 119 - 136.

Davison, W., Hooda, P.S., Zhang, H., Edwards, A.C. 2000. DGT measured fluxes as surrogates for uptake of metals by plants. *Adv Environ Res*, **3**(4), 550-555.

Davison, W., Zhang, H. 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, **367**, 546-548.

Davis, A.P., Upadhyaya, M. 1996. Desorption of cadmium from goethite (α-FeOOH). *Wat, Res.*, **30**(8), 1894-1904.

Davranche, M., Bollinger, J.C. 2000. Heavy Metals Desorption from Synthesized and Natural Iron and Manganese Oxyhydroxides: Effect of Reductive Conditions. *J Colloid Interface Sci*, **227**(2), 531-539.

De Bon, H., Parrot, L., Moustier, P. 2010. Sustainable urban agriculture in developing countries. A review. *Agron. Sustain. Dev.*, **30**(1), 21-32.

De Conti, L., Ceretta, C.A., Ferreira, P.A.A., Lourenzi, C.R., Girotto, E., Lorensini, F., Tiecher, T.L., Marchezan, C., Anchieta, M.G., Brunetto, G. 2016. Soil solution concentrations and chemical species of copper and zinc in a soil with a history of pig slurry application and plant cultivation. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **216**, 374-386.

de Santiago-Martín, A., Valverde-Asenjo, I., Quintana, J.R., Vázquez, A., Lafuente, A.L., González-Huecas, C. 2014. Carbonate, organic and clay fractions determine metal bioavailability in periurban calcareous agricultural soils in the Mediterranean area. *Geoderma* **221/222**, 103-112.

de Santiago-Martín, A., Valverde-Asenjo, I., Quintana, J.R., Vázquez, A., Lafuente, A.L., González-Huecas, C. 2013. Metal extractability patterns to evaluate (potentially) mobile fractions in periurban calcareous agricultural soils in the Mediterranean area — analytical and mineralogical approaches. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 6392-6405.

del Castilho, P., Chardon, W.J., Salomons, W. 1993. Influence of Cattle-Manure Slurry Application on the Solubility of Cadmium, Copper, and Zinc in a Manured Acidic, Loamy-Sand Soil. *Journal of Environment Quality*, **22**(4), 689 – 697.

Deckert, J. 2005. Cadmium toxicity in plants: is there any analogy to its carcinogenic effect in mammalian cells? . *Biometals*, **18**, 475-481.

Delgado Arroyo, M.d.M., Miralles de Imperal Hornedo, R., Alonso Peralta, F., Rodríguez Almestre, C., Martín Sánchez, J.V. 2014. Heavy metals concentration in soil, plant, earthworm and leachate from poultry manure applied to agricultural land. *Rev. Int. Contam. Ambie.* , **30**(1), 43-50.

Denaix, L. 2007. Transfert sol-eau-plante d'éléments traces dans les écosystèmes cultivés contaminés., Vol. HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour, pp. 117.

Diène, J. 2010. La cartographie des produits résiduaires organiques (PRO) dans la région de Dakar : cas des départements de Pikine et de Rufisque. in: *Géographie*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Sénégal, pp. 129.

Dikinya, O., Mufwanzala, N. 2010. Chicken manure-enhanced soil fertility and productivity: effects of application rates. *J. Soil Sci. Environ. Manage.*, **1**, 46-54.

DGT Research Ltd. 2001. DGT Research Ltd. User's guide to DGT technique. **www.dgtresearch.com**.

Diacono, M., Montemurro, F. 2010. Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, **30**(2), 401-422.

Doelsch, E. 2004. Eléments traces métalliques: inventaire pour l'ile de la reunion (sols, déchets et végétaux), CIRAD-Chambre d'Agriculture Réunion, pp. 125.

Doelsch, E., Masion, A., Moussard, G., Chevassus-Rosset, C., Wojciechowicz, O. 2010. Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils. *Geoderma*, **155**(3-4), 390-400.

Doelsch, E., Moussard, G., Macary, H.S. 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals: Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*, **143**(1-2), 168-179.

Doelsch, E. 2010. Étude du comportement des éléments majeurs et traces à l'interface eau-sol-plante : Une approche multi-technique et multi-échelle. in: *Géosciences de l'Environnement*, Vol. HDR, Université Aix-Marseille, pp. 77.

Doelsch, E., Basile Doelsch, I., Bottero, J.Y., Cazevieille, P., Chevassus-Rosset, C., Feder, F., Garnier, J.M., Gaudet, J.P., Legros, S., Levard, C., Masion, A., Moussard, G., Rose, J., Saint Macary, H. 2011. Recyclage agricole des déchets organiques dans les sols tropicaux (île de La Réunion) : quel impact sur les transferts d'éléments traces métalliques? *Étude et Gestion des Sols*, **18**(3), 175-186.

Doelsch, E., Déroche, B., Van de Kerchove, V. 2006. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean). *Chemosphere*, **65**(2), 286-293.

Doelsch, E., Masion, A., Cazevieille, P., Condom, N. 2009. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. *Waste Manag*, **29**(6), 1929-35.

Doelsch, E., Masion, A., Moussard, G., Chevassus-Rosset, C., Wojciechowicz, O. 2010. Impact of pig slurry and green waste compost application on heavy metal exchangeable fractions in tropical soils. *Geoderma*, **155**(3-4), 390-400.

Doncaster, C.P., Davey, A.J.H. 2007. *Analysis of Variance and Covariance. How to Choose and Construct Models for the Life Sciences.* Cambridge University Press, Cambridge, 302 pp.

Dominguez, M.I., Carpena, J., Borschnek, D., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Rose, J. 2008. Apatite and Portland/apatite composite cements obtained using a hydrothermal method for retaining heavy metals. *J Hazard Mater*, **150**(1), 99-108.

Doucouré, D., Fleury, A. 2004. La place de l'agriculture urbaine dans les dispositifs institutionnels et la planification. in: *Développement durable de l'agriculture urbaine en Afrique francophone. Enjeux, concepts et méthodes*, (Eds.) B.O. Smith, P. Moustier, A.J.-L. Mougeot, A. Fall, CIRAD/CRDI, pp. 45 - 78.

Dreschel, P., Kunze, D. 2002. Waste composting for urban and peri-urban agriculture: closing the rural-urban nutrient cycle in sub-Saharan Africa. *Land Degradation & Development*, **13**, 269-273.

Dryade. 1990. Inventaire biophysique de la région des Niayes : Synthèse. Rapport Projet Conservation des Terroirs du Littoral, DEFCCS, Technical Report, pp. 14-19.

DST. 2003. Direction des Services Techniques. Synthèse sur la gestion des ordures ménagères. *Mairie de Cotonou, Bénin*, 45 p.

Dutta, S.K., Singh, D., Sood, A. 2011. Effect of Soil Chemical and Physical Properties on Sorption and Desorption Behavior of Lead in Different Soils of India. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **20**(3), 249-260.

Dunnivant, F.M., Jardine, P.M., Taylor, D.L., McCarthy, J.F. 1992. Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material. *Soil Science Society of America Journal*, **56**(2), 437-444.

EC. 2006. Commission Regulation (EC) N° 1881/2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*, **L364**, 1-35.

Ellis, F., Sumberg, J. 1998. Food production, urban areas and policy responses. *World Dev.*, **26**, 213-225.

Evangelou, M.W., Daghan, H., Schaeffer, A. 2004. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil. *Chemosphere*, **57**(3), 207-13.

Fadiran, A.O., Tiruneh, A.T., Mtshali, J.S. 2014. Assessment of mobility and bioavailability of heavy metals in sewage sludge from Swaziland through speciation analysis. *American Journal of Environmental Protection*, **3**(4), 198-208.

Fageria, N.K., Stone, L.F. 2006. Physical, Chemical, and Biological Changes in the Rhizosphere and Nutrient Availability. *Journal of Plant Nutrition*, **29**(7), 1327-1356.

Fall, M. 1986. Environnements sédimentaires quaternaires et actuels des tourbières des Niayes de la grande côte du Sénégal. Thèse de Doctorat de 3$^{e}$ Cycle en *Géologie, Sédimentologie*, UCAD, pp. 6-58.

Fall, S.T., Fall, A.S. 2001. Cités horticoles en sursis ? L'agriculture urbaine dans les grandes Niayes au Sénégal, Centre de Recherche pour le Développement Internaternational (CRDI). Ottawa, Canada, pp. 140.

FAO. 1999. Comité de l'Agriculture , Quinzième session. Agriculture urbaine et périurbaine. Point 9 de l'ordre du jour provisoire, Rome, 25 - 29 Janvier 1999. http://www.fao.org/unfao/bodies/coag/cOAG15/X0076f.htm.

FAO. 2007. Profitability and sustainability of urban and peri-urban agriculture, Vol. Agricultural Management, Marketing and Finance Occasional, Paper N° 19, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, pp. 95.

FAO/WHO. 2001. Codex Alimentarius Commission of FAO/WHO. Report of the 32nd session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. *ALINORM 01/12*, pp 185.

FAO/WHO. 1995. Codex General Standard for contaminants and toxins in food and feed. *CODEX STAN*, **193**, pp 1-44.

Faridullah, Irshad, M., Yamamoto, S., Honna, T., Eneji, A.E. 2009. Characterization of trace elements in chicken and duck litter ash. *Waste Manag*, **29**(1), 265-71.

Farinet, J.-L., Niang, S. 2004. Le recyclage des déchets et effluents dans l'agriculture urbaine. in: *Développement durable de l'agriculture urbaine en Afrique francophone: Enjeux, concepts et méthodes*, (Eds.) B.O. Smith, P. Moustier, L.J.A. Mougeot, A. Fall, CIRAD/CRDI, pp. 143-172.

Farrell, M., Perkins, W.T., Hobbs, P.J., Griffith, G.W., Jones, D.L. 2010. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environ Pollut*, **158**(1), 55-64.

Feder, F., Bochu, V., Findeling, A., Doelsch, E. 2015. Repeated pig manure applications modify nitrate and chloride competition and fluxes in a Nitisol. *Sci Total Environ*, **511**, 238-248.

Feder, F., Findeling, A. 2007. Retention and leaching of nitrate and chloride in an andic soil after pig manure amendment. *European Journal of Soil Science*, **58**(2), 393-404.

Fernandez, M.D., Cagigal, E., Vega, M.M., Urzelai, A., Babin, M., Pro, J., Tarazona, J.V. 2005. Ecological risk assessment of contaminated soils through direct toxicity assessment. *Ecotoxicol Environ Saf*, **62**(2), 174-84.

Fischerova, Z., Tlustos, P., Jirina, S., Kornelie, S. 2006. A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements. *Environ Pollut*, **144**(1), 93-100.

Fischerová, Z., Száková, J., Pavlíková, D., Tlustoš, P. 2005. The application of diffusive gradient technique (DGT) for assessment of changes in Cd, Pb, and Zn mobility in rhizosphere. *Plant Soil Environ.*, **51**(12), 532-538.

Fjallborg, B., Ahlberg, G., Nilsson, E., Dave, G. 2005. Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate. *Environment International*, **31**(1), 25-31.

Fleury, A., Donadieu, P. 1997. De l'agriculture périurbaine à l'agriculture urbaine. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, **31**, 45-61.

Frimmel, F.H., Huber, L. 1996. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mlnelral phases. *Environment Iternational*, **22**(5), 507-517.

Fuentes, A., Llorens, M., Saez, J., Aguilar, M.I., Ortuno, J.F., Meseguer, V.F. 2004a. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges. *J Hazard Mater*, **108**(3), 161-9.

Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F. 2004b. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, **54**(8), 1039-1047.

Gaber, S.E., Rizk, M.S., Yehia, M.M. 2011. Extraction of certain heavy metals from sewage sludge using different types of acids. *Biokemistri*, **23**(1), 41-48.

Garnier, R. 2005. Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC - Toxicologie-Pathologie*, **2**(2), 67-88.

Gaye, M., Niang, S. 2002. Épuration des eaux usées et l'agriculture urbaine. Enda ed. Dakar, pp. 354.

García-Romero, E., Suárez, M., Santarén, J., Alvarez, A. 2007. Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the allou kagne deposit, Senegal. Clays and Clay Minerals, 55(6), 606–617

García-Gil, J.C., Ceppi, S.B., Velasco, M.I., Polo, A., Senesi, N. 2004. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*, **121**(1-2), 135-142.

Garnier, C. 2004. Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles. Thèse de Doctorat en *Chimie : Chimie fine, chimie analytique, chimie de l'environnement marin*, Université du Sud Toulon Var, pp. 202.

Ge, Y., Murray, P., Hendershot, W.H. 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ Pollut*, **107**, 137-144.

Gendebien, A., Ferguson, R., Brink, J., Horth, H., Sullivan, H., Davis, R., Brunet, H., Dalimier, F., Landrea, B., Krack, D., Perot, J., Orsi, C. 2001. Survey of wastes spread on land. European Commission.

Ghasemi-Fasaei, R., Jarrah, M. 2013. Adsorption Kinetics of Cadmium and Zinc as Influenced by Some Calcareous Soil Properties. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, **5**(5), 479-483.

Gimpel, J., Zhang, H., Hutchinson, W., Davison, W. 2001. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta*, **448**(1-2), 93-103.

G.I.S.-Sol. 2011. Synthèse sur l'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols.

Godfray, H.C., Crute, I.R., Haddad, L., Lawrence, D., Muir, J.F., Nisbett, N., Pretty, J., Robinson, S., Toulmin, C., Whiteley, R. 2010. The future of the global food system. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, **365**(1554), 2769-77.

Golui, D., Datta, S.P., Rattan, R.K., Dwivedi, B.S., Meena, M.C. 2014. Predicting bioavailability of metals from sludge-amended soils. *Environ Monit Assess*.

Gobat, J., Aragno, M., Matthey, W. 2003. *Le sol vivant*. *Deuxième édition revue et augmentée ed*. Presse polytechniques et universitaires, Romandes.

Gove, L., Cooke, C.M., Nicholson, F.A., Beck, A.J. 2001. Movement of water and heavy metals (Zn, Cu, Pb and Ni) through sand and sandy loam amended with biosolids under steady-state hydrological conditions. *Bioresource Technology*, **78**(2), 171-179.

Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condron, L.M. 1999. The effect of long-term phosphatic fertiliser applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **54**, 267–277.

Griffon, M. 2003. Quand l'agriculture africaine va-t-elle commencer à répondre aux enjeux du futur ? *Cahiers Agricultures*, **12**(3), 141-143.

Gruiz, K., Klebercz, O. 2014. Environment risk of waste and its management. in: *Environment deterioration and contamination. Problems and their management*, (Eds.) K. Gruiz, T. Meggyes, E. Fenyves, CRC Press, Taylor & Francis Group. London, UK, pp. 135 - 166.

Greenwood, D.J., Gerwitz, A., Stone, D.A., Barnes, A. 1982. Root development of vegetable crops. *Plant and Soil*, **68**, 75-96.

Greter-Domergue, F.-L., Vedy, J.-C. 1989. Entraînement gravitaire de Cd, Cu, Zn dans des sols reconstitués avec des boues compostées. *Science du Sol*, **27**(3), 227-242.

Guerra, P., Ahumada, I., Carrasco, A. 2007. Effect of biosolid incorporation to mollisol soils on Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn fractionation, and relationship with their bioavailability. *Chemosphere*, **68**(11), 2021-2027.

Guivarch, A., Hinsinger, P., Staunton, S. 1999. Root uptake and distribution of radiocaesium from contaminated soils and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere. *Plant and soil*, **211**, 131-138.

Hall, G.E.M., Vaive, J.E., Beer, R., Hoashi, M. 1996. Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.*, **56**, 59-78.

Halim, M., Conte, P., Piccolo, A. 2003. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere*, **52**, 265-275.

Han, F.X., Kingery, W.L., Selim, H.M., Gerard, P.D. 2000. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste-amended soil. *Soil Sci.*, **165**, 260-268.Hanay, O., Hasar, H., Kocer, N.N., Aslan, S. 2008. Evaluation for agricultural usage with speciation of heavy metals in a municipal sewage sludge. *Bull Environ Contam Toxicol*, **81**(1), 42-6.

Harmsen, J. 2007. Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. *J Environ Qual*, **36**(5), 1420-8.

Hart, J.J., Welch, R.M., Wendell, A.N., Kochian, L.V. 2002. Transport interactions between cadmium and zinc in roots of bread and durum wheat seedlings. *Physiol Plant*, **116**, 73-78.

Hardoy, J.E., Mitlin, D., Satterthwaite, D. 2001. Environmental problems in an urbanizing world, Earthscan Publications Ltd. UK and USA, pp. 440.

Hargreaves, J., Adl, M., Warman, P. 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **123**(1-3), 1-14.

Harmsen, J., Rulkens, W., Eijsackers, H.J.P. 2005. Bioavailability: concept for understanding or tool for predicting? *Land Contamination & Reclamation*, **13**(2), 161 - 171.

Hassen, A., Belguuith, K., Jedidi, N., Cherif, A., Cherif, M., Boudabous, A. 2001. Microbial characterization during composting of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, **80**, 217 - 225.

He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol*, **19**(2-3), 125-140.

Heckrath, G., Brookes, P.C., Poulton, P.R., Goulding, K.W.T. 1995. Phosphorus Leaching from Soils Containing Different Phosphorus Concentrations in the Broadbalk Experiment. *Journal of Environmental Quality*, **24**(5), 904-910.

Hernandez, T., Moral, R., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M.D., Garcia, C. 2002. Nitrogen mineralisation potential in calcareous soils amended with sewage sludge. *Bioresource Technology* **83**, 213 - 219.

Hinsinger, P., Elsass, F., Jaillard, B., Robert, M. 1993. Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *J. Soil Sci. Environ. Manage.*, **44**, 535-545.

Hinsinger, P., Plassard, C., Tang, C., Jaillard, B. 2003. Origins of root-induced pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: a review. *Plant Soil*, **248**, 43-59.

Hodomihou, N.R., Feder, F., Masse, D., E., A.K., L., A.G., Ndour-Badiane, Y., Doelsch, E. 2016. Diagnostic de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **20**(3).

Hodomihou, N.R., Feder, F., Agbossou, K.E., Masse, D., Ndour-Badiane, Y., Cazevieille, P., Chevassus-Rosset, C., Montes, M., Marger, J.-L., Doelsch, E. 2013. Negative externalities of intensive use of organic wastes on two tropical soils in the context of urban agriculture in the region of Dakar. *Proceedings of 15th International Conference RAMIRAN, S2-04, Versailles, 3 - 5 June 2013, http://www.ramiran.net/doc13/Proceeding_2013/documents/S2.04..pdf*.

Houot, S., Cambier, P., Deschamps, M., Benoit, P., Bodineau, G., Nicolardot, B., Morel, C., Linères, M., Le Bissonnais, Y., Steinberg, C., Leyval, C., Beguiristain, T., Capowiez, Y., Poitrenaud, M., Lhoutellier, C., Francou, C., Brochier, V., Annabi, M., Lebeau, T. 2009a. Compostage et valorisation par l'agriculture des déchets urbains. *Innovations Agronomiques*, **5**, 69-81.

Houot, S., Cambier, P., Benoit, P., Deschamps, M., Jaulin, A., Lhoutellier, C., Barriuso, E. 2009b. Effet d'apports de composts sur la disponibilité de micropolluants métalliques et organiques dans un sol cultivé. *Etude Gest. Sols* **16**, 255-274.

Houot, S., Muller, H., Chenu, C., Linères, M., Nicolardot, B., Parnaudeau, V., Arrouays, D., Balesdent, J., Leclerc, B., Mellet, J., Kallassy, M., Poitrenaud, M., Pierre, N. 2004. Bilans environnementaux de la gestion biologique des déchets: Effet sur le sol et le stockage du carbone des apports de matières organiques issues de déchets. Rapport final du marché ADEME n° 0375C0062.

Hseu, Z.Y. 2006. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere*, **63**(5), 762-71.

Huang, J.W., Chen, J. 2003. Role of pH in phytoremediation of contaminated soils. Rengel Z ed. in: *Handbook of soil acidity* (Ed.) M. Dekker. New York, pp. 449-472.

Illera, V., Walter, I., Souza, U., P. , Cala, V. 2000. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment*, **255**, 29-44.

INERIS. 2006. Eléments traces métalliques: Guide méthodologique, recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines, Vol. Rapport final, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, pp. 119.

ISO. 2008. Soil quality-requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. ISO, Geneva, Switzerland.

IUSS Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103.

Jackson, B.P., Bertsch, P.M., Cabrera, M.L., Camberato, J.J., Seaman, J.C., Wood, C.W. 2003. Trace element speciation in poultry litter. *Journal of Environmental Quality*, **32**(2), 535-540.

Jaja, N., Mbila, M., Codling, E.E., Reddy, S.S., Reddy, C.K. 2013. Trace Metal Enrichment and Distribution in a Poultry Litter-amended Soil under different Tillage Practices. *The Open Agriculture Journal*, **7**, 88-95.

Jalali, M., Arfania, H. 2011. Distribution and fractionation of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc in a calcareous sandy soil receiving municipal solid waste. *Environ Monit Assess*, **173**(1-4), 241-50.

Jardine, P.M., McCarthy, J.F., Weber, N.L. 1989. Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Soil. *Soil Science Society of America Journal*, **53**(5), 1378-1385.

Ji, S., Unger, P.W. 2001. Soil Water Accumulation under Different Precipitation, Potential Evaporation, and Straw Mulch Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 442-448.

Jinadasa, K.B.P.N., Milham, P.J., Hawkins, C.A., Cornish, P.S., Williams, P.A., Kaldor, C.J., Conroy, J.P. 1997. Survey of cadmium levels in vegetables and soils of greater Sydney, Australia. *J. Environ. Qual.*, **26**, 924-933.

JORF. 1998. Arrêté du 08/01/98 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 08/12/97 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. NOR: ATEE9760538A. *Journal Officiel de la République Française*, **n° 26 du 31 janvier 1998.**

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals - a review. *Clays minerals*, **40**, 383-426.

Juste, C. 1988. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du sol*, **26**(2), 103 - 112.

Kaasalainen, M., Yli-Halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, **126**, 225 - 233.

Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. *Fourth ed*. CRC Press Taylor & Francis Group.
Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., Matzner, E. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, **113**(3-4), 273-291.
Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, **165**(4), 277-304.
Kaschl, A., Römheld, V., Chen, Y. 2002. The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. *Sci. Total Environ.*, **291**, 45-57.
Katyal, J.C., Sharma, B.D. 1991. DTPA-extractable and total Zn, Cu, Mn and Fe in Indian soils and their association with some soil properties. *Geoderma*, **49**, 165-179.
Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O'Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J. 2002. Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresource Technology*, **83**, 27-36.
Khalil, M.I., Hossain, M.B., Schmidhalter, U. 2005. Carbon and nitrogen mineralization in different upland soils of the subtropics treated with organic materials. *Soil Biology and Biochemistry*, **37**(8), 1507-1518.
Khan, A., Khan, S., Khan, M.A., Qamar, Z., Waqas, M. 2015. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environ Sci Pollut Res Int*, **22**(18), 13772-13799.
Khan, S., Cao, Q., Chen, B.-D., Zhu, Y.-G. 2006. Humic Acids Increase the Phytoavailability of Cd and Pb to Wheat Plants Cultivated in Freshly Spiked, Contaminated Soil. *Journal of Soils and Sediments*, **6**(4), 236-242.
Khanlari, Z.V., Jalali, M. 2008. Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran. *Archives of Agronomy and Soil Science*, **54**(1), 19-32.
Khouma, M.R., Ndiaye, I., Cissé, S.T., Fall, F., Diom, N.S.F., Ndiaye, I.T. 2004. Les sols des Niayes : caractérisati
on, évolution en fonction des changements hydroclimatiques, Vol. Note de recherche, pp. 37.
Kidd, P.S., Dominguez-Rodriguez, M.J., Diez, J., Monterroso, C. 2007. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge. *Chemosphere*, **66**(8), 1458-1467.
Kirkham, M.B. 2006. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, **137**(1-2), 19-32.
Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A., Jacquet, T. 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(9), 2163-2190.
Koc, M., MacRae, R., Mougeot, L.J.A., Welsh, J. 1999. For Hunger-proof Cities: Sustainable Urban Food Systems, International Development Research Centre (IRDC). Ottawa, Canada, pp. 238.
Kofoworola, O.F. 2007. Recovery and recycling practices in municipal solid waste management in Lagos, Nigeria. *Waste Management*, **27**, 1139-1143.
Kos, B., Grčman, D., Leštan, H. 2003. Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Plant Soil Environ.*, **49**(12), 548-553.
Kunito, T., Saeki, K., Goto, S., Hayashi, H., Oyaizu, H., Matsumoto, S. 2001. Copper and zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils *Bioresour. Technol.*, **79**, 135-146.
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.*, **122**, 350-359.
Lal, R., Follett, R.F., Stewart, B.A., Kimble, J.M. 2007. Soil carbon sequestration to mitigate climate change and advance food security. *Soil Science* **172**, 943-956.
Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., Basta, N. 2004. The bioavailability of chemicalsin soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **57**, 39-47.
Landon, J.R. 1991. Booker Tropical Soil Manual: A handbook for Soil Survey and Agricultural Land Evaluation in the Tropics and Subtropics. Longman, London, UK, pp. 474.
Lashermes, G., Nicolardot, B., Parnaudeau, V., Thuriès, L., Chaussod, R., Guillotin, M.L., Linères, M., Mary, B., Metzger, L., Morvan, T., Tricaud, A., Villette, C., Houot, S. 2009c. Indicator of potential residual carbon in soils after exogenous organic matter application. *European Journal of Soil Science*, **60**(2), 297-310.
Lasheen, M.R., Ammar, N.S. 2009. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt. *J Hazard Mater*, **164**(2-3), 740-749.
Ledin, M. 2000. Accumulation of metals by microorganisms — processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews*, **51**, 1-31.
Legros, S. 2008. Evaluation multi-echelle de l'impact environnemental de l'épandage de lisier de porc sur un sol tropical (île de la Réunion) : spéciation et modélisation du comportement du cuivre et du zinc. Thèse de Doctorat en *Sciences de l'Environnement*, Université de La Réunion, pp. 236.

Legros, S., Doelsch, E., Feder, F., Moussard, G., Sansoulet, J., Gaudet, J.P., Rigaud, S., Doelsch, I.B., Macary, H.S., Bottero, J.Y. 2013. Fate and behaviour of Cu and Zn from pig slurry spreading in a tropical water–soil–plant system. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **164**, 70-79.

Legros, S., Doeslch, E., Masion, A., Rose, J., Proux, O., Hazemann, J.L., Saint Macary, H., Bottero, J.Y. 2010. Combining size fractionation, scanning electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy to probe Zn speciation in pig slurry. *J. Environ. Qual.*, **39**, 1-10.

Lenhart, J.J., Honeyman, B.D. 1999. Reactions at the solid/solution interface Fe-Oxides and Hydroxides : U(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19/20,), 2891-2901.

Lézine, A.-M., Chateauneuf, J.-J. 1991. Peat in the "Niayes" of Senegal: depositional environment and Holocene evolution. *Journal of Afriean Earth Sciences*, **12**(1-2), 171-179.

Li, Q., Guo, X.-Y., Xu, X.-H., Zuo, Y.-B., Wei, D.-P., Ma, Y.-B. 2012. Phytoavailability of Copper, Zinc and Cadmium in Sewage Sludge-Amended Calcareous Soils. *Pedosphere*, **22**(2), 254-262.

Li, Z., Shuman, L.M. 1997a. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract—I. leaching in soil columns. *Environmental Pollution*, **95**(2), 219-226.

Li, Z., Shuman, L.M. 1997b. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract II. Redistribution among soil fractions. *Environmental Pollution*, **95**(2), 227-234.

Liu, S., Liu, J., Zhao, J., Xia, D., Pan, F., Liu, C., Kyzas, G.Z., Fu, J. 2015. Palygorskite changes heavy metal bioavailability and microbial functional diversity in sewage sludge composting. Environ Technol, 36(22), 2855-2862.

Liu, C.-W., Cheng, S.-W., Yu, W.-S., Chen, S.-K. 2003. Water infiltration rate in cracked paddy soil. *Geoderma*, **117**(1-2), 169-181.

Lokeshweri, H., Chandrappa, G.T. 2006. Impact of heavy metal contamination of Bellandur Lake on soil and cultivated vegetation. *Curr. Sci.* , **91**, 622-627.

Lopes, C., Herva, M., Franco-Uria, A., Roca, E. 2011. Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: evaluating the risk of transfer into the food chain. *Environ Sci Pollut Res Int*, **18**(6), 918-939.

Loosemore, N., Straczek, A., Hinsinger, P., Jaillard, B. 2004. Zinc mobilisation from a contaminated soil by three genotypes of tobacco as affected by soil and rhizosphere pH. *Plant and Soil*, **260**, 19-32.

Lu, A., Zhang, S., Shan, X.-q. 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, **125**(3-4), 225-234.

Luo, L., Ma, Y., Zhang, S., Wei, D., Zhu, Y.G. 2009. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China. *J Environ Manage*, **90**(8), 2524-2530.

Madeira, M., Auxtero, E., Sousa, E. 2003. Cation and anion exchange properties of andisols from the Azores, Portugal, as determined by the compulsive exchange and the ammonium acetate methods. *Geoderma*, **117**, 225-241.

Mahdavi, M., Jafari, J. 2010. Environmental Risks due to Application of Sewage Sludge in Farmlands. *Ozean Journal of Applied Sciences*, **3**(2), 303-311.

Maignien, R. 1959. Les sols de la presqu'île du Cap Vert (Sénégal), Centre de pédologie de Hann Dakar, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM). Dakar, Sénégal, pp. 170.

Mamindy-Pajany, Y., Sayen, S., Mosselmans, J.F., Guillon, E. 2014. Copper, nickel and zinc speciation in a biosolid-amended soil: pH adsorption edge, micro-XRF and micro-XANES investigations. *Environ Sci Technol*, **48**(13), 7237-7244.

Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B. 2004. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(11), 2467-2483.

Mantovi, P., Baldoni, G., Toderi, G. 2005. Reuse of liquid, dewatered, and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop. *Water Res*, **39**(2-3), 289-96.

Marmo, L. 2008. EU strategies and policies on soil and waste management to offset greenhouse gas emissions. *Waste Manag*, **28**(4), 685-9.

Martínez, C.E., McBride, M.B. 1998. Solubility of $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, and $Zn^{2+}$ in Aged Coprecipitates with Amorphous Iron Hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, **32**(6), 743-748.

Martinez, J., Peu, P. 2000. Nutrient fluxes from a soil treatment process for pig slurry. *Soil Use Manage.*, **16**, 100-107.

Marschner, B., Kalbitz, K. 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, **113**(3-4), 211-235.

Martinez, C.E., Motto, H.L. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, **107**, 153 - 158.

Matar, Z. 2012. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés. Thèse de Doctorat en *Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris-Est. Paris, pp. 258.

Mathieu, A., Baize, D., Raoul, C., Daniau, C. 2008. Proposition de référentiels régionaux en éléments traces métalliques dans les sols : leur utilisation dans les évaluations des risques sanitaires. *Environnement, Risques & Santé*, **7**(2), 112 - 122.

Mbaye, A. 1999. Production des légumes à Dakar : importance, contraintes et potentialités. in: *Agriculture urbaine en Afrique de l'Ouest/Urban agriculture in West Africa. Une contribution à la sécurité alimentaire et à l'assainissement des villes/Contributing to food security and urban sanitation*, (Ed.) B.O. Smith, CRDI/IRDC, pp. 56 - 66.

Mbaye, A., Moustier, P. 2000. Market-oriented urban agricultural production in Dakar. in: *Growing cities, growing food, urban agriculture on the policy agenda*, (Eds.) N. Bakker, M. Dubbeling, S. Guendel, U. Sabel Koschella, H. de Zeeuw, DSE. Feldafing, pp. 235-256.

Mbila, M.O., Thompson, M.L., Mbagwu, J.S.C., Laird, D.A. 2001. Distribution and movement of sludge-derived trace metals in selected Nigerian soils. *Journal of Environmental Quality*, **30**, 1667-1674.

McBride, M.B. 2003. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*, **8**(1), 5-19.

Meda, A.R., Scheuermann, E.B., Prechsl, U.E., Erenoglu, B., Schaaf, G., Hayen, H., Weber, G., von Wiren, N. 2007. Iron acquisition by phytosiderophores contributes to cadmium tolerance. *Plant Physiol*, **143**(4), 1761-1773.

Mench, M., Baize, D. 2004. Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces: mesures pour réduire l'exposition. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, **52**, 31-56.

Mengel, K., Kirkby, E.A. 2001. Soil copper. In: Principles of plant nutrition. 5th ed, Kluwer Academic Publishers, pp. 599–611.

Michaud, A. 2007. Interaction entre biodisponibilité, phytotoxicité du cuivre et nutrition en fer de graminées: Mécanismes physiologiques et rhizosphériques. Thèse de Doctorat en *Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosciences et Environnement (SIBAGHE)*, Centre International d'Etudes Superieures en Sciences Agronomiques (SupAgro). Montpellier, pp. 182.

Michaud, A.M., Bravin, M.N., Galleguillos, M., Hinsinger, P. 2007. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (Triticum turgidum durum L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant and Soil*, **298**(1-2), 99-111.

Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Tipping, E. 2003. Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, **37**(5), 958-971.

Minkina, T.M., Motuzova, G.A., Nazarenko, O.G. 2006. Interaction of heavy metals with organic matter of an ordinary chernozem. *Eurasian Soil Sci.*, **39**, 720 -726.

Mohanna, C., Nys, Y. 1998. Influence of age, sex and cross on body concentrations of trace elements (zinc, iron, copper and manganese) in chickens. *Br Poult Sci*, **39**(4), 536-543.

Moreno-Caselles, J., Moral, R., Perez-Murcia, M., Perez-Espinosa, A., Rufete, B. 2002. Nutrient Value of Animal Manures in Front of Environmental Hazards. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**(15-18), 3023-3032.

Morera, M.T., Echeverría, J., Garrido, J. 2002. Bioavailability of heavy metals in soils amended with sewage sludge. *Canadian Journal of Soil Science*, **82**, 433-438.

Morera, M.T., Echeverría, J.C., Garrido, J.J. 2001. Mobility of heavy metals in soils amended with sewage sludge. *Can. J. Soil Sci.* , **81**, 405-414.

Mougeot, J.-A.L., Moustier, P. 2004. Introduction. in: *Développement durable de l'agriculture urbaine en Afrique francophone. Enjeux, concepts et méthodes*, (Ed.) M.P. Olanrewaju B. Smith, Mougeot A.J-L et Fall A, CIRAD/CRDI, pp. 11-21.

Mougeot, L.J.A. 2000. Urban Agriculture: Definition, Presence, Potentials and Risks, and Policy Challenges, International Development Research Centre (IDRC). International Workshop on Growing Cities Growing Food: Urban Agriculture on the Policy Agenda, La Habana, Cuba, pp. 58.

Moustier, P., Fall, S.-A. 2004. Les dynamiques de l'agriculture urbaine: caractérisation et évaluation. in: *Développement durable de l'agriculture urbaine en Afrique francophone. Enjeux, concepts et méthodes.*, (Eds.) B.O. Smith, P. Moustier, A.J.-L. Mougeot, A. Fall, CIRAD/CRDI, pp. 23-43.

Moustier, P., Mbaye, A. 1999. Introduction générale. in: *Agriculture périurbaine en Afrique subsaharienne*, (Eds.) P. Moustier, al., Vol. Actes de Colloques, Cirad. Montpellier, France, pp. 7-17.

Mustafa, G., Kookana, R.S., Singh, B. 2006. Desorption of cadmium from goethite: effects of pH, temperature and aging. *Chemosphere*, **64**(5), 856-65.

Mustafa, G., Singh, B., Kookana, R.S. 2004. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. *Chemosphere*, **57**(10), 1325-33.

Mkhabela, M.S., Warman, P.R. 2005. The influence of municipal solid waste compost on yield, soil phosphorus availability and uptake by two vegetable crops grown in a Pugwash sandy loam soil in Nova Scotia. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **106**(1), 57-67.

Manouchehri, N., Bermond, A. 2006. Study of trace metal partitioning between soil–EDTA extracts and Chelex-100 resin. *Analytica Chimica Acta*, **557**(1-2), 337-343.

Marschner, P. 2012. Mineral nutrition of higher plants. Third ed, Academic Press, Elsevier. London, UK.

Martín-Olmedo, P., Rees, R.M. 1999. Short-term N availability in response to dissolved-organic-carbon from poultry manure, alone or in combination with cellulose. *Biol Fertil Soils*, **29**, 386-393.

McBride, M., Martinetz, C.E., Topp, E., Evans, L. 2000. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application *Soil Science*, **165**(8), 646-656.

McBride, M.B., Richards, B.K., Steenhuis, T. 2004. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. *Plant and Soil*, **262**, 71-84.

McGrath, S.P., Shen, Z.G., Zhao, F.J. 1997. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of Thlaspi caerulescens and Thlaspi ochroleucum grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, **188**, 153-159.

McKenna, I.M., Chaney, R.L., Williams, F.M. 1993. The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach. *Environ Pollut*, **79**, 113-120.

Meylan, S., Odzak, N., Behra, R., Sigg, L. 2004. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta*, **510**(1), 91-100.

Milacic, R., Kralj, B. 2003. Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in some Slovenian foodstuffs. *European Food Research and Technology*, **217**(3), 211-214.

Mohammad, A., Moheman, A. 2010. The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of cadmium and zinc in tomato (Lycopersicon esculentumMill.). *Archives of Agronomy and Soil Science*, **56**(5), 551-561.

Moreno, J.L., Hernandez, T., Garcia, C. 1999. Effects of a cadmium-contaminated sewage sludge compost on dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soil. *Biol. Fertil. Soils*, **28**, 230-237.

Mourid, S.S. 2014. Adsorption Behavior of Lead, Cadmium and Nickel on some Calcareous Soils *Current Science International*, **3**(2), 78-86.

Nan, Z., Li, J., Zhang, J., Cheng, G. 2002. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions. *Sci Total Environ*, **285**, 187-195.

Narwal, R.P., Singh, B.R. 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water Air Soil Pollut.*, **103**, 405-421.

Ndiaye, O., Diallo, A., Matty, F., Thiaw, A., Fall, R.D., Guisse, A. 2012. Caractérisation des sols de la zone des Niayes de Pikine et de Saint Louis (Sénégal). *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **6**(1), 519-528.

N'Dienor, M. 2006. Fertilité et gestion de la fertilisation dans les systèmes maraîchers périurbains des pays en développement : intérêts et limites de la valorisation agricole des déchets urbains dans ces systèmes, cas de l'agglomération d'Antananarivo (Madagascar). Thèse de doctorat en *Sciences Agronomiques*, Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques (ESSA); Institut National Agronomique Paris-Grignon, pp. 179.

N'dienor, M., Guerrin, F., Paillat, J.-M. 2013. Simulating the management of wastes at a territory level in the peri-urban market gardening systems of Dakar (Senegal): the case of the Rufisque department. *Proceedings of 15th International Conference RAMIRAN, S5-02, Versailles, 3 - 5 June 2013, http://www.ramiran.net/doc13/Proceeding_2013/documents/S5.02..pdf*.

Nareshkumar, R., Nagendran, R., Parvathi, K. 2008. Bioleaching of heavy metals from contaminated soil using Acidithiobacillus thioxidans: Effect of sulfur/soil ratio. *World J. Microbiol. Biotechnol.* , **24**, 1539-1546.

Ndao, M. 2012. Dynamiques et gestion environnementales de 1970 à 2010 des zones humides au Sénégal : étude de l'occupation du sol par télédétection des Niayes avec Djiddah Thiaroye Kao (à Dakar), Mboro (à Thiès) et Saint-Louis. Thèse de Doctorat en *Géographie et aménagement*, Université Toulouse II Le Mirail (UT2 Le Mirail) & Université Gaston Berger de Saint-Louis, Sénégal, pp. 370.

Ndiaye, M.L. 2009. Impacts sanitaires des eaux d'arrosage de l'agriculture urbaine de Dakar (Sénégal). Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Genève, pp. 100 + annexes.

Ngom, S., Thiam, M.B., El Hadji, T., Toure, E.H., Cisse, I., Moussoukhoye, D. 2013. Bilan de l'azote et du phosphore dans les exploitations agricoles de la région de Thiès au Sénégal. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, **7**(4), 1545 - 1554.

Niang, I., Stinghlamber, G. 2001. Étude pour un programme de développement du secteur horticole au Sénégal, Rapport final, Cabinet JEXCO. Dakar, pp. 71.

Niang, S. 1999. Utilisation des eaux usées brutes dans l'agriculture urbaine au Sénégal : bilan et perspectives. in: *Agriculture urbaine en Afrique de l'Ouest/Urban agriculture in West Africa. Une contribution à la sécurité alimentaire et à l'assainissement des villes/Contributing to food security and urban sanitation*, (Ed.) B.O. Smith, CRDI/IRDC, pp. 104 - 125.

Niang, S. 1996. Utilisation des eaux usées domestiques en maraîchage périurbain à Dakar (Sénégal). *Sécheresse*, **3**(7), 217 - 223.

Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, **311**(1-3), 205-219.

Novak, J., Watts, D., Stone, K.C. 2004. Copper and zinc accumulation, profile distribution, and crop removal in coastal plain soils receiving long-term, intensive applications of swine manure. *Transaction of the ASAE*, **47**(5), 1513-1522.

Novák, V., Šimůnek, J., Genuchten, M. 2000. Infiltration of Water into Soil with Cracks. *J. Irrig. Drain Eng.*, **126**(1), 41-47.

Nys, Y. 2001. Oligo-éléments, croissance et santé du poulet de chair. *INRA Prod. Anim.*, **14**(3), 171-180.

Nys, Y., Revy, P.S., Jondreville, C. 2003. Zinc, cuivre et manganèse en aviculture : Rôle, disponibilité et risque pour l'environnement. in: *Cinquièmes Journées de la Recherche Avicole, ,* , INRA. Tours, pp. 12.

Nziguheba, G., Smolders, E. 2008. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Sci Total Environ*, **390**(1), 53-57.

Oliva, J., De Pablo, J., Cortina, J.L., Cama, J., Ayora, C. 2010. The use of Apatite II to remove divalent metal ions zinc(II), lead(II), manganese(II) and iron(II) from water in passive treatment systems: column experiments. *J Hazard Mater*, **184**(1-3), 364-74.

Oliver, I.W., Hass, A., Merrington, G., Fine, P., McLaughlin, M.J. 2005. Copper availability in seven Israeli soils incubated with and without biosolids. *J. Environ. Qual.*, **34**, 508-513.

Orsini, L., Rémy, J.C. 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Sci. Sol*, **4**, 269-275.

Omeira, N., Barbour, E.K., Nehme, P.A., Hamadeh, S.K., Zurayk, R., Bashour, I. 2006. Microbiological and chemical properties of litter from different chicken types and production systems. *Sci Total Environ*, **367**(1), 156-162.

Ondo, A., Prudent, P., Massiani, C., Biyogo, M., Domeizel, M., Rabier, J., Eba, F. 2013. Impact of urban gardening in equatorial zone on soils and metal transfer to vegetables. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **78**(7), 1045-1053.

Ondo, J.A. 2011. Vulnérabilité des sols maraîchers du Gabon (région de Libreville) : acidification et mobilité des éléments métalliques. Thèse de Doctorat en *Sciences de l'Environnement Terrestre*, Université de Provence, pp. 304.

Ozer, P., Sene, S. 2002. Évolution pluviométrique et relation inondations – événements pluvieux au Sénégal. *Bulletin de la Société géographique de Liège*, **42**, 27-33.

Padmavathiamma, P.K., Li, L.Y. 2012. Rhizosphere Influence and Seasonal Impact on Phytostabilisation of Metals—A Field Study. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**(1), 107-124.

Papafilippaki, A., Paranychianakis, N., Nikolaidis, N.P. 2015. Effects of soil type and municipal solid waste compost as soil amendment on Cichorium spinosum (spiny chicory) growth. *Scientia Horticulturae*, **195**, 195-205.

Pan, J., Chon, H.-S., Cave, M.R., Oates, C.J., Plant, J.A. 2012. Toxic trace elements. in: *Pollutants, Human Health and the Environment: A Risk Based Approach*, (Eds.) J.A. Plant, N. Voulvoulis, N. Voulvoulis, K.V. Ragnarsdottir, Wiley Blackwell. Ltd, pp. 87 - 114.

Pansu, M., Thuriès, L., Larre-Larrouy, M.C., Bottner, P. 2003. Predicting N transformations from organic inputs in soil in relation to incubation time and biochemical composition. *Soil Biology & Biochemistry*, **35**, 353–363.

Parrot, L. 2008. *Agricultures et développement urbain en Afrique subsaharienne. Environnement et enjeux sanitaires*. L'harmattan, 200 p.

Parnaudeau, V., Nicolardot, B., Pages, J. 2004. Relevance of organic matter fractions as predictors of wastewater sludge mineralization in soil. *Journal of Environmental Quality*, **33**, 1885-1894.

Peijnenburg, W.J.G.M., Jager, T. 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**(1), 63-77.

Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L., Eijsackers, H.J.P., Allen, H.E. 1997. A Conceptual Framework for Implementation of Bioavailability of Metals for Environmental Management Purposes. *ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY*, **37**, 163-172.

Peltre, C. 2010. Potentialité de stockage de carbone dans les sols par apport de matières organiques exogènes. Thèse de Doctorat en *Sciences de l'environnement*, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech), pp. 232.

PELTS. 2004. Elaboration d'un document de stratégie pour la réalisation à l'horizon 2015 des objectifs du millénaire pour le développement. République du Sénégal, Projet Eau à Long Terme du Sénégal (PELTS), Ministère de l'Agriculture et de l'Hydraulique, Direction de l'Hydraulique. Rapport Technique, pp. 60-65.

Pence, N.S., Larsen, P.B., Ebbs, S.D., Letham, D.L.D., Lasat, M.M., Garvin, D.F., Eide, D., Kochian, L.V. 2000. The molecular physiology of heavy metal transport in the Zn/Cd hyperaccumulator Thlaspi caerulescens. *PNAS*, **97**(9), 4956-4960.

Pernet-Coudrier, B. 2008. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : Cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Thèse de Doctorat en *Sciences de l'univers et de l'environnement*, Université Paris-Est, pp. 232.

Perrin, A., Basset-Mens, C., Huat, J., Yehouessi, W. 2014. High environmental risk and low yield of urban tomato gardens in Benin. *Agronomy for Sustainable Development*, **35**(1), 305-315.

Pinto, E., Aguiar, A.A.R.M., Ferreira, I.M.P.L.V.O. 2014. Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu, Mn, and Zn. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **33**(5), 351-373.

Pinto, E., Aguiar, A.A.R.M., Ferreira, I.M.P.L.V.O. 2014. Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu, Mn, and Zn. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **33**(5), 351-373.

Planquart, P., Bonin, U., G. , Prone, A., Massiani, C. 1999. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal loadings. *The Science of the Total Environment*, **241**, 161 - 179.

Podar, D., Ramsey, M. 2005. Effect of alkaline pH and associated Zn on the concentration and total uptake of Cd by lettuce: comparison with predictions from the CLEA model. *Science of The Total Environment*, **347**(1-3), 53-63.

Poëy, J., Philibert, C. 2000. Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoires*, **323**, 35-43.

Pokrovsky, O.S., Viers, J., Freydier, R. 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J Colloid Interface Sci*, **291**(1), 192-200.

Prasad, M., Xu, H.Y., Saxena, S. 2008. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *J Hazard Mater*, **154**(1-3), 221-229.

Pulleman, M., Tietema, A. 1999. Microbial C and N transformations during drying and rewetting of coniferous forest floor material. *Soil Biology & Biochemistry*, **31**(2), 275-285.

Qian, G., Chen, W., Lim, T.T., Chui, P. 2009. In-situ stabilization of Pb, Zn, Cu, Cd and Ni in the multi-contaminated sediments with ferrihydrite and apatite composite additives. *J Hazard Mater*, **170**(2-3), 1093-1100.

Quantin, C., Becquer, T., Berthelin, J. 2002. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *C. R. Geosciences*, **334**, 273-278.

Quensière, J., Retière, A. 2013. Vulnérabilités de la région de Dakar au changement climatique, Plan Climat Territorial Intégré de la Région de Dakar (PCTI - DAKAR), pp. 118.

Rachou, J., Hendershot, W., Sauvé, S. 2007. Soil Organic Matter Impacts upon Fluxes of Cadmium in Soils Measured using Diffusive Gradients in Thin Films. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **38**(11-12), 1619-1636.

Ramos, I., Esteban, E., Lucena, J.J., Gárate, A. 2002. Cadmium uptake and subcellular distribution in plants of Lactuca sp. Cd-Mn interaction. *Plant Sci.*, **162**, 761-767.

Regmi, A.P., Ladha, J.K., Pathak, H., Pasuquin, E., Bueno, C., Dawe, D., Hobbs, P.R., Joshy, D., Maskey, S.L., Pandey, S.P. 2002. Yield and soil fertility trends in a 20-year rice-rice-wheat experiment in Nepal. *Soil Sci. Soc. Am. J.* , **66**, 857-867.

Rensing, C., Maier, R.M. 2003. Issues underlying use of biosensors to measure metal bioavailability. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**, 140-147.

Richards, B.K., Stenhuis, T.S., Peverly, J.H., McBride, M.B. 2000. Effect of sludge processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated leaching. *Environmental Pollution*, **109**, 327-346.

Rizzardini, C., Goi, D. 2014. Sustainability of Domestic Sewage Sludge Disposal. *Sustainability*, **6**(5), 2424-2434.

Reuter, D.J., Robinson, J.B. 1997. *Plant Analysis: an Interpretation Manual*. CSIRO Publishing, Australia.

Rieuwerts, J.S., Ashmore, M.R., Farago, M.E., Thornton, I. 2006. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Sci Total Environ*, **366**(2-3), 864-875.

Roger, P., Alazard, D., Gaime-Perraud, I., Garcia, J.-L., Labat, M., Roussos, S. 1999. Les recherches a l'IRD sur la dépollution et la valorisation de déchets agricoles et agro-industriels. *Communication à la Conférence-Débat: L'environnement: une priorité pour l'agriculture ; traiter et recycler les déchets*, 1-6 Mars 1999, Salon International de l'Agriculture pp. 13.

Ross, S.M. 1994. *Toxic metals in soil-plant systems*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.

Ruello, M.L., Sileno, M., Sani, D., Fava, G. 2008. DGT use in contaminated site characterization. The importance of heavy metal site specific behaviour. *Chemosphere*, **70**(6), 1135-1140.

Sager, M. 2007. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. *Soil Biology and Biochemistry*, **39**(6), 1383-1390.

Saison, C., Degrange, V., Oliver, R., Millard, P., Commeaux, C., Montange, D., Le Roux, X. 2006. Alteration and resilience of the soil microbial community following compost amendment: effects of compost level and compost-borne microbial community. *Environ Microbiol*, **8**(2), 247-257.

Sall, M. 2010. Transfert de nitrate à travers la zone non saturée du sol vers la nappe phréatique de la zone des Niayes : caractérisation et modélisation. Thèse de Doctorat en *Sciences agronomiques et ingénierie biologique*, Université Catholique de Louvain, Faculté d'Ingénierie Biologique, Agronomique et Environnementale. Belgique, pp.325.

Sall, M., Vanclooster, M. 2009. Assessing the well water pollution problem by nitrates in the small scale farming systems of the Niayes region, Senegal. *Agricultural Water Management*, **96**(9), 1360-1368.

Sánchez-Martín, M.J., García-Delgado, M., Lorenzo, L.F., Rodríguez-Cruz, M.S., Arienzo, M. 2007. Heavy metals in sewage sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils. *Geoderma*, **142**(3-4), 262-273.

Saraswat, S., Rai, J.P.N. 2009. Phytoextraction potential of six plant species grown in multimetal contaminated soil. *Chemistry and Ecology*, **25**(1), 1-11.

Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M. 2006. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ Pollut*, **140**(2), 322-339.

Satterthwaite, D., McGranahan, G., Tacoli, C. 2010. Urbanization and its implications for food and farming. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, **365**(1554), 2809-20.

Sauvé, S. 2002. Speciation of metals in soils. in: *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems: Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes, and Plants*, (Ed.) H.E. Allen, SETAC, . Pensacola, FL, USA, pp. 7-37.

Sayyad, G., Afyuni, M., Mousavi, S.-F., Abbaspour, K.C., Richards, B.K., Schulin, R. 2010. Transport of Cd, Cu, Pb and Zn in a calcareous soil under wheat and safflower cultivation— A column study. *Geoderma*, **154**(3-4), 311-320.Speir, T.W., van Schaik, A.P., Lloyd-Jones, A.R., Kettles, H.A. 2003a. Temporal response of soil biochemical properties in a pastoral soil after cultivation following high application rates of undigested sewage sludge. *Biology and Fertility of Soils*, **38**(6), 377-385.

Scancar, J., Milacic, R., Strazar, M., Burica, O. 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *Sci. Total Environ.*, **250**, 9-19.

Scott, D.A. 2002. Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation, Getty Trust Publications: Getty Conservation Institute, pp. 515.

Scheiner, J.D. 2005. Spéciation du Carbone, de l'Azote et du Phosphore de différentes boues de stations d'épuration au cours de leurs incubations contrôlées dans deux types de sol. Thèse de Doctorat en *Agronomie*, Institut National Polytechnique de Toulouse. France, pp. 228.

Senila, M. 2014. Real and simulated bioavailability of lead in contaminated and uncontaminated soils. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*.

Sebastia, J., van Oort, F., Lamy, I. 2008. Buffer capacity and Cu affinity of soil particulate organic matter (POM) size fractions. *European Journal of Soil Science*, **59**(2), 304-314.

Seck, L. 1990. Inventaire biophysique de la région des Niayes. Composante hydrogéologique, CTL, pp. 44.

Seck, M. 1997. La gestion des déchets à Dakar : perception et effets environnementaux. Thèse de Doctorat en *Géographie*, UCAD. Dakar, pp. 310.

Seka, Y.J., Yapo, O.B., Yapi, D.A.C. 2015. Heavy Metals Contamination in Lactuca Sativa L. (Lettuce) from Two Agricultural Sites of Abidjan. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.*, **27**(2), 59-64.

Shamuyarira, K.K., Gumbo, J.R. 2014. Assessment of heavy metals in municipal sewage sludge: a case study of Limpopo province, South Africa. *Int J Environ Res Public Health*, **11**(3), 2569-2579.

Shackleton, M.C., Pasquini, W.M., Drescher, W.A. 2009. *African Indigenous Vegetables in Urban Agriculture*. *First ed*. Earthscan in the UK and USA.

Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M. 2009. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India. *Food Chem Toxicol*, **47**(3), 583-91.

Silveira, M.L.A., Alleoni, L.R.F., Guilherme, L.R.G. 2003. Review: Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola* **60**, 793-806.

Singh, R.P., Agrawal, M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag*, **28**(2), 347-58.

Silbergeld, E.K., Waalkes, M., Rice, J.M. 2000. Lead as a carcinogen: experimental evidence and mechanisms of action. *Am J Ind Med* **38**, 316 - 323.

Singhal, N., Prasad, M., Gupta, N., Kumar, V. 2007. Modeling the sorption kinetics of divalent metal ions onto mineral adsorbent using integral method. *J Colloid Interface Sci*, **313**(2), 423-427.

Singh, J., Kalamdhad, A.S. 2012. Reduction of Heavy Metals during Composting: A Review. International Journal of Environmental Protection, 2(9), 36-43.

Sistani, K.R., Brink, G.E., McGowen, S.L., Rowe, D.E., Oldham, J.L. 2003. Characterization of broiler cake and broiler litter, the by-products of two management practices. *Bioresource Technology*, **90**(1), 27-32.

Smith, S.R. 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ Int*, **35**(1), 142-56.

Song, J., Zhao, F.J., Luo, Y.M., McGrath, S.P., Zhang, H. 2004. Copper uptake by Elsholtzia splendens and Silene vulgaris and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils. *Environ Pollut*, **128**(3), 307-15.

Speir, T.W., Van schaik, A.P., Percival, H.J., Close, M.E., Pang, L. 2003b. Heavy metals in soil, plants and groundwater following high-rate sewage sludge application to land. *Water, Air, and Soil Pollution*, **150**, 319-358

Snrech, S. 1997. Croissance démographique et développement urbain : impact sur l'offre et la demande alimentaires, FAO. Rome, Italie, pp. 15.

Sposito, T. 2010. Agriculture urbaine et périurbaine pour la securité alimentaire en Afrique de l'Ouest. Le cas des micro-jardins dans la municipalité de Dakar. Thèse de Doctorat en *Sciences Agronomiques*, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO, pp. 220.

Sridhar, M.K.C., Bammeke, A.O. 1986. Heavy metal contents of some solid wastes in Ibadan, Nigeria. *Water, Air and Soil Pollution*, **29**, 51-56.

Stephenson, A.H., McCaskey, T.A., Ruffin, B.H. 1990. A survey of broiler litter composition and potential value as a nutrient resource. *Biol. Wastes* **34**, 1-9.

Sun, Z., Chen, J., Wang, X., Lv, C. 2016. Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China. *Ecological Engineering*, **86**, 60-68.

Tandia, A.A., Deme, I., Sarr, M. 2004. Urban pollution of surficial and groundwater aquifers vulnerability in Africa / Aquifère superficiel et pollution urbaine en Afrique, Vol. Rapport final du Sénégal, UNEP / UNESCO / UN-HABITAT / ECA, pp. 10.

Tandia, A.A., Gaye, C.B., Faye, A. 1997. Origine des teneurs élevées en nitrates dans la nappe phréatique des sables quaternaires de la région de Dakar, Sénégal. *Sécheresse*, **8**(4), 291-294.

Tella, M., Doelsch, E., Letourmy, P., Chataing, S., Cuoq, F., Bravin, M.N., Saint Macary, H. 2013. Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. *Waste Manag*, **33**(1), 184–192.

Temple, L., Moustier, M. 2004. Functions and constraints of urban and periurban agriculture in three African cities (Yaoundé, Cotonou, Dakar). *Cah. Agric.Fr.* , **13**(1), 15-22.

Temminghoff, E.J.M., Van der Zee, S.E.A.T.M., de Haan, F.A.M. 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*, **31**(4), 1109-1115.

Thiagalingam, K. 2003. Soil and plant sample collection, preparation and interpretation of chemical analysis. A Training Manual and Guide, pp. 46.

Thornthwaite, C.W., Holzman, B. 1939. The determination of land and water surfaces. *Monthly Weather Review*, **67**, 4-11.

Thornton, I., Butler, D., Docx, P., Hession, M., Makropoulos, C., McMullen, M., Nieuwenhuijsen, M., Pitman, A., Rautiu, R., Sawyer, R., Smith, S., White, D. 2001. Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

Thornton, I. 1999. Bioavailability of trace metals in the foodchain in: *5th International Conference on the Biogeochemistry of trace elements*, (Eds.) W.W. Wenzel, D.C. Adriano, B.J. Alloway, H.E. Doner, C. Keller, N.W. Lepp, M. Mench, R. Naidu, G.M. Pierzynski, Vol. 1, ICOBTE. Vienna, Austia., pp. XI-XIV.

Thuriès, L., Pansu, M., Feller, C., Herrmann, P., Remy, J.C. 2001. Kinetics of added organic matter decomposition in a Mediterranean sandy soil. *Soil Biology & Biochemistry* **33**, 997-1010.

Thuries, L., Pansu, M., Larre-Larrouy, M.C., Feller, C. 2002. Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in a sandy soil. *Soil Biology & Biochemistry*, **34**, 239-250.

Tiecher, T.L., Ceretta, C.A., Comin, J.J., Girotto, E., Miotto, A., Moraes, M.P., Benedet, L., Ferreira, P.A.A., Lourenzi, C.R., Couto, R.R., Brunetto, G. 2013. Forms and accumulation of copper and zinc in a sandy Typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **37**, 812-824.

Tipping, E. 2004. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge environmental chemistry series 11, Cambridge University Press.

Tipping, E., Berggren, D., Mulder, J., Woof, C. 1995. Modelling the solid-solution distributions of protons, aluminium, base cations and humic substances in acid soils. *Eur. J. Soil Sci.*, **46**, 77-94.

Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E., Hamilton-Taylor, J. 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(18), 3211-3224.

Toribio, M., Romanya, J. 2006. Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Sci Total Environ*, **363**(1-3), 11-21.

Torri, S., Alvarez, R., Lavado, R. 2003. Mineralization of Carbon from Sewage Sludge in Three Soils of the Argentine Pampas. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **34**(13-14), 2035-2043.

Toor, G.S., Haggard, B.E., Donoghue, A.M. 2007. Water Extractable Trace Elements in Poultry Litters and Granulated Products. *J. Appl. Poult. Res.*, **16**, 351-360.

Toribio, M., Romanya, J. 2006. Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Sci Total Environ*, **363**(1-3), 11-21.

Touré, O., Seck, S.M. 2005. Exploitations familiales et entreprises agricoles dans la zone des Niayes au Sénégal, International Institute for Environment and development (IIED), Programme Zones Arides, Dossier n° 133, pp. 66.

Tremel-Schaub, A., Feix, I. 2005. Contamination des sols: Transferts des sols vers les plantes. EDP Sciences/ADEME.

Tricaud, P.M. 1996. Ville et nature dans les agglomérations d'Afrique et d'Asie, GRET, Etudes et travaux. Paris, France, pp. 103.

UICN. 1998. Inventaire et caractérisation de la Niaye de Dakar, UICN, Réseau Zones Humides Sénégal/Commission Niayes/Programme triennal de gestion des zones humides, pp. 34.

UN. 2012. World Urbanization Prospects - The 2011 Revision - Highlights, Department of Economic and Social Affairs Population Division, United Nations. New York, pp. 50.

UNDP. 1996. Urban agriculture: food, jobs and sustainable cities, United Nations Development Program. New York, Etats-Unis, pp. 302.

Ure, A.M., Davidson, C.M. 2001. *Chemical speciation in the environment*. Wiley, pp. 480.

Unsworth, E.R., Zhang, H., Davison, W. 2005. Use of Diffusive Gradients in Thin Films To Measure Cadmium Speciation in Solutions with Synthetic and Natural Ligands: Comparison with Model Predictions *Environmental Science and Technology* **39**(2), 624-630.

Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., Stahr, K. 2004a. Dynamics of organic C mineralization and the mobile fraction of heavy metals in a calcareous soil incubated with organic wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*, **158**(1), 401-418.

Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., Stahr, K. 2004b. Effect of clay minerals on extractability of heavy metals and sewage sludge mineralization in soil. *Chemistry and Ecology*, **20**(2), 123-135.

van Herwijnen, R., Hutchings, T.R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A.J., Johns, M.L., Ouki, S.K. 2007. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environ Pollut*, **150**(3), 347-354.

Van der Perk, M. 2013. Soil and Water Contamination. Second ed, CRC Press/Balkema, Taylor & Francis Group. London, UK.

Vansimaeys, C. 2011. Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage: Approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé. Thèse de Doctorat en *Géosciences, Ecologie, Paléontologie, Océanographie*, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, et Ecole des Mines de Douai, pp. 195.

Vansteelant, J.-Y. 2004. Évaluation des risques de contaminations microbiologiques liés aux épandages de matières organiques sur prairies de montagne. Thèse de Doctorat en *Sciences de l'Environnement*, Université de Savoie, pp. 194.

Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Ghosh, B.C., Hart, B.R., Powell, M.A. 2003. Changes in physical and chemical properties of three soil types in India as a result of amendment with fly ash and sewage sludge. *Environmental Geology*, **43**, 513-520.

Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L. 2009. The role of cation exchange in the sorption of cadmium, copper and lead by soils saturated with magnesium. *J Hazard Mater*, **171**(1-3), 262-7.

Venterea, R.T., Rolston, D.E. 2000. Mechanisms and kinetics of nitric and nitrous oxide production during nitrification in agricultural soil. *Global Change Biology*, **6**(3), 303-316

Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M. 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, **10**(3), 268 - 292.

Voegelin, A., Barmettler, K., Kretzschmar, R. 2003. Heavy Metal Release from Contaminated Soils. *Journal of Environment Quality*, **32**(3), 865 – 875.

Walker, C.H., Sibly, R.M., Hopkin, S.P., Peakall, D.B. 2012. Principles of ecotoxicology. Fourth ed, CRC Press, Taylor & Francis Group.

Walter, I., Martinez, F., Cala, V. 2006. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environ Pollut*, **139**(3), 507-514.

Walker, D.J., Clemente, R., Roig, A., Bernal, M.P. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ. Pollut.*, **122**, 303-312.

Wang, X., Chen, L., Xia, S., Zhao, J. 2008. Changes of Cu, Zn, and Ni chemical speciation in sewage sludge co-composted with sodium sulfide and lime. *Journal of Environmental Sciences*, **20**(2), 156-160.

Wang, H., Dong, Y., Yang, Y., Toor, G.S., Zhang, X. 2013. Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. *Journal of Environmental Sciences*, **25**(12), 2435-2442.

Wang, C., Hu, X., Chen, M.L., Wu, Y.H. 2005. Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. *J Hazard Mater*, **119**(1-3), 245-9.

Wang, H., Dong, Y., Yang, Y., Toor, G.S., Zhang, X. 2013. Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. *Journal of Environmental Sciences*, **25**(12), 2435-2442.

Warren, L.A., Haack, E.A. 2001. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, **54**, 261-320.

Weber, J., Karczewska, A., Drozd, J., Licznar, M., Licznar, S., Jamroz, E., Kocowicz, A. 2007. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts. *Soil Biology and Biochemistry*, **39**(6), 1294-1302.

Wedepohl, K. 1995. The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1217 - 1232.

Weggler, K., McLaughlin, J., Graham, R.D. 2008. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *J. Agron. Crop Sci.*, **175**, 129 - 133.

Wei, Y., Liu, Y. 2005. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study. *Chemosphere*, **59**(9), 1257-1265.

Weng, L., Temminghof, E.J.M., Lofts, S., Tipping, E., Van Riemsdijk, W.H. 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4804-4810.

Wenzel, W.W., Oburger, E., Puschenreiter, M., Santner, J. 2011. Trace element biogeochemistry in the rhizosphere. in: *Dynamics and bioavailability of heavy metals in the root zone*, (Ed.) H.M. Selim, CRC Press, pp. 147-181.

Westerman, P.W., Bicudo, J.R. 2005. Management considerations for organic waste use in agriculture. *Bioresour Technol*, **96**(2), 215-21.

Wong, J.W.C., Li, K.L., Zhou, L.X., Selvam, A. 2007. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma*, **137**(3-4), 310-317.

Wong, J.C., Li, K., Fang, M., Su, D.C. 2001. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. *Environ. Int.*, **27**, 373-380.

Wu, J., Liard, D.A., Thompson, M.L. 1999. Sorption and Desorption of Copper on Soil Clay Components. *J. Environ. Qual.*, **28**(1), 334-338.

Xue, H., Nhat, P.H., Gächter, R., Hooda, P.S. 2003. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. *Advances in Environmental Research*, **8**(1), 69-76.

Xue, H., Nhat, P.H., Sigg, L. 2005. Effects of Soil Composition on Zn Speciation in Drainage Waters from Agricultural Soils. *Aquatic Geochemistry*, **11**(3), 303-318.

Yuan, X., Huang, H., Zeng, G., Li, H., Wang, J., Zhou, C., Zhu, H., Pei, X., Liu, Z., Liu, Z. 2011. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresour Technol*, **102**(5), 4104-10.

Zebarth, B.J., Neilsen, G.H., Hogue, E., Neilsen, D. 1999. Influence of organic waste amendments on selected soil physical and chemical properties. *Can. J. Soil Sci.*, **79**, 501-504.

Zelem, M.-C. 2011. La valorisation des matières organiques de la ville. Le cas des petits maraîchers de la zone périurbaine de Dakar. *Revue d'Études en Agriculture et Environnement*, **92**(3), 311-329.

Zhang, H., Davison, W., Knight, B., McGrath, S. 1998. *In situ* measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ. Sci. Technol.* , **32**, 704-710.

Zhang, H., Lombi, E., Smolders, E., McGrath, S. 2004. Kinetics of Zn Release in Soils and Prediction of Zn Concentration in Plants Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3608-3613.

Zhang, C., Ding, S., Xu, D., Tang, Y., Wong, M.H. 2014. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT). *Environ Monit Assess*.

Zhang, H., Davison, W. 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques *Analytica Chimica Acta*, **398**(2-3), 329-340.

Zhang, H., Davison, W. 2006. Predicting metal uptake by plants using the DGT technique. in: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*, (Eds.) I. Twardowska, H.E. Allen, M.M. Häggblom, S. Stefaniak, Springer Netherlands, pp. 187-197.

Zhang, H., Zhao, F.-J., Sun, B., Davison, W., McGrath, S. 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ. Sci. Technol.* , **35**, 2602-2607.

Zhao, F.J., Rooney, C.P., Zhang, H., McGrath, S.P. 2006. Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **25**, 733 - 742.

Zhao, L.Y.L., Schulin, R., Weng, L., Nowack, B. 2007. Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(14), 3407-3418.

Zheljazkov, V.D., Warman, P.R. 2004. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops. *Environ Pollut*, **131**(2), 187-195.

Zhou, L.X., Wong, J.W.C. 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J Environ Qual*, **30**, 878-883.

Zhou, D.M., Hao, X.Z., Wang, Y.J., Dong, Y.H., Cang, L. 2005. Copper and Zn uptake by radish and pakchoi as affected by application of livestock and poultry manures. *Chemosphere*, **59**(2), 167-175.

Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A. 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, **39**(8), 909-916.

Zotiadis, V., Argyraki, A. 2013. Development of innovative environmental applications of attapulgite clay. Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XLVII, Proceedings of the 13th International Congress, Chania, Sept. 2013.

Zufiaurre, R., Olivar, A., Chamorro, P., Nerin, C., Callizo, A. 1998. Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *Analyst*, **123**, 255-259.

# ANNEXES

# ANNEXES

**Annexe 1** : manuscrit de la communication orale à la 15ème Conférence Internationale RAMIRAN (Réseau sur le recyclage des résidus agricoles, municipaux et industriels en agriculture), Versailles, 3 - 5 Juin 2013.

## Negative externalities of intensive use of organic wastes on two tropical soils in the context of urban agriculture in the region of Dakar

**Hodomihou N. Richard[1,2,*], Feder Frédéric[1,2], Agbossou K. Euloge[3], Masse Dominique[4], Ndour-Badiane Yacine[5], Cazevieille Patrick[1], Chevassus-Rosset Claire[1], Montes Mélanie[1], Marger Jean-Luc[1] and Doelsch Emmanuel[1]**

*(1) CIRAD, UR Recyclage et risque, Avenue Agropolis, 34398, Montpellier, FR*
*(2) CIRAD, UR Recyclage et risque, 18 524 Dakar, SN*
*(3) Université d'Abomey-Calavi, Faculté des Sciences Agronomiques, BP. 526, Cotonou, BJ*
*(4) IRD, UMR 210 Eco&Sols, PB 1386, PC 18524, Dakar, SN*
*(5) ISRA, LNRPV, PB 3120, Dakar, SN*
*Corresponding author: richard-nounagnon.hodomihou@cirad.fr

**Abstract**

The use of organic wastes (OW) as fertilizer has negative effects on the agroecosystem due to their trace elements (TE) content. This research aimed to assess the risk of agroecosystem contamination by TE (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in the context of OW recycling in market gardening on arenosol (loamy sand) and fluvisol (clay loam) from Dakar (Senegal). The inventory (conducted with 40 market-gardeners) and soil profiles analyses revealed a significant contamination in all TE on the surface layer (0-20 cm) of arenosol, where the sewage sludge (SS) is used intensively. On the fluvisol, poultry dung (PD) spreading induced only Zn contamination (an increase of the order of 22%) in the superficial layer (0-40 cm) as compared to control of the site investigated. Indeed, SS contained higher concentrations of Zn, Cu, Pb and Cr (respectively 1003, 323, 50 and 41.2 $mg.kg^{-1}$ of dry matter) than PD (respectively 320, 22, 2.0 and 21 $mg.kg^{-1}$ of dry matter).

**Introduction**

In 2025, half of the population of sub-Saharan Africa will live in cities. This urbanization increases food requirements and generates organic wastes (OW) from various origins: household waste, sewage sludge, poultry dung, slaughterhouse waste, etc. For sustainable development, agricultural recycling is a recognized alternative of these OW managements. The advantages of using OW as fertilizer and soil amendment should be assessed together with potential environmental and toxicological impacts due to the presence of pollutants such as TE (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) [1, 2]. One study demonstrated that TE concentrations in OW are correlated with the size of cities or farms where the wastes are produced, and are differentiated with respect from TE origins (geogenic: Cr–Ni; anthropogenic agricultural and urban: Cu–Zn; anthropogenic urban: Cd–Pb) [3]. In the region of Dakar, where two market gardening basins (Pikine and Rufisque) coexist, our objective consists to identify and characterize the risks of suburban agrosystems pollution by TE, to develop alternative management to minimize negative impacts.

**Material and Methods**

*Study area*

This study was carried out in the urban area of Dakar, Senegal. The climate is sahelian type, with a long dry season (November to June) and a short rainy season (July to October) with an average annual rainfall of 500 mm. Irrigated urban agriculture is practiced in market gardening basins of Pikine and Rufisque, located on arenosol (on dune material) and fluvisol (on calcareous), respectively [4].

*Methodological approach*

To characterize the cultural practices and assess the risk of suburban agroecosystems contamination by TE, two complementary approaches were used. First, an inventory was conducted using a questionnaire with 40 market-gardeners, to identify farming systems and history of plots (e.g. types and frequency of OW use, year of plots cultivation series, etc.). The second approach consisted to identify 3 sites (2 on arenosol and 1 on fluvisol) for sampling soils prior to analysis. For each site, two plots (cultivated and uncultivated: control) were sampled at five depths (0-20, 20-40, 40-60, 60-80, and 80-100 cm). These samples were air-dried and sieved to 2 mm. Total TE (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, and

Cd) were determined by using ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy). The stabilized sludge from Pikine sewage (lagoon type, established since 1973) and poultry dung from battery farming at Rufisque were sampled, dried at 40 °C, ground and sieved to 1 mm before analysis. Total carbon and nitrogen were determined by dry combustion according to the Dumas principle with Thermoquest. Major elements (P, Ca, Mg, and K) and TE were analyzed by using ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer). All measurements were repeated three times, with standard deviations between measurements below 5%.

**Results**

*Market gardening systems and diagnosis of risks of soils contamination by TE*

Almost all surveyed farms are subject to intensive use of OW, at least 20 years, in both market gardening basins. At Pikine, farms are individual type and usually cover small areas (< 0.50 ha). There is a dominant production of lettuce among the crops (eggplant, pepper, tomato, onion, and beet). Before 2008 (the year of rehabilitation of the wastewater treatment station), 90% of surveyed market-gardeners fertilized with a varied combination of OW (PD, manure from horses, sheep and cattle), mineral fertilizers (NPK and urea) and used raw wastewater for irrigation. Since 2008, there is a massive use of SS for soil amendment. In the literature, it has been demonstrated that urban wastewater are rich in nutrients and in TE. These TE come mainly from corrosion and leaching of plumbing, fungicides (cuprous chloride), pigments, larvicides (copper acetoarsenite), water-proofing products, deodorants and cosmetics (zinc chloride and oxide), antiseptics, paints, pigments (as oxides, carbonates) and printing inks [5]. Moreover, we note visible symptoms of phytotoxicity such as growth inhibition and chlorosis in some crops (lettuce and scarlet eggplant) on arenosol. According to [6], soil type, previous cropping practices and TE contents of OW spread on soil, determine the level of contamination of the agroecosystem and the plant. Symptoms of iron chlorosis noted could be due to some plot ecotoxicity. Indeed, [7] prove that the Cu phytotoxicity causes an antagonistic effect on the iron (Fe) nutrition of plants. At Rufisque, farms are family type and cover an area ranging from 0.5 to 5 ha. Crops grown are mainly cabbage, carrot, lettuce, pepper and tomato and are irrigated by pure water of consumption. To fertilize, market-gardeners are also using a diversified combination of OW such as PD, manure from horses, sheep, cattle and slaughterhouses and mineral fertilizers (NPK, urea, and rock phosphate). In all forms of combination, 70 % of market-gardeners use PD which could present potential risks of soil contamination by TE.

*Characterization of dominant OW use in the both market gardening basins*

The elemental analysis of OW are presented Table 1.

**Table 1: Characteristics of dominant OW**

| OW | Ash (%) | Major elements (% of dry matter) | | | | | | Trace elements (mg.kg$^{-1}$ of dry matter) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | N | C | P | K | Ca | Mg | Cu | Zn | Ni | Cr | Pb | Cd |
| SS | 34 | 5.00 | 35.4 | 1.68 | 0.57 | 4.75 | 0.4 | 323 | 1003 | 15 | 41 | 50 | 2.6 |
| PD | 49 | 2.44 | 26.7 | 1.73 | 2.06 | 7.96 | 0.7 | 22 | 320 | 7 | 21 | 2 | 1.4 |

The major and trace elements concentrations of the two OW are different. The SS contains a lower content of ash (34 %) and was richer in carbon (35.4 %) and nitrogen (5 %) than PD (49, 26.7 and 2.44 %, respectively). For PD, the C and N contents are close to the average values obtained in the chicken litter generated from different production systems [8]. Concentrations of major elements (K, Ca, and Mg) in PD are higher than those observed in the SS. While, SS is richer in TE than PD, Zn, Cu and Pb contents in SS (respectively 1003, 323, and 50 mg.kg$^{-1}$) are similar to those obtained in stabilized sludge sewage [3]. PD is characterized by low concentrations of Cu and Pb (<50 mg.kg$^{-1}$) and high concentration of Zn (320 mg.kg$^{-1}$). Zn contamination of PD comes from food additives (Zn is a factor promoting metabolism, bone growth and the immune system of chickens), and 95-99 % of this trace element (which is generally in excess of the needs of the animal) is excreted in the dung [9]. It appears that these OW can be potential sources of organic matter and macronutrients (N, P, K, Ca, and

Mg) for plants. However, the TE contents of SS could reduce its agronomic value by inducing potential risks of agroecosystem contamination.

*Chemical properties of soils: variations of trace elements in the soil profiles*

Figures 1 and 2 present the evolution of TE concentrations as a function of depth sampling on cultivated (CP) and uncultivated plots (UcP) from both soils. Sites 1 and 2 on arenosol are cultivated since 1973 (40 years) and 1985 (28 years). These sites (Fig.1) show same trends in terms of TE concentrations.

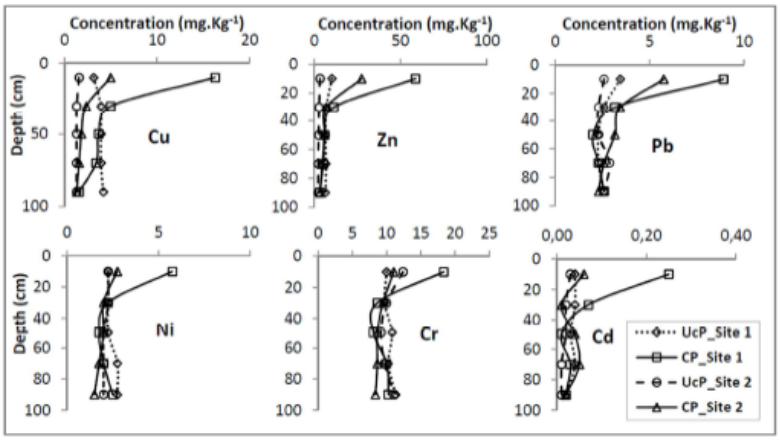



**Figure 1: TE concentrations as a function of depth at sites 1 and 2 on Pikine arenosol.**

TE concentrations were constant in the uncultivated soils profiles. Sewage sludge amendment and wastewater for irrigation on CP increased significantly Zn, Cu, and Pb concentrations of surface layer (0-20 cm) at both sites as compared to controls. Ni, Cr, and Cd contaminations in the surface layer of CP on the site 1 were significantly higher than the site 2. This result could be explained by the different durations of sites cultivation on the one hand, and by the slight levels of these TE in SS, on the other hand. At 20 –100 cm depth, the organic amendment did not have a significant effect on TE contents in the soil. Similar results were obtained by [10].

The site 3 on fluvisol (Fig.2), have been cultivated from 1988 (25 years).

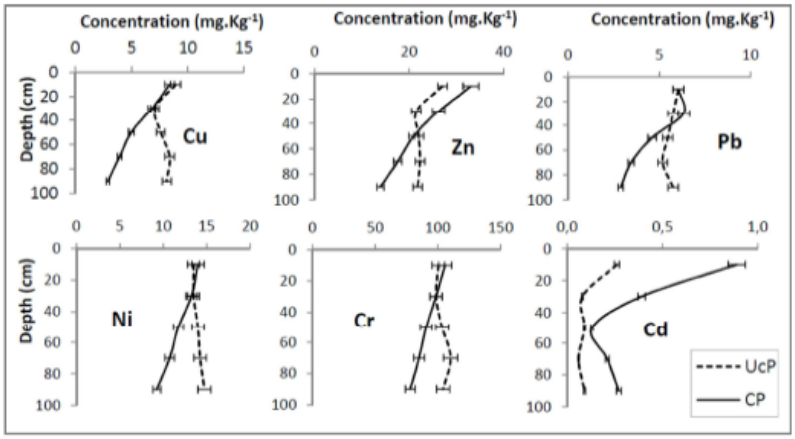



**Figure 2: TE concentrations as a function of depth at site 3 on fluvisol at Rufisque.**

The TE concentrations vary slightly within profile of UcP (control). The concentrations of Cu, Pb, Ni, and Cr obtained in the surface layer (0 - 40 cm) of CP are not significantly different from the control. This indicates an absence of the contamination from these elements. The Zn concentration increased in the order of 22 % in surface layer (0 – 40 cm) of CP compared to control. Zn contamination on surface layer of CP could be explained by the spreading of PD, which were rich in Zn (320 $mg.kg^{-1}$). For Cd

concentration, there is a significant contamination of the whole profile of CP. This concentration decreases from 0.89 to 0.13 $mg.kg^{-1}$ in the superficial layer (0 - 50 cm). This contamination would come from the rock phosphate, which is also used as fertilizer on the site (200 $kg.ha^{-1}$ every two years). Indeed, increased Cd content in soils related to the use of phosphate fertilizers has been clearly demonstrated by [11]. In the deep horizons (40 - 100 cm), all concentrations in TE except Cd of CP are decreasing and lower than those obtained to control. This decrease could be explained by dissolution due to the variation of the shallow groundwater (at 80 cm), which induces redox processes in the middle layer (40 - 80 cm) from CP, and in the most deep layer (80 - 100 cm) from UcP. Indeed, the CP and the UcP situated respectively in the bottom and the upper part of the site. It has been reported in the literature that the topography is the ultimate key factor that controls the fluctuating groundwater levels, which leads to changing redox conditions in soils and provoking dissolution of iron and manganese oxyhydroxides, releasing heavy metal bound to them [12].

**Conclusion and perspectives**

Environmental and toxicological impacts resulting from intensive use of OW depend of (i) cultural practices and (ii) soil type. The comparison of profiles contents in cultivated plots with uncultivated plots revealed that only the surface horizons have been affected by TE contamination on arenosol. To evaluate the potential phytotoxicity of OW used in tropical suburban agroecosystem, we intend to test the environmental availability of TE by Diffusive Grandient in Thin films technique, and their phytoavailability with a biotest (RHIZOtest) [13].

**References**

[1] Baize, D., Courbe, C., Suc, O., Schwartz, C., Tercé, M., Bispo, A., Sterckman, T., Ciesielski, H., 2006. Epandages de boues d'épuration urbaines sur des terres agricoles : impacts sur la composition en éléments en traces des sols et des grains de blé tendre. Cour Environ INRA, 53, 35-61.

[2] Mohanna, C. and Y. Nys, 1998. Influence of age, sex and cross on body concentrations of trace elements (zinc, iron, copper and manganese) in chickens. Br Poult Sci, 39(4), 536-543.

[3] Tella, M., Doelsch, E., Letourmy, P., Chataing, S., Cuoq, F., Bravin, M.N., Saint Macary, H., 2013. Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. Waste Manag, 33(1), 184–192.

[4] FAO, 2006. World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication, pp128, Italie.

[5] Thornton, I., Butler, D., Docx, P., Hession, M., Makropoulos, C., McMullen, M., Nieuwenhuijsen, M., Pitman, A., Rautiu, R., Sawyer, R., Smith, S., White, D., 2001. Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge. European Communities, pp 244, Luxembourg.

[6] Mench, M. and D. Baize, 2004. Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces: mesures pour réduire l'exposition. Cour Environ INRA, 52, 31-56.

[7] Michaud, A.M., Bravin, M.N., Galleguillos, M., Hinsinger, P., 2007. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (Triticum turgidum durum L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. Plant and Soil, 298(1-2), 99-111.

[8] Omeira, N., Barbour, E.K., Nehme, P.A., Hamadeh, S.K., Zurayk, R., Bashour, I., 2006. Microbiological and chemical properties of litter from different chicken types and production systems. Sci Total Environ, 367(1), 156-162.

[9] Nys, Y., 2001. Oligo-éléments, croissance et santé du poulet de chair. INRA Prod Anim, 14(3), 171-180.

[10] Achiba, W.B., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G.D., Verloo, M., Jedidi, N., Gallali, T., 2009. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. Agric. Ecosyst. Environ, 130(3-4), 156-163.

[11] Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condron, L.M., 1999. The effect of long-term phosphatic fertiliser applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 54, 267–277.

[12] Davranche, M., Bollinger, J.C., 2000. Heavy Metals Desorption from Synthesized and Natural Iron and Manganese Oxyhydroxides: Effect of Reductive Conditions. J Coll Int Sci, 227, 531-539.

[13] Chaignon, V., Hinsinger, P., 2003. Heavy Metals in the Environment. A Biotest for Evaluating Copper Bioavailability to Plants in a Contaminated Soil. J Environ Qual, 32, 824-833.

**Annexe 2 :** Résumé et abstract de l'article intitulé « *Diagnostic de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques* », extrait du Chapitre 3 et publié dans la revue *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 2016, 20(3)

B A S E *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2016 **20**(3), OPEN ACCESS

# Diagnostic de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques

Nounagnon Richard Hodomihou [1, 2, 4], Frédéric Feder [1, 2], Dominique Masse [3], Kossi Euloge Agbossou [4], Guillaume Lucien Amadji [4], Yacine Ndour-Badiane [5], Emmanuel Doelsch [1]

[1] CIRAD. UPR Recyclage et risque. Avenue Agropolis. FR-34398 Montpellier (France). E-mail : frederic.feder@cirad.fr
[2] CIRAD. UPR Recyclage et risque. Laboratoire Mixte International IE SOL. 18524 Dakar (Sénégal).
[3] IRD. UMR 210 Éco&Sols. Laboratoire Mixte International IESOL. 18524 Dakar (Sénégal).
[4] Université d'Abomey-Calavi. Faculté des Sciences Agronomiques. Cotonou (Bénin).
[5] Institut Sénégalais de Recherches Agricoles (ISRA). Laboratoire National de Recherches sur les Productions Végétales (LNRPV). BP 3120. Dakar (Sénégal).

Reçu le 3 juin 2015, accepté le 11 janvier 2016.

**Description du sujet.** Le maraichage est particulièrement développé au sein de l'agriculture urbaine et périurbaine dans la région de Dakar. L'application répétée de matières organiques dans ces agrosystèmes engendre sur le long terme de forts apports d'éléments traces métalliques (ETM).
**Objectifs.** L'objectif est de diagnostiquer la contamination en ETM de ces agrosystèmes.
**Méthode.** Pour quatre sites, nous comparons les teneurs en Cu, Zn, Pb et Cd des parcelles cultivées depuis longtemps et des parcelles connexes non cultivées, dans les couches de sol travaillées et en profondeur.
**Résultats.** Les deux types de sols présents (Arénosol et Fluvisol) sont caractérisés par des fonds pédogéochimiques en ETM significativement différents. Dans les couches de sol 0-20 et 20-40 cm des quatre sites étudiés, les teneurs en ETM sont significativement plus élevées ($p < 0,05$) dans les parcelles cultivées que dans les parcelles non cultivées. Les Arénosols présentent des teneurs en ETM significativement supérieures ($p < 0,05$) aux Fluvisols excepté pour le Cd. Les contaminations en Cu, Zn et Pb pour l'Arénosol cultivé s'expliquent par les apports fréquents de boues de station d'épuration, de fientes de volaille ainsi que par l'irrigation avec des eaux usées partiellement traitées. Les contaminations en Cd pour le Fluvisol résultent des apports réguliers de phosphates naturels et s'observent sur tout le profil de sol.
**Conclusions.** La réalisation d'analyses de sols et de matières organiques permettrait d'ajuster les quantités apportées et ainsi de réduire la contamination par les ETM de ces agrosystèmes.
**Mots-clés.** Agriculture périurbaine, métal lourd, arénosol, fluvisol, matière organique, amendement du sol.

**Diagnosis of periurban Dakar (Senegal) agrosystem contamination by trace elements**

**Description of the subject.** Urban and periurban market gardening is widespread in the Dakar area of Senegal. Repeated long-term application of organic matter results in high inputs of trace elements (TE).
**Objectives.** The aim is to assess TE contamination in suburban agrosystems.
**Method.** At four sites, we compared the Cu, Zn, Pb and Cd content in the surface layers and sublayers of plots cultivated over a long period with the content found in adjacent uncultivated plots.
**Results.** The two prevailing soil types (Arenosol and Fluvisol) were characterized by significantly different background soil geochemical TE content. In the 0 – 20 and 20 – 40 cm soil layers at the four studied sites, TE content was significantly higher ($p < 0.05$) in the cultivated plots than in the non-cultivated plots. Arenosols showed a significantly higher ($p < 0.05$) TE content than Fluvisols. An exception to these results was found in cultivated Arenosols, where Cd, Cu, Zn and Pb contamination was observed. This could be explained by the frequent input into these soils of sewage sludge, poultry droppings, and irrigation with only partially treated wastewater. Cadmium contamination of cultivated Fluvisols was the result of regular natural phosphate inputs, as observed throughout the soil profile.
**Conclusions.** Analysis of soils and organic matters would enable adjustment of the quantities of organic matter applied and could lead to a reduction in TE contamination within these agroecosystems.
**Keywords.** Suburban agriculture, heavy metals, arenosols, fluvisols, organic matter, soil amendments.

**Annexe 3 :** Résumé et abstract de l'article intitulé « Caractérisation des risques de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques », extrait du Chapitre 5 et publié dans la revue *Agronomie Africaine, 2015, 27 (1) : 69 – 82.*

# Caractérisation des risques de contamination des agrosystèmes périurbains de Dakar par les éléments traces métalliques

R. N. HODOMIHOU[1,2,3], F. FEDER[1,2], E. DOELSCH[1], E. K. AGBOSSOU[3], L. G. AMADJI[3], Y. NDOUR-BADIANE[4], P. CAZEVIEILLE[1], C. CHEVASSUS-ROSSET[1], D. MASSE[5]

[1]CIRAD, UR Recyclage et risque, avenue Agropolis, 34398, Montpellier, France.
E-mail : richard-nounagnon.hodomihou@cirad.fr

[2]CIRAD, UR Recyclage et risque, LMI-IESOL, BP 1386, CP 18524, Dakar, Sénégal

[3]Université d'Abomey-Calavi, FSA, BP 526, Cotonou, Bénin

[4]ISRA, LNRPV, BP 3120, Dakar, Sénégal

[5]IRD, UMR 210 Eco & Sols, LMI-IESOL, BP 1386, CP 18524, Dakar, Sénégal

Soumis le : 21 / 07 / 2014

Accepté le : 12 / 05 / 2015

**RESUME**

L'application de produits résiduaires organiques (PRO) améliore la fertilité des sols, mais induit des effets négatifs sur les agrosystèmes, en raison de la présence de contaminants tels que les éléments traces métalliques (ETM). Cette étude vise à évaluer l'influence de deux doses (20 et 60 $T.ha^{-1}$) d'apport de boue de station d'épuration STEP et de fiente de volaille sur la disponibilité de quatre ETM (Ni, Cd, Cr et Pb) dans un arenosol et un fluvisol. Une incubation de 88 jours en conditions contrôlées a été conduite sur les deux sols mélangés aux différentes doses de boue et de fiente. La disponibilité des ETM dans les sols incubés a été évaluée par la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin films). Les boues ont abaissé le pH des deux sols tandis que les fientes ont alcalinisé l'arenosol durant les 14 premiers jours d'incubation. Ces PRO ont augmenté les concentrations de Ni, Cd, Pb et Cr disponibles dans les sols. Les disponibilités du Ni, Cd et Pb sont plus élevées dans l'arenosol que dans le fluvisol. La boue à 60 $T.ha^{-1}$ a induit les plus fortes disponibilités en Cd et Pb tandis que la fiente à 60 $T.ha^{-1}$ a induit les plus fortes disponibilités en Ni et Cr dans les deux sols.

**Mots clés :** Eléments traces métalliques, arenosol, fluvisol, boue d'épuration, fiente.

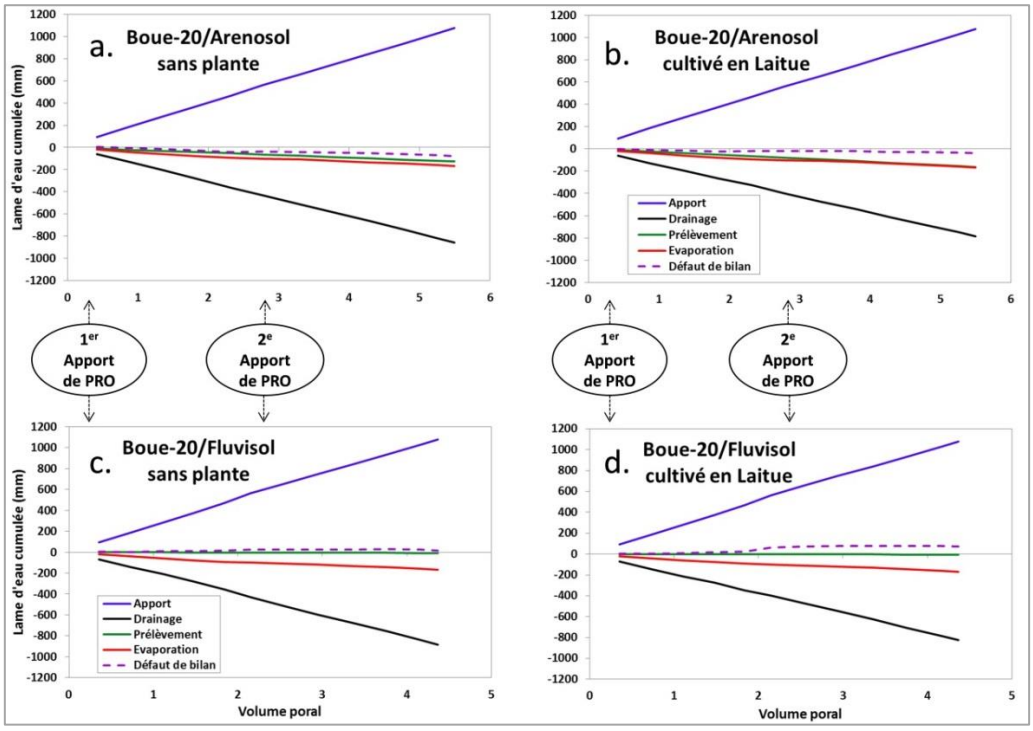
***ABSTRACT***

*CHARACTERIZATION OF CONTAMINATION RISKS OF THE SUBURBAN AGROECOSYSTEMS OF DAKAR BY TRACE ELEMENTS*

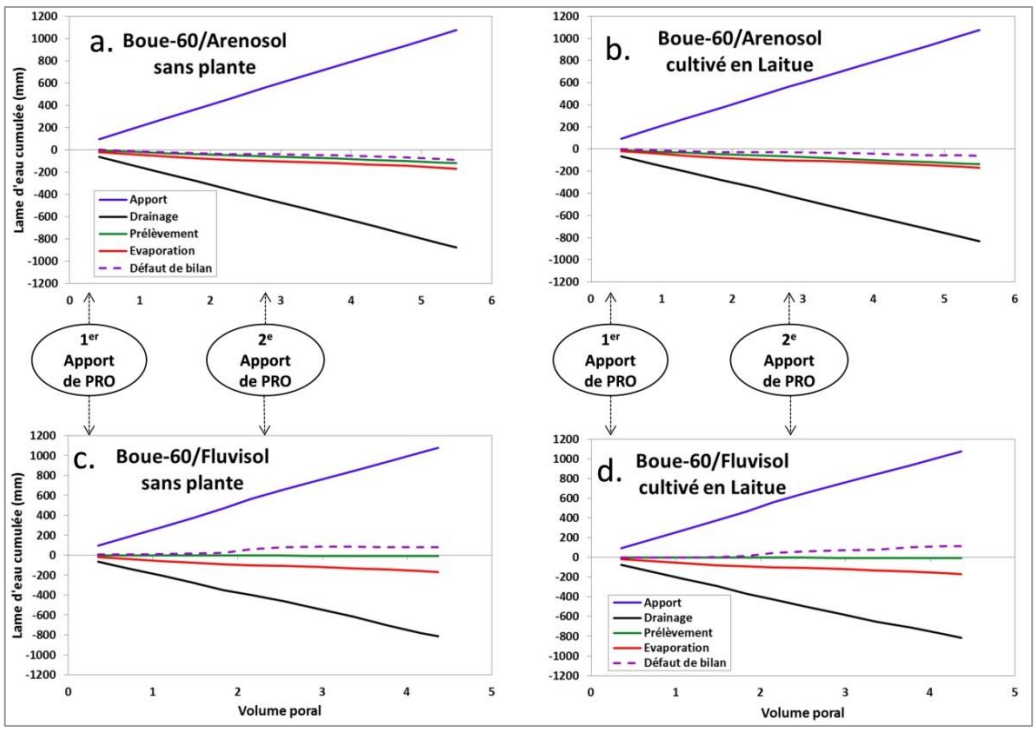
Organic wastes (OW) spreading improve soil fertility, but can induce negative effects on agroecosystems, due to the presence of contaminants such as trace elements (TE). This study aims to evaluate the impacts of two doses (20 and 60 $T.ha^{-1}$) of sewage sludge and poultry manure on the availability of four trace elements (Ni, Cd, Cr and Pb) in arenosol and fluvisol. Soils mixed with different doses of sewage sludge and poultry manure were incubated for 88 days under controlled conditions. The availability of trace elements in incubated soils was evaluated by the DGT (Diffusive Gradient in Thin films) technique. Sewage sludge has decreased the pH of both soils while poultry manure induced an alkalinization of arenosol during the first 14 days of incubation. OW increased Ni, Cd, Pb and Cr availability in the soils. Availability of Ni, Cd and Pb were higher in arenosol than in the fluvisol. Sewage sludge at 60 $T.ha^{-1}$ induced the highest availability of Cd and Pb while the poultry manure at 60 $T.ha^{-1}$ induced the highest availability of Ni and Cr in both soils.

**Keywords :** Trace elements, arenosol, fluvisol, sewage sludge, poultry manure.

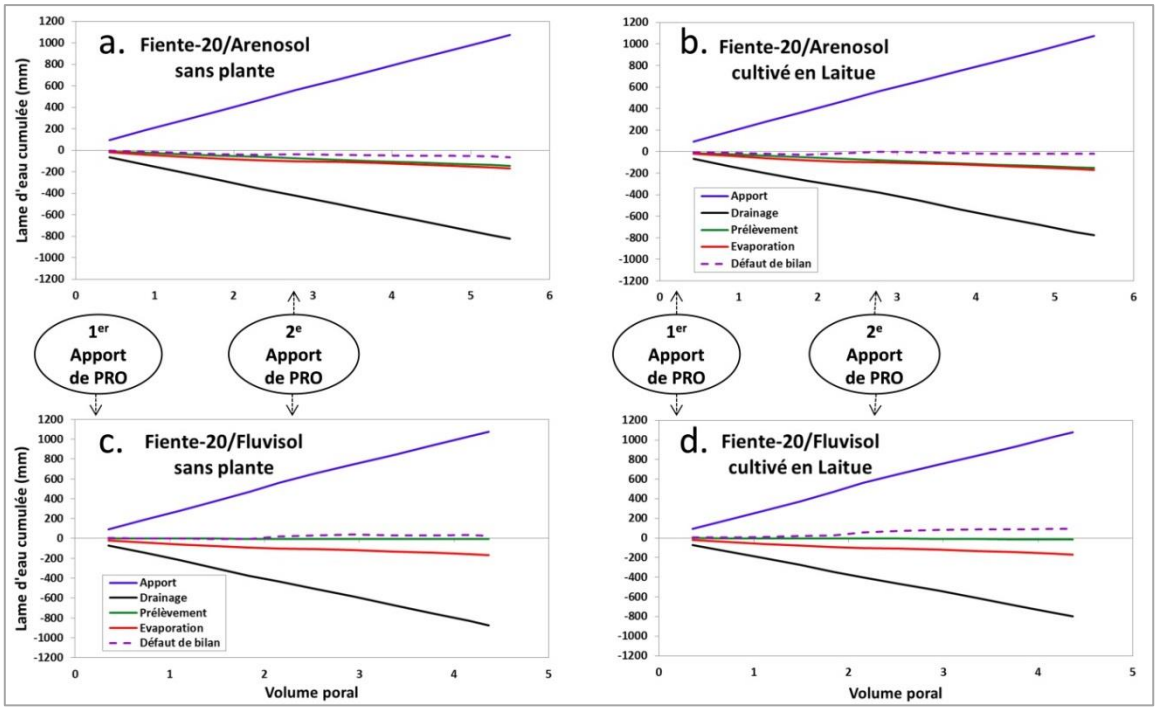
# FIGURES DES ANNEXES



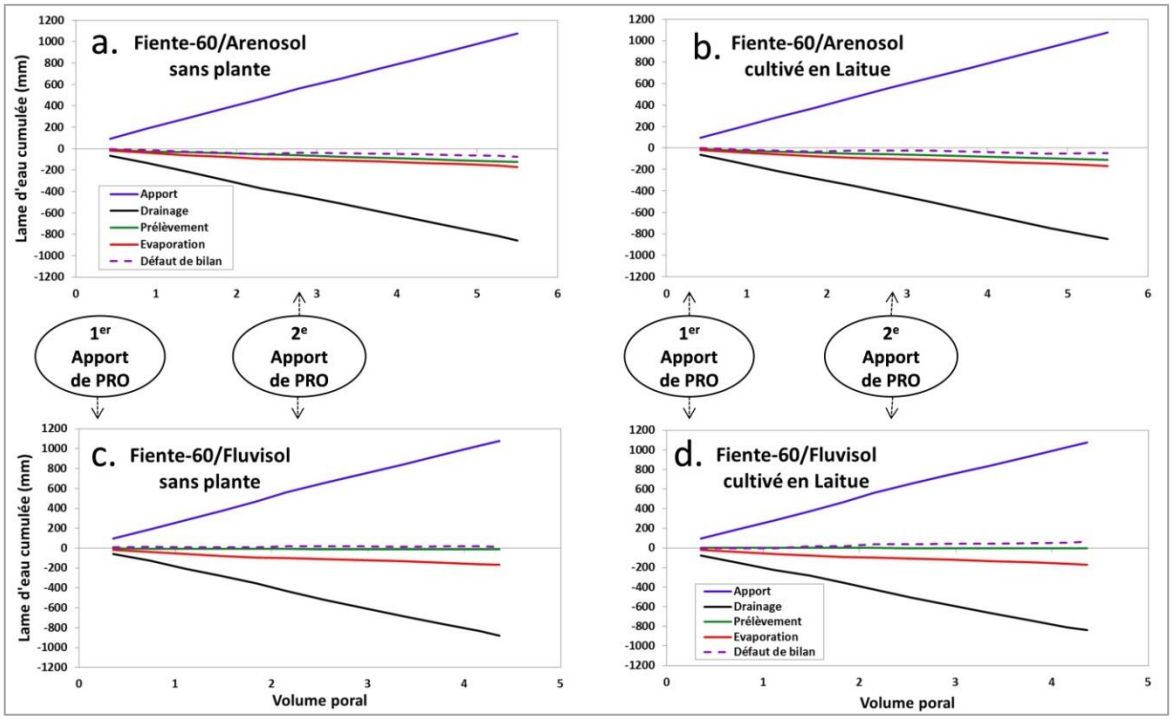

**Annexe 4** : Evolution des termes du bilan hydrique des colonnes de sols traités par la Boue-20 sur toute la période de l'expérimentation (85 jours) : Arénosol sans plante (a) et cultivé en laitue (b) ; Fluvisol sans plante (c) et cultivé en laitue (d).



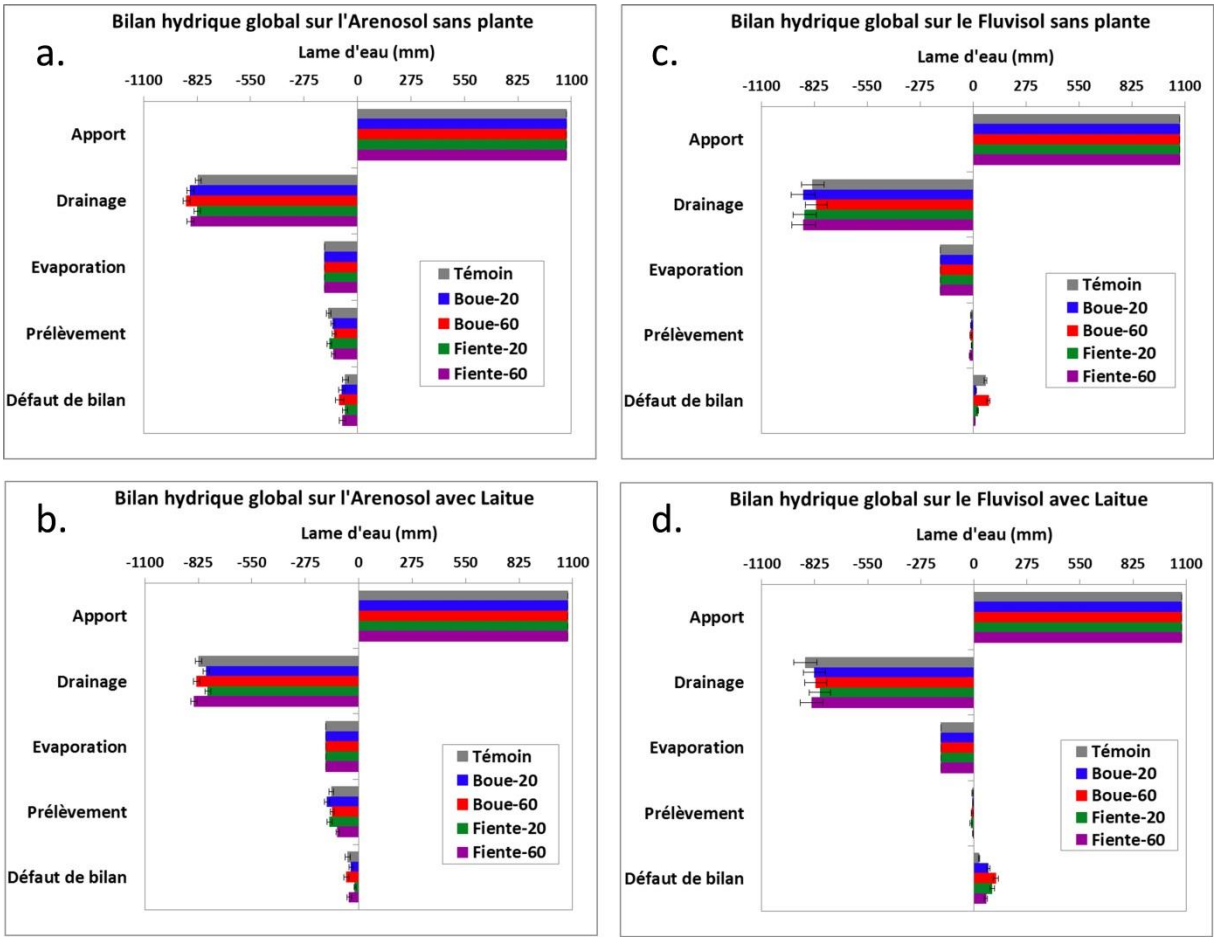

**Annexe 5** : Évolution des termes du bilan hydrique des colonnes de sols traités par la Boue-60 sur toute la période de l'expérimentation (85 jours) : Arénosol sans plante (a) et cultivé en laitue (b) ; Fluvisol sans plante (c) et cultivé en laitue (d).




**Annexe 6 :** Évolution des termes du bilan hydrique des colonnes de sols traités par la Fiente-20 sur toute la période de l'expérimentation (85 jours) : Arénosol sans plante (a) et cultivé en laitue (b) ; Fluvisol sans plante (c) et cultivé en laitue (d).



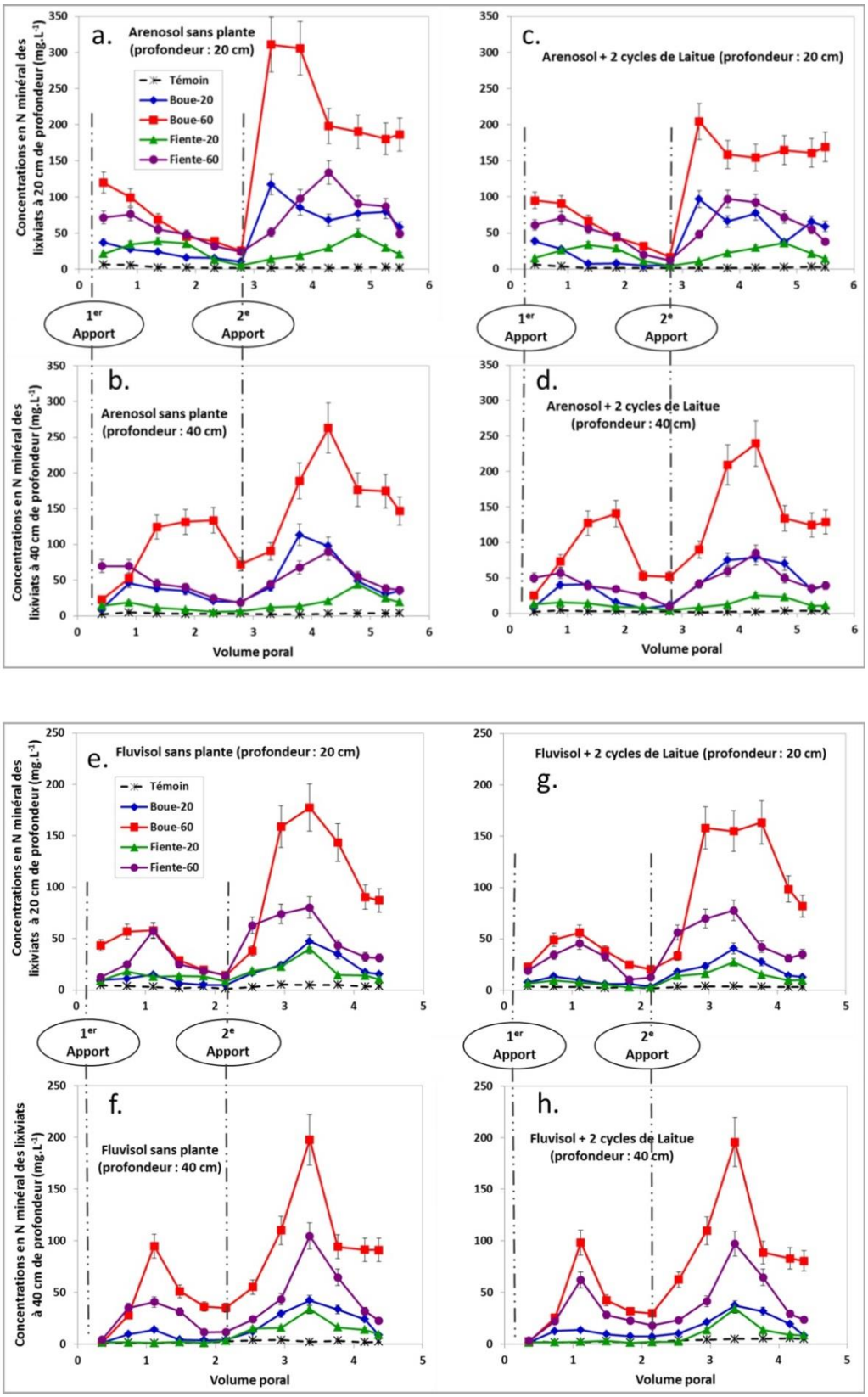

**Annexe 7 :** Évolution des termes du bilan hydrique des colonnes de sols traités par la Fiente-60 sur toute la période de l'expérimentation (85 jours) : Arénosol sans plante (a) et cultivé en laitue (b) ; Fluvisol sans plante (c) et cultivé en laitue (d).




**Annexe 8 :** Représentation synthétique de l'ensemble des termes du bilan hydrique global des colonnes de l'Arénosol et du Fluvisol nus (a et c respectivement) et cultivés en Laitue (b et d respectivement) sur toute la période de l'expérimentation (85 jours). Garder en mm et préciser que 100 mm = 0,5 VP (à calculer exactement)

ARENOSOL

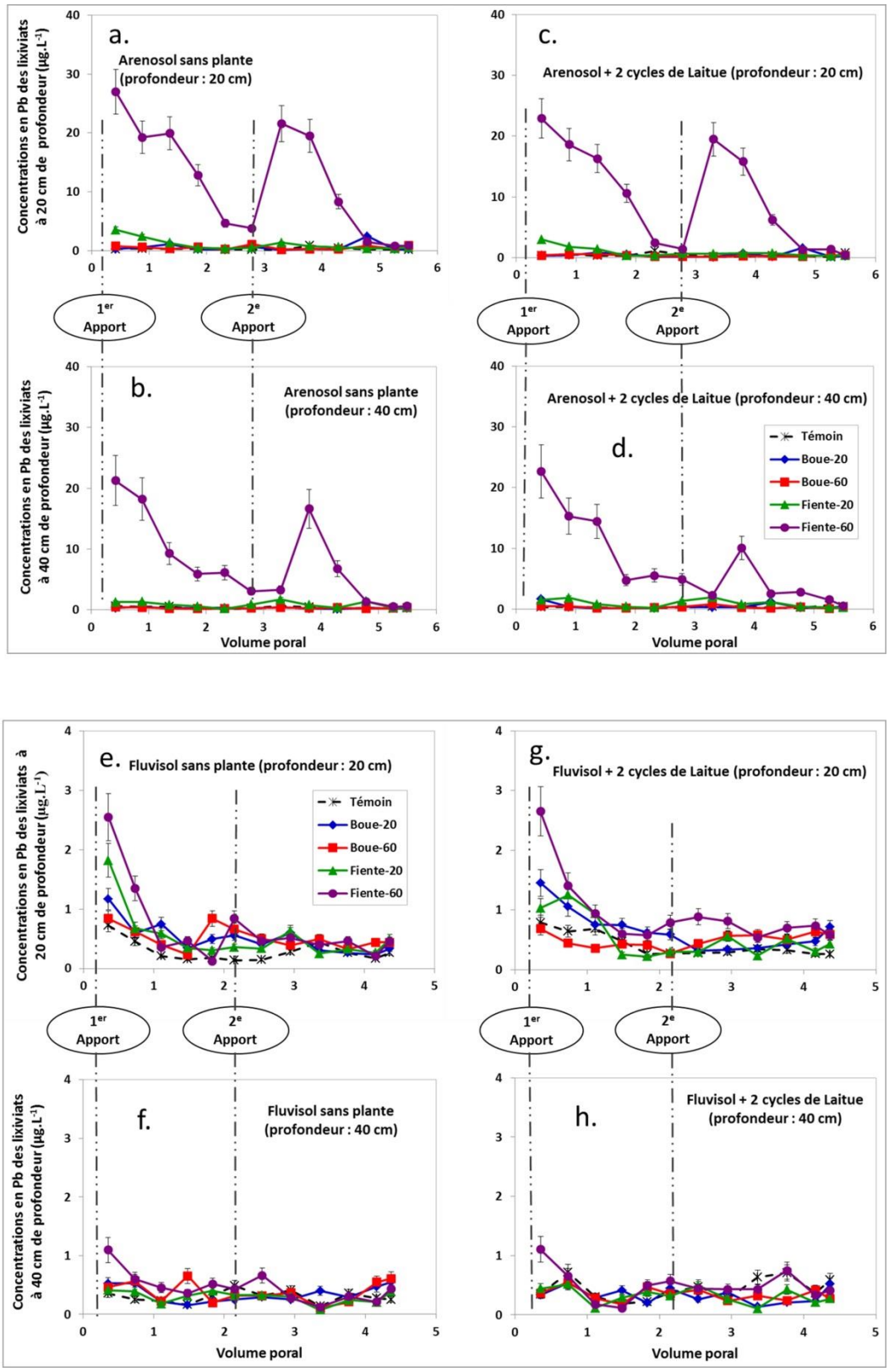
FLUVISOL




**Annexe 9 :** Évolution des concentrations moyennes en N minéral des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO.

ARENOSOL

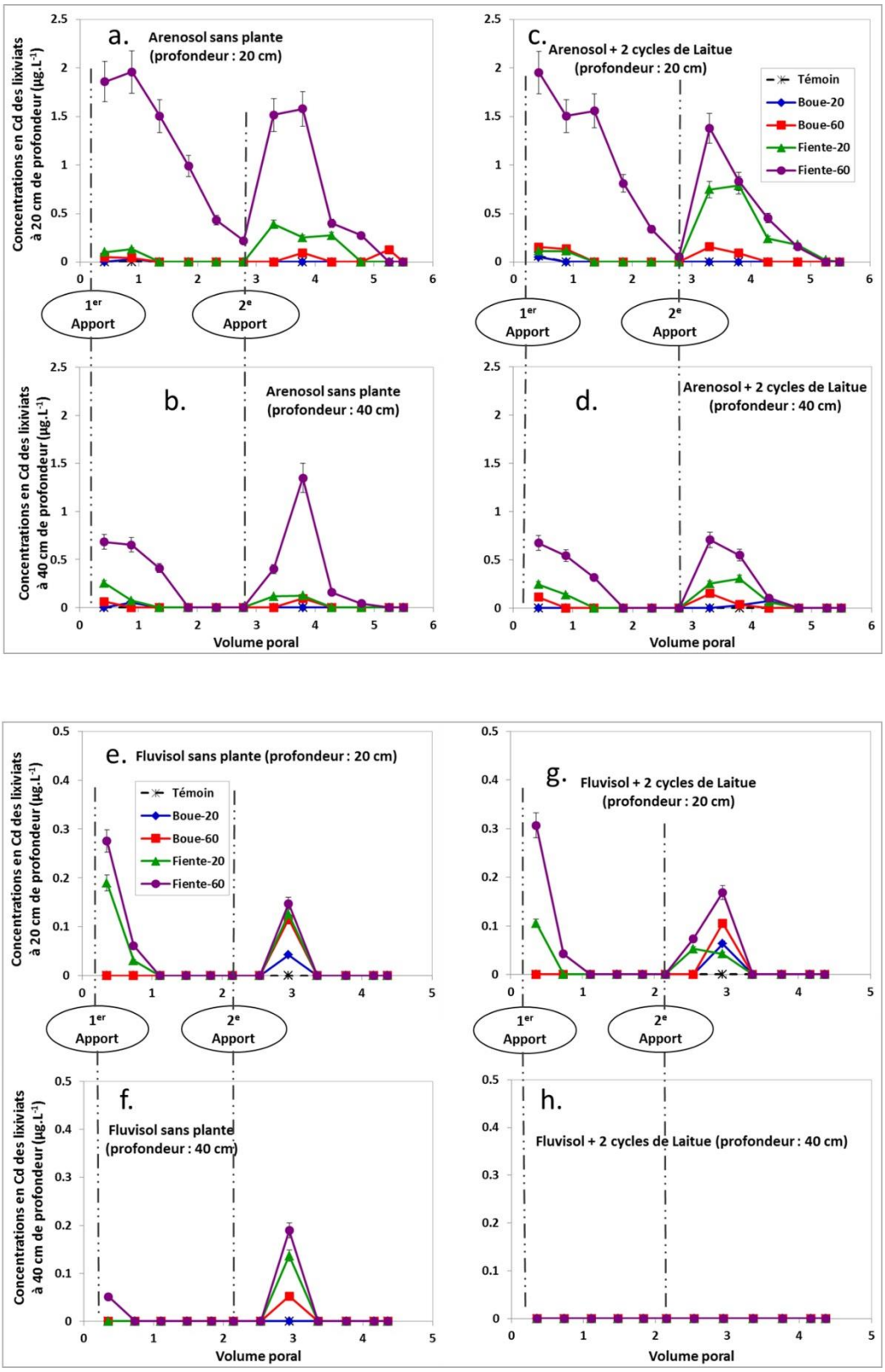
FLUVISOL



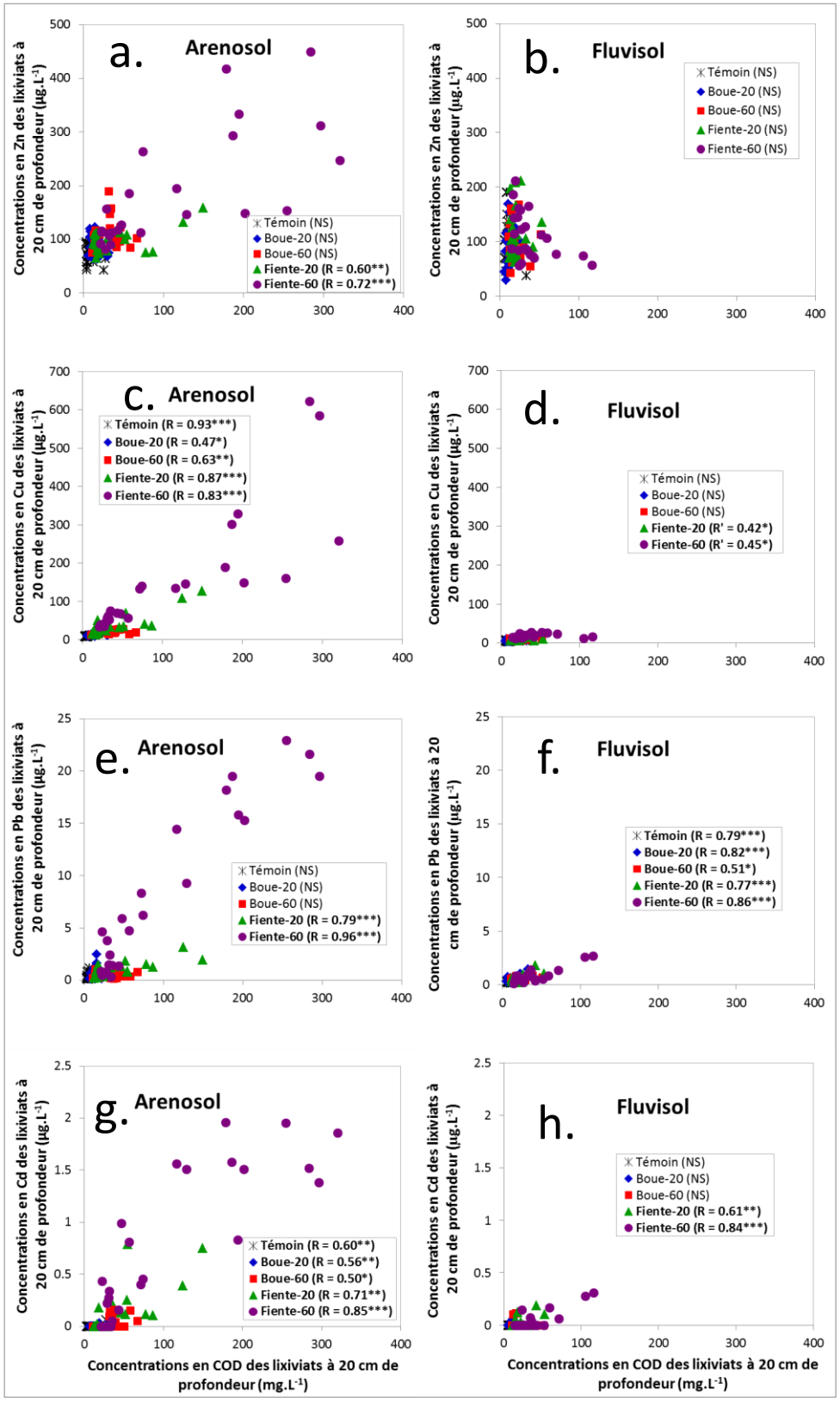

**Annexe 10** : Évolution des concentrations moyennes en Pb des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO.

ARENOSOL

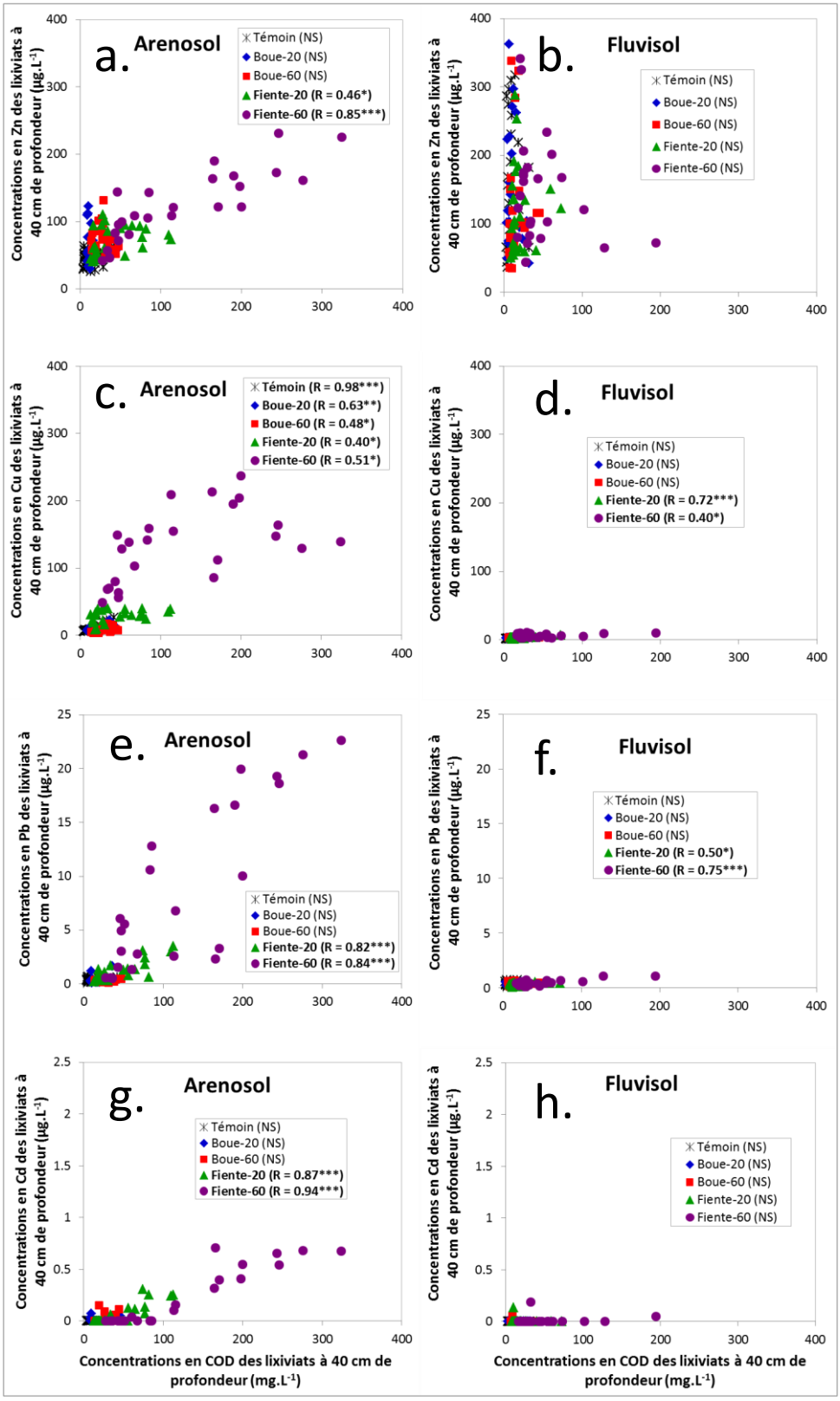
FLUVISOL



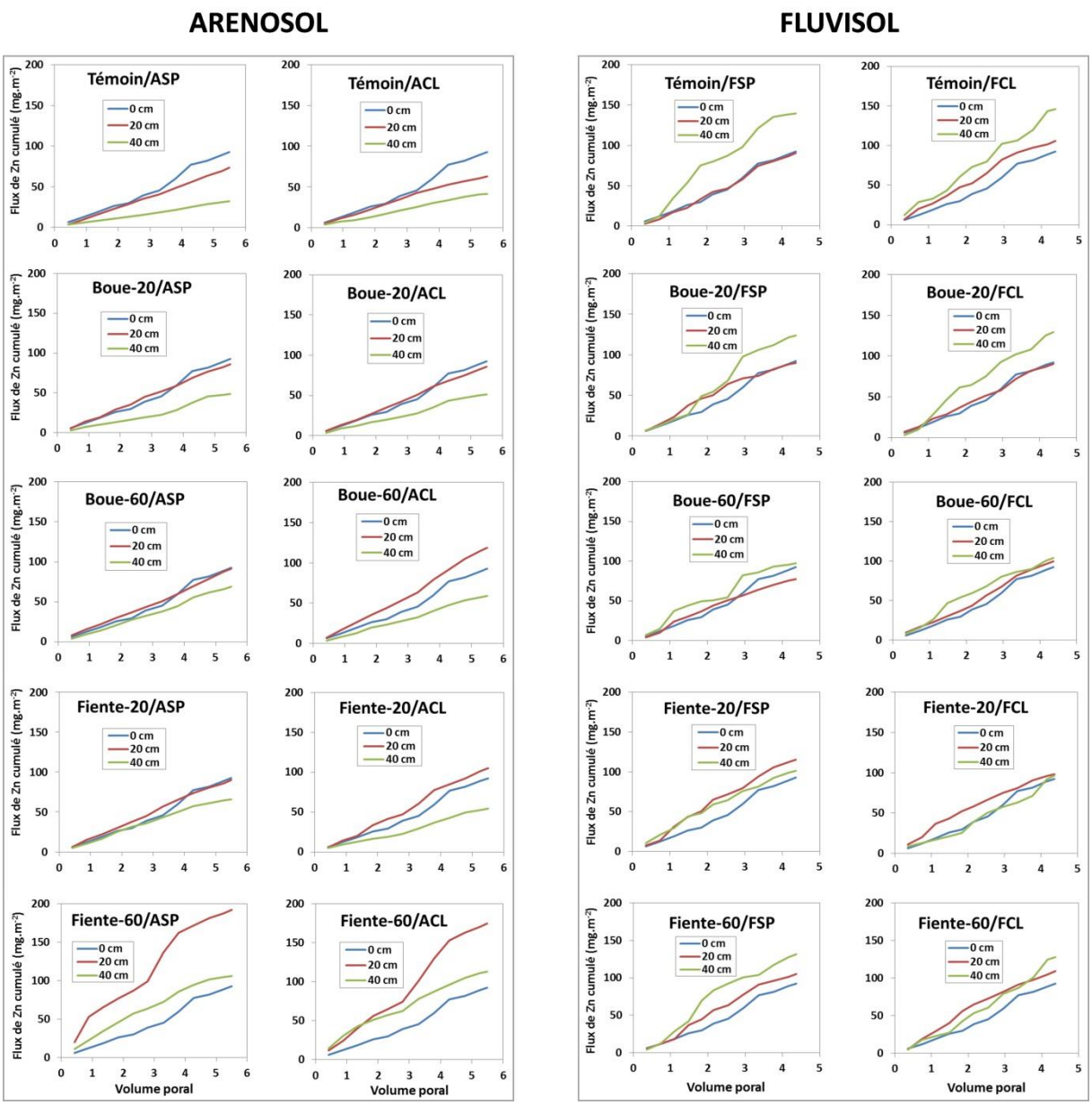

**Annexe 11** : Évolution des concentrations moyennes en Cd des lixiviats à 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés (respectivement a et b pour l'Arénosol, e et f pour le Fluvisol) et cultivés (respectivement c et d pour l'Arénosol, g et h pour le Fluvisol) en deux cycles de laitue avec deux apports successifs de PRO.



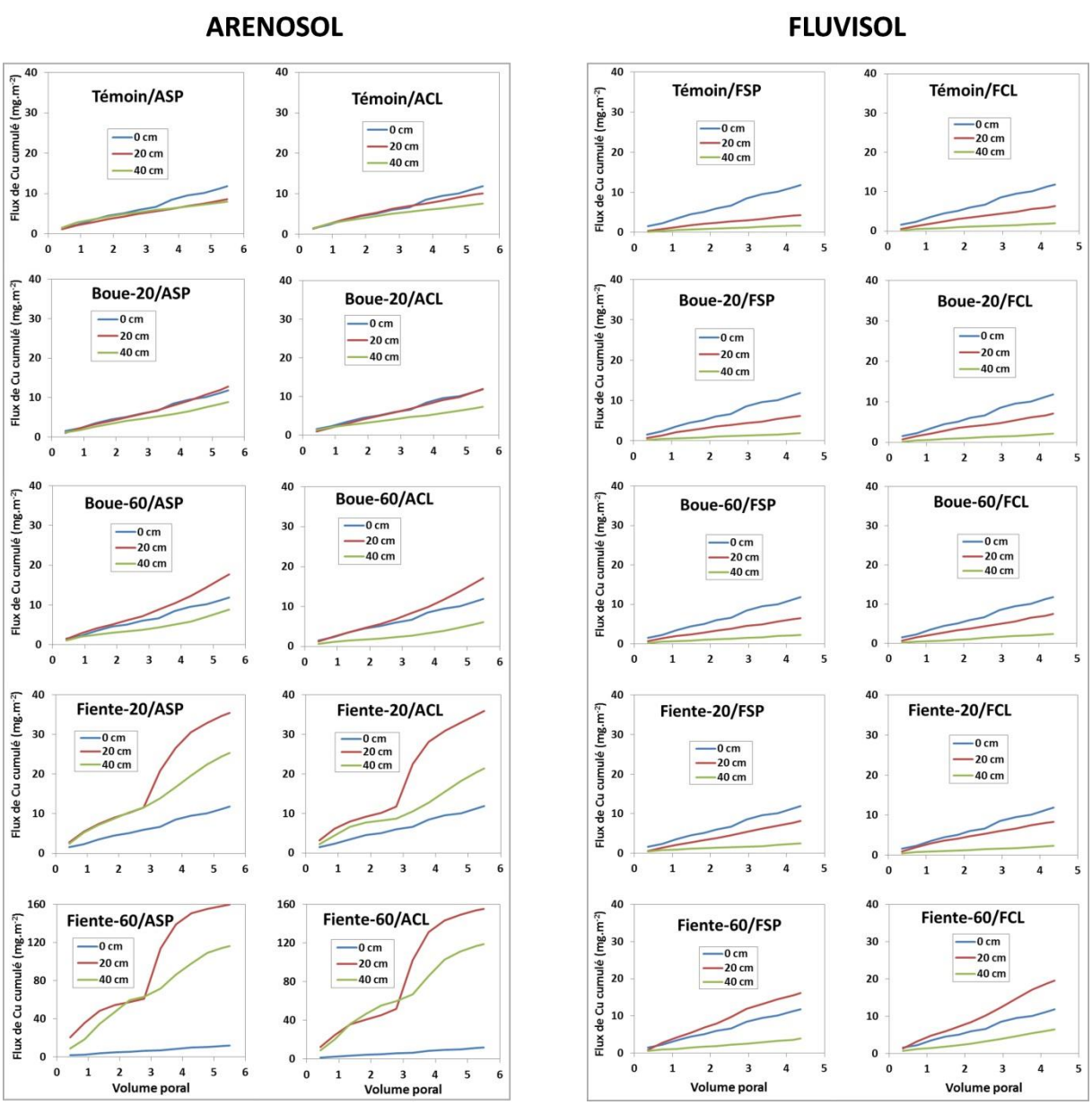

**Annexe 12 :** Corrélations entre les concentrations en COD et les concentrations en Zn, Cu, Pb et Cd des lixiviats à la profondeur 20 cm des colonnes de l'Arénosol (a, c, e et g respectivement) et du Fluvisol (b, d, f et h respectivement). R correspond au coefficient de corrélation linéaire de Pearson ; NS = non significatif ; Seuil de signification : * = $p < 0.05$, ** = $p < 0.01$, *** = $p < 0.001$.



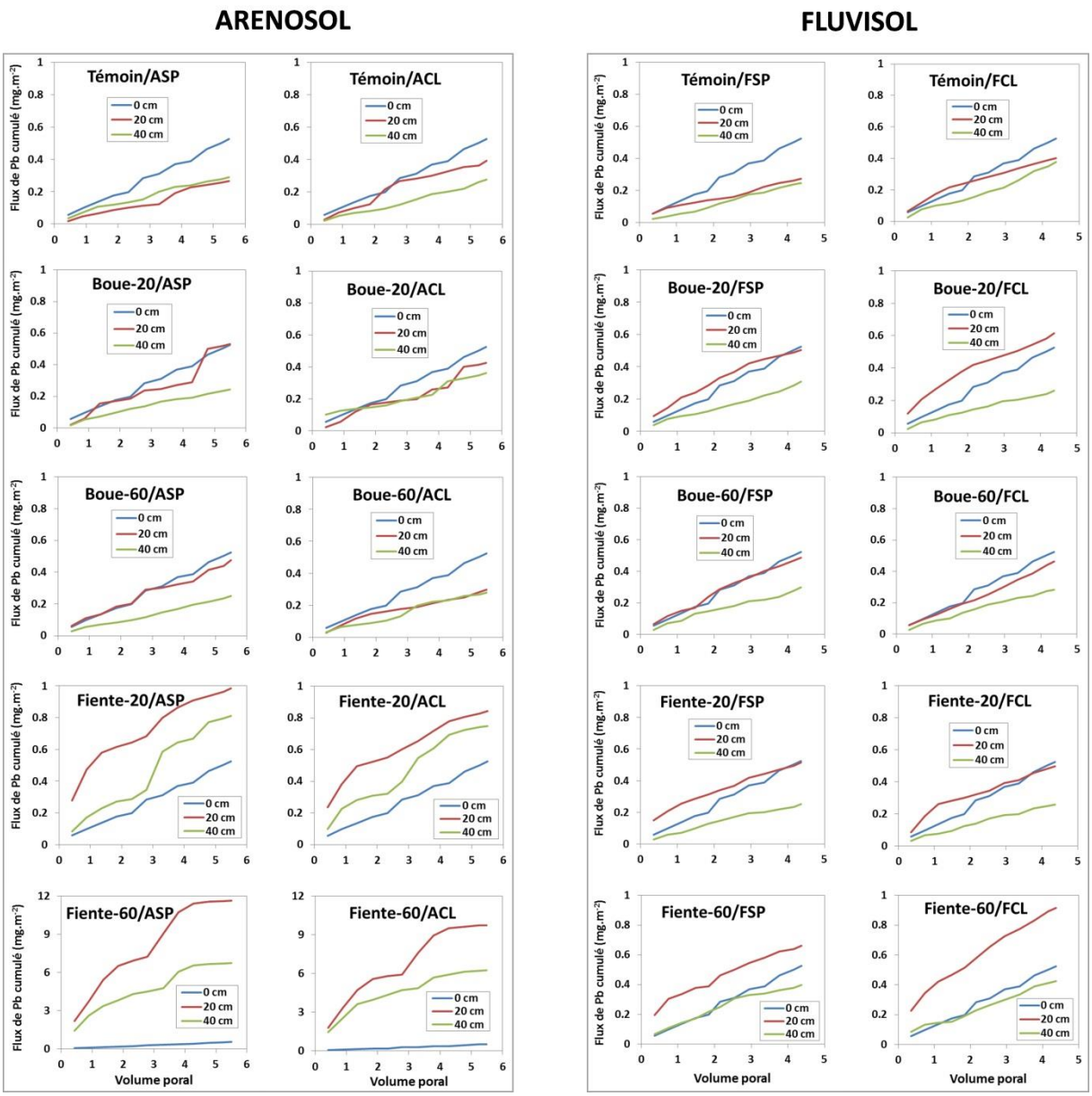

**Annexe 13 :** Corrélations entre les concentrations en COD et les concentrations en Zn, Cu, Pb et Cd des lixiviats à la profondeur 40 cm des colonnes de l'Arénosol (a, c, e et g respectivement) et du Fluvisol (b, d, f et h respectivement). R correspond au coefficient de corrélation linéaire de Pearson ; NS = non significatif ; Seuil de signification : * = $p < 0.05$, ** = $p < 0.01$, *** = $p < 0.001$.



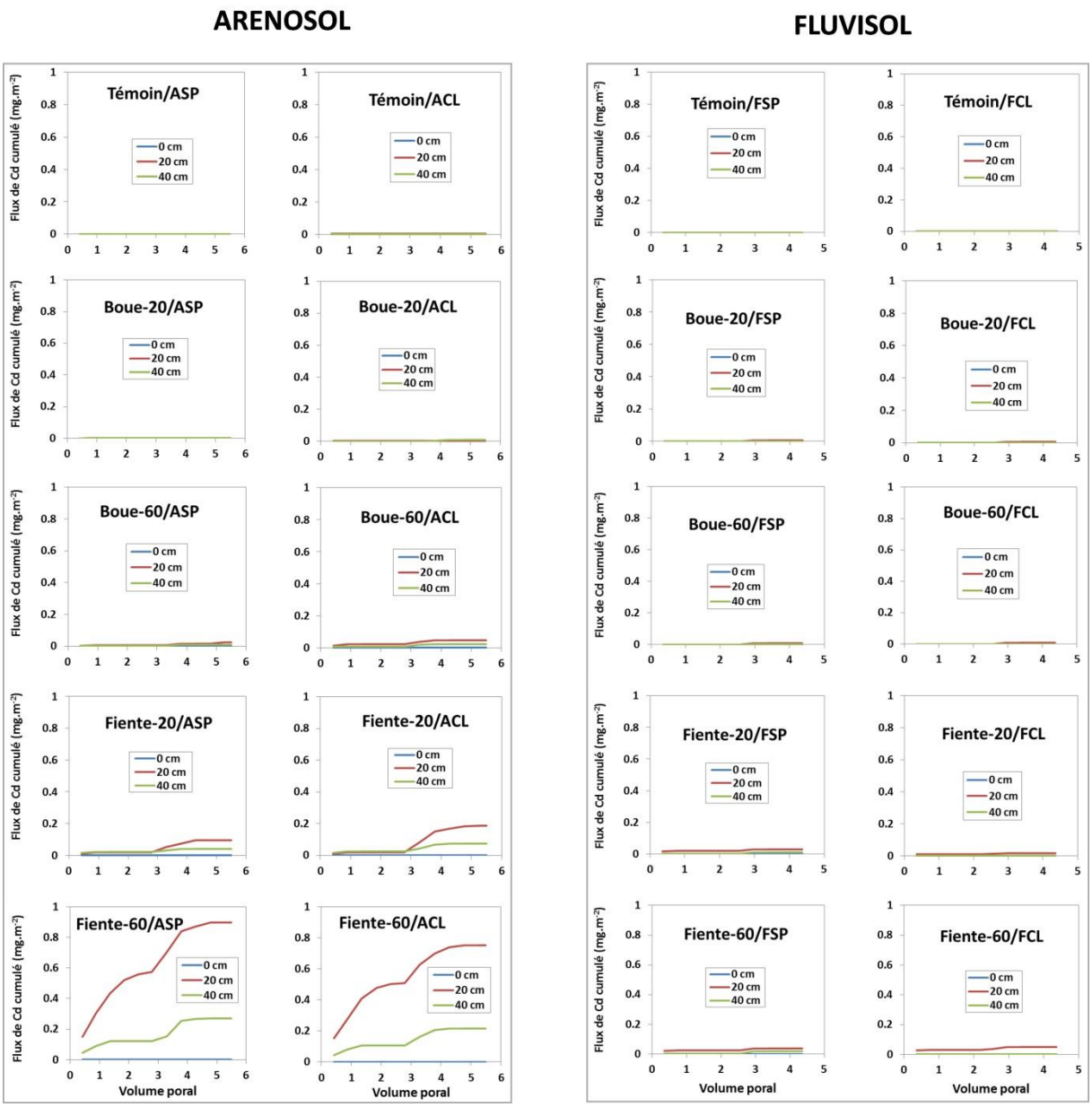

**Annexe 14 :** Évolution des flux cumulés de Zn à 0, 20 et 40 cm des colonnes de sols sans plante et cultivés après deux apports successifs de PRO au cours des deux cycles culturaux de laitue. La profondeur 0 cm correspond à l'eau d'irrigation ; ASP = Arénosol sans plante ; ACL = Arénosol cultivé en laitue ; FSP = Fluvisol sans plante ; FCL = Fluvisol cultivé en laitue.



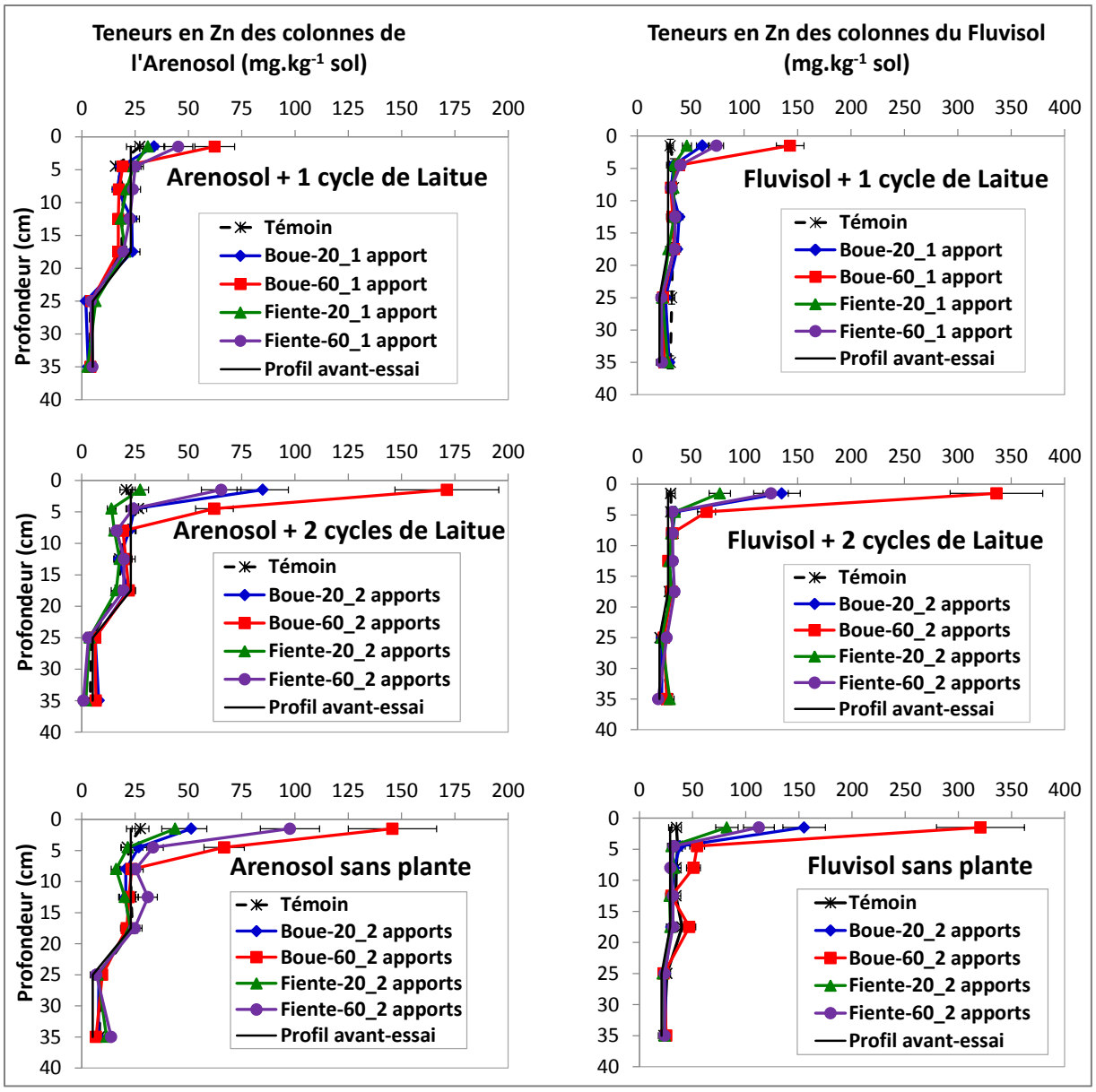

**Annexe 15 :** Évolution des flux cumulés de Cu à 0, 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés et cultivés après deux apports successifs de PRO au cours des deux cycles culturaux de laitue. La profondeur 0 cm correspond à l'eau d'irrigation ; ASP = Arénosol sans plante ; ACL = Arénosol cultivé en laitue ; FSP = Fluvisol sans plante ; FCL = Fluvisol cultivé en laitue.



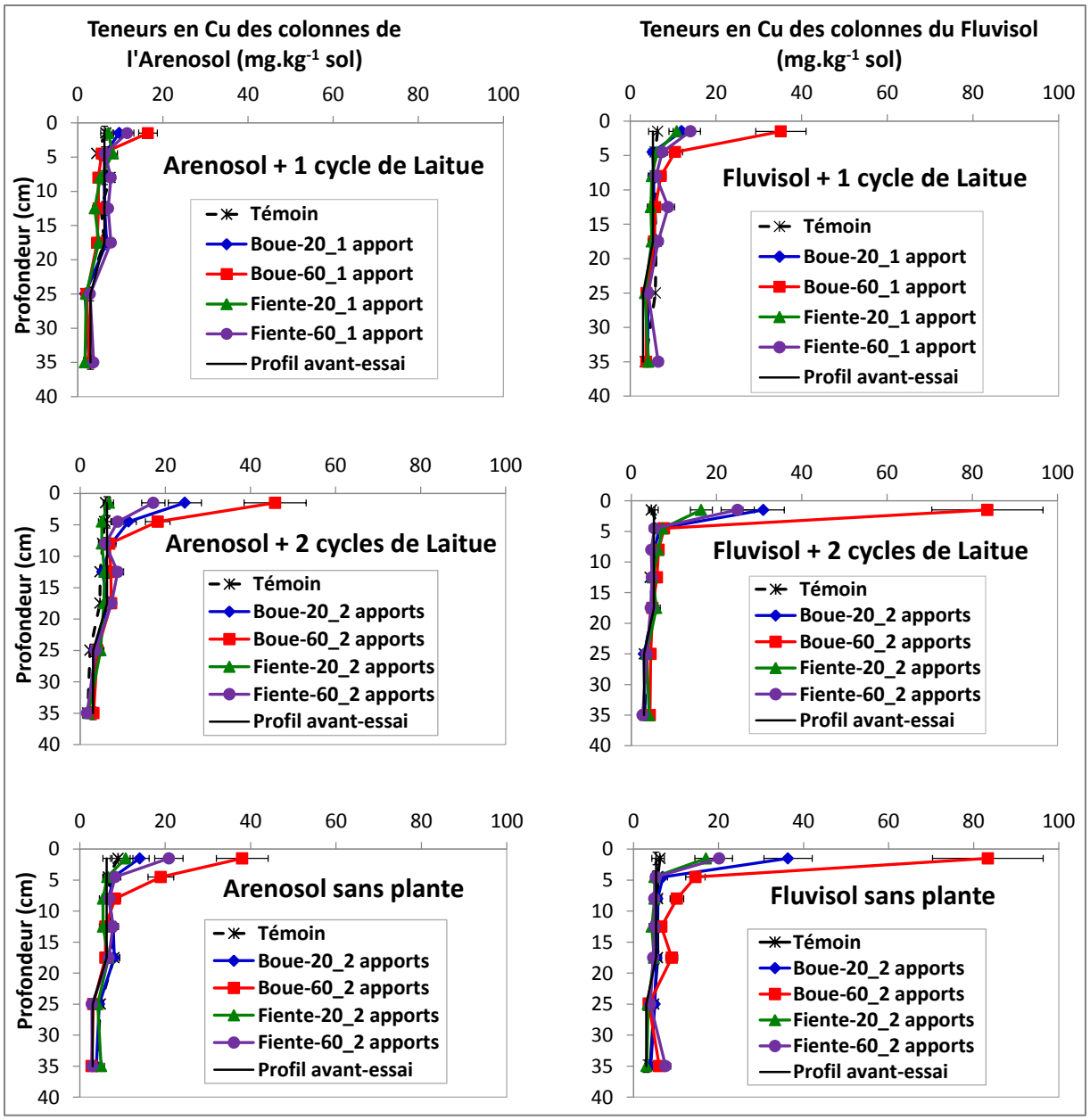

**Annexe 16** : Évolution des flux cumulés de Pb à 0, 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés et cultivés après deux apports successifs de PRO au cours des deux cycles culturaux de laitue. La profondeur 0 cm correspond à l'eau d'irrigation ; ASP = Arénosol sans plante ; ACL = Arénosol cultivé en laitue ; FSP = Fluvisol sans plante ; FCL = Fluvisol cultivé en laitue.



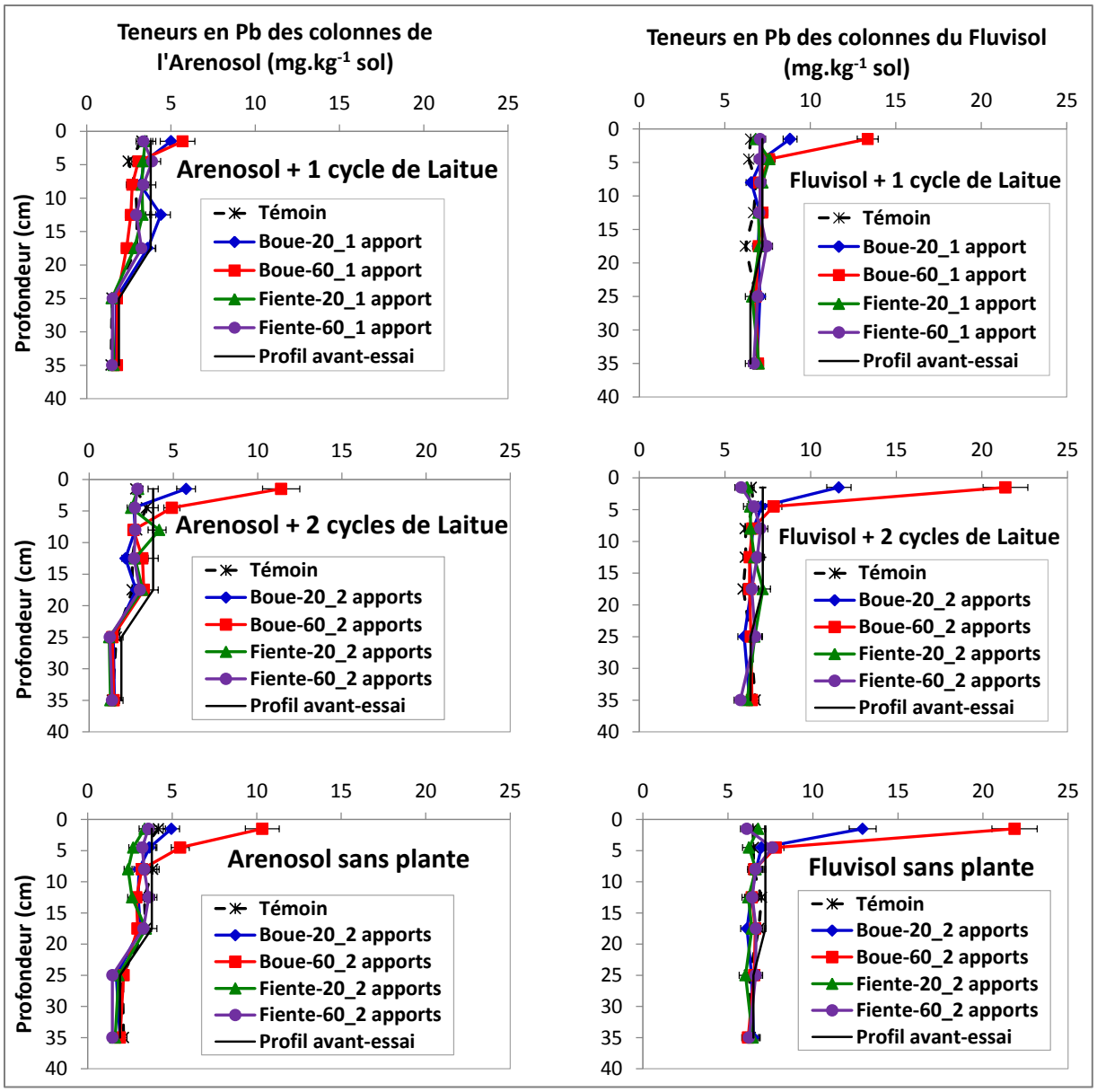

**Annexe 17 :** Évolution des flux cumulés de Cd à 0, 20 et 40 cm des colonnes de sols non cultivés et cultivés après deux apports successifs de PRO au cours des deux cycles culturaux de laitue. La profondeur 0 cm correspond à l'eau d'irrigation ; ASP = Arénosol sans plante ; ACL = Arénosol cultivé en laitue ; FSP = Fluvisol sans plante ; FCL = Fluvisol cultivé en laitue.



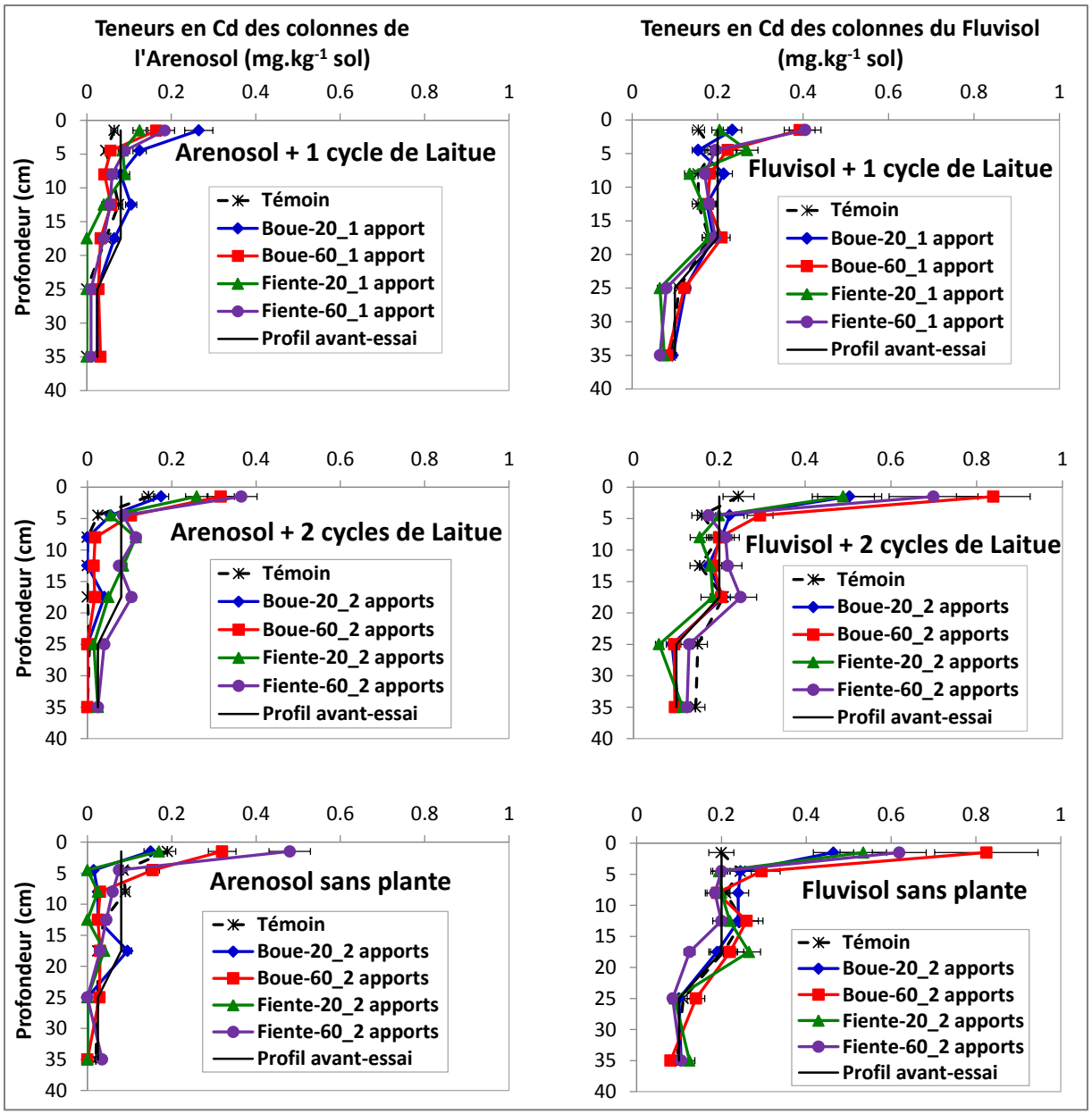

**Annexe 18 :** Teneurs en Zn des colonnes de l'Arénosol (graphiques de gauche) et du Fluvisol (graphiques de droite) cultivées et non cultivées, en fonction de la profondeur. Valeurs moyennes ± écarts-type.



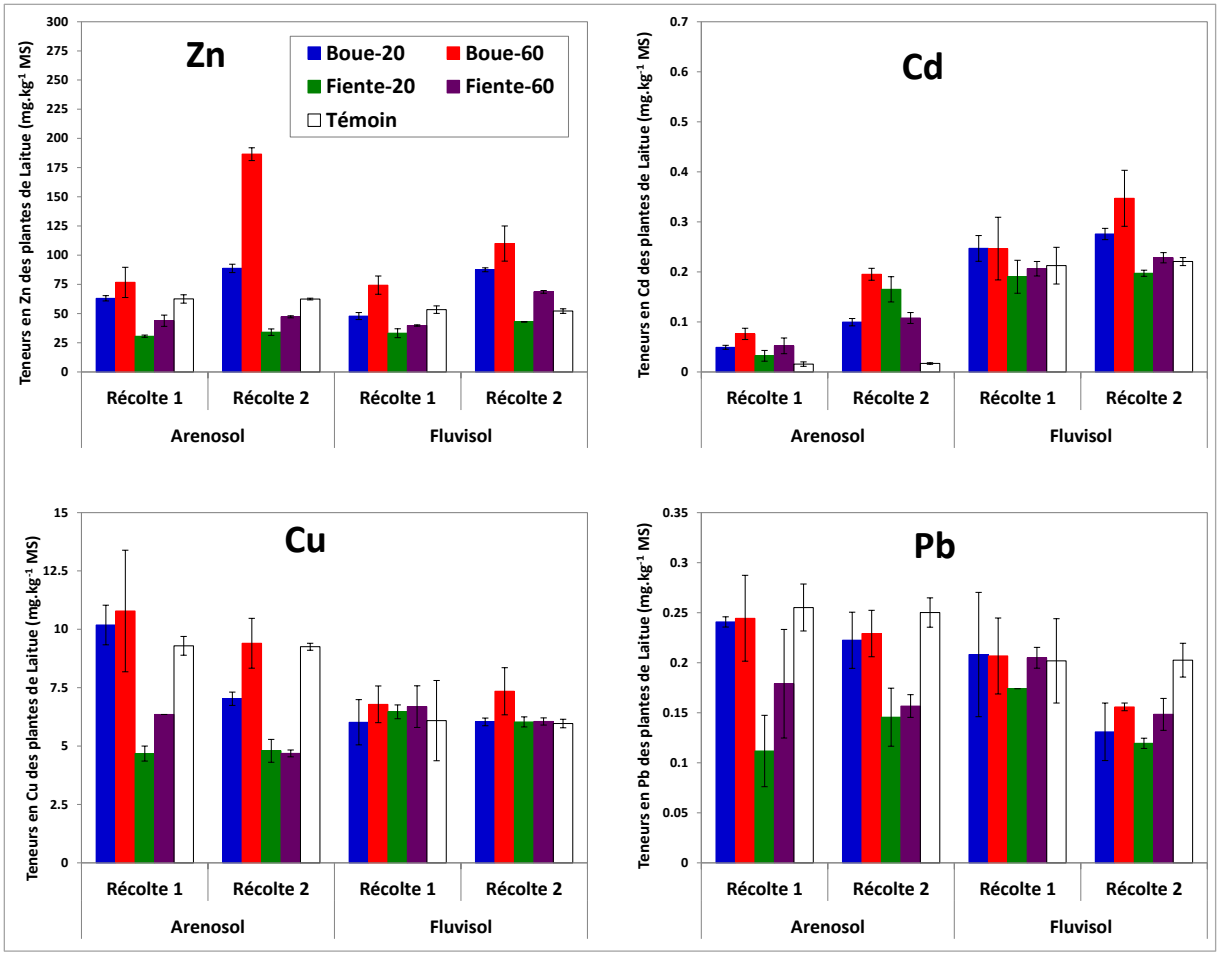

**Annexe 19 :** Teneurs en Cu des colonnes de l'Arénosol (graphiques de gauche) et du Fluvisol (graphiques de droite) cultivées et non cultivées, en fonction de la profondeur. Valeurs moyennes ± écarts-type.




**Annexe 20 :** Teneurs en Pb des colonnes de l'Arénosol (graphiques de gauche) et du Fluvisol (graphiques de droite) cultivées et non cultivées, en fonction de la profondeur. Valeurs moyennes ± écarts-type.




**Annexe 21 :** Teneurs en Cd des colonnes de l'Arénosol (graphiques de gauche) et du Fluvisol (graphiques de droite) cultivées et non cultivées, en fonction de la profondeur. Valeurs moyennes ± écarts-type.




**Annexe 22** : Teneurs en ETM des plantes de laitues pour les deux cycles culturaux. Valeurs moyennes ± écarts-type.