

A l'issue des différentes phases de traitement des eaux usées, les éléments-traces qu'elles renfermaient vont se trouver, pour partie, dans les boues produites (en moyenne 70 à 90 %, cf. tabl. 7) et, pour partie, dans les eaux épurées. L'efficacité de cette rétention dépend de la nature des métaux : d'une façon générale, Ni et Mn sont moins facilement fixés, alors que Hg est, la plupart

du temps, retenu à plus de 90 % par la matière organique de la boue. La fixation des éléments a lieu majoritairement lors de la production des boues biologiques de décantation secondaire, les boues primaires de décantation ne retenant que 25 à 30 % des éléments-traces qui parviennent en tête de station (moins de 5 % dans le cas de Ni).

Métal	pourcentage du métal entrant fixé par les boues
Zinc	74
Cuivre	85
Manganèse	40
Plomb	85
Chrome	77
Nickel	32
Cobalt	65
Cadmium	75
Mercure	> 92
Fer	77

Tableau n° 7 : Rendement moyen global de l'épuration métallique dans une station d'épuration d'eaux usées urbaines

### 2.2.3 Concentration dans les boues

La fixation des éléments-traces par les boues, lors de leur obtention, met en jeu divers mécanismes dont l'importance relative est fonction de la nature chimique du métal ou métalloïde :

- formation et précipitation de sels métalliques insolubles dues aux modifications internes du milieu, qui résultent elles-mêmes de l'activité microbienne intense régnant dans les bassins d'aération (augmentation du pH, changement du potentiel d'oxydo-réduction, production de carbonates, ...)
- absorption du métal en solution ou suspension par les organismes microbiens ;
- adsorption des particules colloïdales présentes dans les eaux usées sur le floc microbien ;
- fixation des éléments-traces en solution sur les composés extra-cellulaires insolubles (essentiellement polysaccharides de type acides uroniques) élaborés par

la flore microbienne épuratrice (notamment par les micro-organismes du genre *Zooglea*) et précipitation des complexes organo-métalliques ainsi formés ;

- coagulation-précipitation par les réactifs minéraux (sels de fer ou d'aluminium, chaux) lors de la mise en oeuvre d'un traitement physico-chimique.

Un groupe de travail de l'A.G.H.T.M. a réalisé en 1992, avec un financement du FNDAE, une enquête nationale sur un certain nombre de stations d'épuration pour connaître la teneur moyenne en éléments-traces métalliques des boues résiduelles françaises. Les résultats de cette enquête (cf. tabl. 8) portent sur 237 stations dont la part de l'effluent domestique est supérieure ou égale à 80 %. Il apparaît que pour 90 % des stations étudiées (9e décile supérieure), les concentrations observées sont à moins de 60 % des teneurs limites de l'arrêté du 8/01/1998.

Élément	Nombre de données	Moyenne (mg/kg MS)	Médiane (mg/kg MS)	9e décile supérieur (mg/kg MS)	arrêté du 8/01/1998 Limite (mg/kg MS)
Cadmium	224	5,3	4,5	8	20
Chrome	235	80	64	111	1 000
Cuivre	236	334	286	504	1 000
Mercure	227	2,7	2,1	6	10
Nickel	236	39	35	60	200
Plomb	234	133	107	223	800
Sélénium	35	7,4	3,2	19	100
Zinc	237	921	761	1 366	3 000

Tableau n° 8 : Concentrations moyennes en éléments-traces métalliques des boues résiduaires "domestiques" françaises

Les éléments-traces peuvent avoir un effet négatif sur les processus biologiques intervenant dans le traitement des eaux usées dans la station : on considère qu'il peut y avoir une diminution de l'oxydation des matières organiques dissoutes et de la nitrification dès que la concentration d'un élément-trace excède 1 mg/l d'eau usée; des concentrations plus importantes de Mn et Zn sont tolérées (de 1 à 10 mg/l), alors qu'Ag déprime l'activité épuratrice dès 0,03 mg/l. La digestion anaérobie des boues est beaucoup plus sensible que le traitement aérobie à l'excès de toxiques minéraux, Zn et Ni se singularisant par leur action négative marquée sur les processus anaérobies.

### 2.3. L'origine des éléments-traces métalliques dans les sols

Les éléments-traces métalliques présents dans les sols peuvent avoir plusieurs origines:

- le fonds géochimique;
- les retombées atmosphériques;
- l'utilisation des matières fertilisantes et des pesticides;
- l'épandage de déchets à des fins d'élimination et d'épuration.

#### 2.3.1 – Le fonds géochimique

A l'état naturel le sol contient des micro-éléments métalliques (cf. tabl. 9) qui ont pour origine la roche-mère sur laquelle le sol s'est formé. Le sol sera d'autant plus riche en éléments traces que la roche-mère en contiendra elle-même beaucoup. Par exemple les sols développés sur des sables quartzeux renferment des quantités extrêmement faibles de micro-éléments métalliques alors que ceux qui se sont formés sur des sédiments calcaires ou marneux ou des schistes sont plus riches. Parmi les roches cristallines, ce sont les plus basiques, qui contiennent davantage de micro-éléments (Cu, Co, Mn et Zn), celles qui sont acides, se signalent par des teneurs plus élevées en Mo. Les roches sédimentaires voient leurs teneurs s'accroître dans le cas d'accumulation concomitante de carbone fossile (schistes bitumineux, lignites, tourbe, ...).

Malgré leur abondance relative dans les sols qui se sont développés sur roches calcaires, les micro-éléments de ces formations sont assez peu mobiles en raison du pH élevé du milieu. En revanche, la mobilité des micro-éléments des sols qui se développent sur sables siliceux très pauvres, est importante en raison de l'acidité du milieu.

Élément	Valeurs extrêmes des moyennes
Cadmium	0,08 - 0,53
Chrome	2 - 220
Cuivre	13 - 30
Mercure	0,03 - 0,80
Nickel	19 - 100
Plomb	2 - 44
Sélénium	0,01 - 2
Zinc	50 - 90
Fer	38 000 - 40 000
Aluminium	700 - 84 000 *
Manganèse	270 - 1 000
Arsenic	4,4 - 9,3
Molybdène	1 - 2
Cobalt	7,9 - 10,5
Bore	2 - 200
Thallium	0,1 - 0,2

\* = Valeurs extrêmes dans différents types de sols

Tableau 10 : Teneurs moyennes en micro-éléments métalliques dans les sols (mg/kg de sol sec)

### 2.3.2 - Les retombées atmosphériques

Elles représentent la source essentielle d'enrichissement en éléments-traces métalliques à proximité des zones industrielles ou au voisinage des fortes concentrations urbaines. Pour Zn, Pb et Cu, elles peuvent représenter plusieurs kg/ha/an. Les rejets de Pb par les gaz d'échappement des véhicules sont aussi une cause reconnue de contamination des sols situés à proximité immédiate des grands axes routiers. Les particules qui résultent de l'usure des pneus sont aussi une cause d'accroissement des teneurs en Zn et Cd des sols et de la végétation situés en bordure des axes routiers, le Zn entrant en effet dans la composition des charges de pneumatiques où Cd l'accompagne comme impureté.

Une étude française le long de l'autoroute A 36 (15 000 véhicules par jour) a été menée sur deux transects, l'un en remblai, l'autre en déblai. Elle montre des teneurs en plomb dans les sols allant de 50 à 200 mg.kg<sup>-1</sup> MS. Les teneurs sont symétriques par rapport à l'axe de l'autoroute pour le site en déblai, et elles diminuent avec la distance à l'autoroute (environ 180 mg.kg<sup>-1</sup> MS à 2 m de l'autoroute et 60 mg.kg<sup>-1</sup> MS à 10-15 m). Elles sont par contre dissymétriques pour le site en remblai et les teneurs en plomb sont encore les mêmes (100 mg.kg<sup>-1</sup>

MS ou plus) à 2 m et à 10 m pour un même côté.

Outre ces cas de contamination aiguë, les retombées atmosphériques de micro-particules ou d'aérosols transportés à très longue distance et à haute altitude, participent pour l'essentiel au "bruit de fonds" continu de l'enrichissement en éléments-traces métalliques des terres émergées. Ces transports à longue distance ont pour origine l'activité industrielle et urbaine des grands centres, même très lointains, mais aussi des accidents naturels tels que les vents de sable, les grands incendies de forêt et surtout les éruptions volcaniques.

### 2.3.3 - L'utilisation des matières fertilisantes et des pesticides

Selon la réglementation en vigueur, les matières fertilisantes regroupent :

- les engrais ;
- les amendements ;
- tous les autres produits dont l'emploi est destiné à assurer ou à améliorer la nutrition des végétaux ainsi que les propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols ;
- certains des produits qui résultent de l'association des produits entrant dans les catégories précédentes ;
- les supports de culture.

Certains types d'engrais, obtenus à partir de la transformation de produits de gisements miniers tels que les phosphates renferment, en fonction de la localisation géographique de ces derniers, des teneurs en micro-éléments souvent très supérieures à celles de la matrice de la majorité des sols. La teneur en Cd des phosphates varie ainsi de 5 à 25 mg/kg, voire davantage. Leur épandage provoquera donc à terme un enrichissement inéluctable du sol. C'est aussi le cas du Cr, du Zn, du Ni, du Mn, ou du Co qui, à l'état d'impuretés dans les engrais, représentent une source d'apport notable aux sols.

Outre ces apports non intentionnels, l'utilisation en tant qu'engrais de sels de Cu, de Zn, de Mn, de Fe, de B, de Mo, pour lutter contre des déficiences du sol en ces éléments, constitue une voie évidente d'enrichissement des sols en éléments-traces.

Les résidus des activités urbaines (tels que composts d'ordures ménagères non triées à la source et boues résiduelles des stations d'épuration, qui sont utilisées comme matières fertilisantes) représentent aussi une source connue d'éléments métalliques. Il convient de remarquer cependant que des amendements minéraux ou organiques plus traditionnels (lisiers et du fumier pour Zn, Cu et Cd) peuvent contribuer aussi à la longue à l'accroissement de la teneur en micro-éléments du sol (cf. tabl. 10). En outre, dans le cas général des amendements organiques, la disparition à terme, par dégradation microbienne de la matrice organique de ces derniers, se traduit par un accroissement net de la concentration en éléments-traces métalliques du sol.

Elément	Teneur (mg/kg MS)
Cd	0,70
Cr	11
Cu	28
Ni	21
Pb	10
Zn	150

Tableau 10 : Teneurs moyennes en éléments-traces métalliques du fumier de ferme

De nombreux pesticides –anciennement ou encore utilisés– ont contribué ou contribuent de manière importante à la contamination des sols par les éléments-traces métalliques. L'exemple le plus fréquemment cité est celui de l'enrichissement en Cu des sols de vignoble (souvent plus de 300 mg/kg MS de Cu total) et de vergers résultant des traitements anti-cryptogamiques.

Les composés à base d'As (principalement l'arséniat de plomb), employés à des doses variant de 1 à 5 kg As/ha/an durant des décennies pour contrôler, entre autres, les parasites des sols de vergers et de vignobles, sont également à l'origine des très fortes teneurs en ces éléments que l'on peut rencontrer dans certains sols (plus de 25 à 50 mg/kg MS alors qu'en l'absence de contamination les teneurs sont la plupart du temps inférieures à 10 mg/kg MS).

De même, les sels de Hg et les organo-mercuriques employés comme fongicides sur les terrains de golf ou dans certains sols de rizières peuvent donner lieu à la longue à des élévations significatives de la teneur du sol en Hg total et cela malgré des pertes de métal par vola-

tilisation qui représentent 30 à 50 % de la quantité appliquée. On notera toutefois que les sels de mercure et les organo-mercuriels ne sont plus autorisés en France.

#### 2.3.4 – L'épandage de déchets industriels et de boues de curage

Il s'agit le plus souvent de micro-éléments que renferment des déchets industriels (rebuts métallurgiques), miniers (par exemple, composés de l'As dans les terrils des sites d'extraction d'or) ou pétroliers (Ni, Co et V dans les boues issues des activités de raffinage) stockés sur d'anciennes friches industrielles, ou encore de ceux existant dans des effluents liquides qui proviennent de l'industrie agro-alimentaire (conserveries, vinasses de distilleries, sucreries,...) et qui font l'objet d'un épandage à des fins de recyclage et d'épuration. L'irrigation par des eaux usées traitées peut ponctuellement amener aussi des éléments-traces métalliques.

Une autre source importante de dissémination de éléments-traces est représentée par l'étalement de boues de curage de ports et de cours d'eaux. Ces dernières sont constituées en effet de sédiments dans lesquels se sont accumulés les éléments-traces rejetés par les industries et les agglomérations des bassins versants. En France, dans le département du Nord, près de 4 000 km de cours d'eau doivent être ainsi curés chaque année, ceci implique le régalage sur les terres avoisinantes de 200 000 t de matière sèche de vases, dont beaucoup ont des teneurs très élevées en éléments-traces (jusqu'à 55 000 mg/kg MS de Zn, 3 000 mg/kg MS de Pb, 25 mg/kg MS de Cd) en raison de la forte industrialisation de ce département.

2.3.5 - L'importance relative des différentes voies conduisant à l'enrichissement des sols en éléments-traces métalliques

Pour un site donné, elle est bien entendu très dépendante du type d'activité qui existe au voisinage. A proximité des centres urbains et industriels, la voie atmosphérique sera prépondérante alors que, dans les zones rurales où se pratique une agriculture intensive, l'impact des apports de matières fertilisantes sera déterminant.

Elle est aussi fonction (cf. tabl. 11) de la nature des métaux ou plus exactement de l'usage qui en est fait et qui détermine les voies privilégiées de leur dissémination dans l'environnement.

A l'échelle du territoire français, on notera que la contribution des boues d'épuration à la pollution cadmiée des sols est assez modeste : 2 % à 5 %, contre 54 à 58 % pour les engrais. Les valeurs sont inverses de celles observées globalement au niveau mondial.

Éléments				
	Cu	Zn	Cd	Pb
<b>Total (10<sup>3</sup> t)</b>	<b>216</b>	<b>760</b>	<b>20</b>	<b>382</b>
Déchets agricoles	55 %	61 %	20 %	12 %
Déchets urbains et industriels	28 %	20 %	38 %	19 %
Engrais	1 %	1 %	2 %	1 %
Retombées atmosphériques	16 %	18 %	40 %	68 %

Tableau 11 : Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en éléments-traces métalliques (Monde)

## 2.4. Le comportement des éléments-traces métalliques dans les sols agricoles amendés avec des boues résiduaires urbaines et transfert vers le reste de l'environnement

### 2.4.1 - Localisation dans le sol

Dans le sol, les micro-éléments métalliques sont distribués entre la phase solide et la solution du sol qui le constituent. Le plus souvent, la quantité existant dans la solution du sol ne représente qu'un infime pourcentage de la totalité du polluant. Les micro-éléments se concentrent donc dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales (cf. fig. 3):

- c'est surtout dans la phase argileuse que l'on trouve les micro-éléments du sol : ils sont soit inclus dans les réseaux silicatés sous une forme très peu accessible, soit à l'état adsorbé à la périphérie des cristallites;
- les carbonates de calcium sont les constituants majeurs qui interviennent (en sol calcaire) dans la fixation soit par absorption ou précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion de l'élément dans le réseau de CaCO<sub>3</sub>;
- dans la majorité des sols, les oxydes de fer et de manganèse représentent cependant la phase de rétention privilégiée de beaucoup de micro-éléments métalliques;
- la matière organique est aussi un piège efficace pour la rétention des éléments-traces qui peuvent être retenus sous forme échangeable (donc assez facilement mobilisables) ou à l'état de complexes dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés.

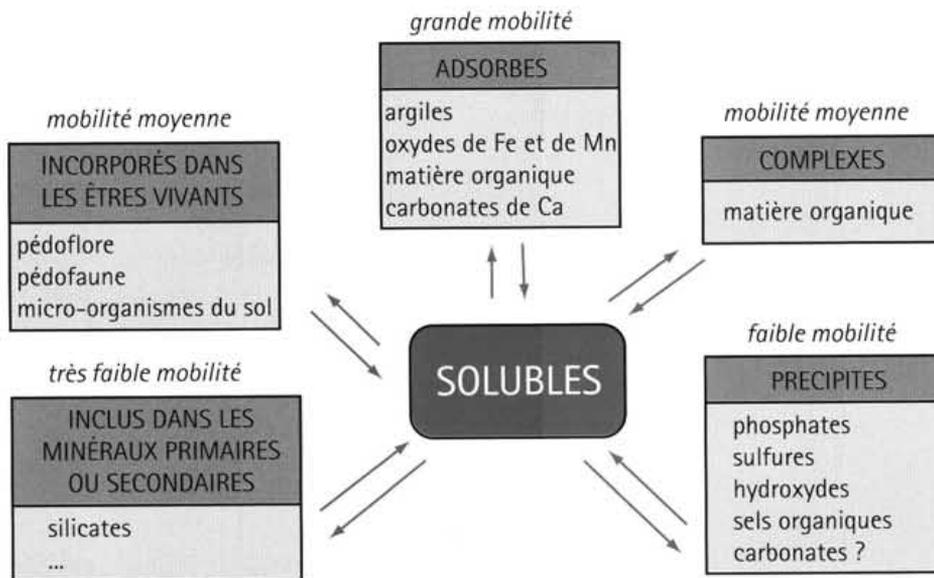


Figure n° 3 : localisation des micro-éléments métalliques dans le sol

Les éléments-traces métalliques peuvent aussi donner naissance à des composés chimiques bien définis, peu ou pas solubles, tels que phosphates, sulfures, hydroxydes, sels organiques, ... qui précipitent au voisinage des constituants du sol (argile, matière organique, oxydes de Fe, d'Al et de Mn).

La nature des matériaux auxquels est associé l'élément-trace métallique dans les déchets organiques joue un rôle considérable sur son devenir dans le sol. Dans le cas des boues résiduaires, par exemple, les métaux peuvent demeurer inclus dans le matériau constitutif de la boue et donc rester fortement liés à cette dernière longtemps après la cessation de l'apport du résidu dans le sol. En d'autres termes, la nature de la source d'apport de l'élément-trace métallique dans un sol détermine, en partie, les possibilités ultérieures de son transfert entre compartiments du sol, entre le sol et la plante et entre le sol et la nappe phréatique.

Dans le sol, la concentration en un micro-élément métallique donné varie avec la profondeur, le long du profil. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides énumérées ci-dessus, les micro-éléments issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface, de sorte que leur concentration va très rapidement décroître avec la profondeur et marquer, dans le cas des sols cultivés, une nette discontinuité au dessous de la couche travaillée. Il faut noter cependant que même en l'absence d'apports extérieurs, il peut se produire, comme cela a pu être observé dans la litière des sols forestiers des Landes de Gascogne, une recharge de la couche de surface due à la remontée des éléments par l'intermédiaire de la végétation. A l'inverse, dans le cas de sols qui se sont formés à partir de roches-mères par-

ticulièrement riches en certains éléments métalliques, on pourra constater un accroissement de la teneur de ces derniers avec la profondeur. Dans le cas particulier des podzols les métaux fortement liés à la matière organique comme Hg et Cu peuvent accompagner cette dernière au cours de sa migration et s'accumuler avec elle dans les horizons illuviaux.

Ces variations importantes de la teneur en éléments métalliques en fonction de la profondeur doivent être prises en compte lors de l'échantillonnage des sols destinés à l'analyse : si cette dernière vise uniquement à apprécier le risque d'absorption des métaux par la culture, on pourra se contenter de n'effectuer un échantillonnage que dans la couche labourée du profil ; par contre, si l'on veut mettre en évidence le degré de pollution du site et en rechercher l'origine, il sera nécessaire de procéder à des prélèvements par tranches successives du profil.

#### 2.4.2 - Transfert entre constituants du sol concept de mobilité

Naturelles ou induites par l'Homme, les variations des conditions du milieu modifient en permanence la distribution des éléments-traces entre les phases constitutives du sol. La mobilité des éléments est leur aptitude à être transférés vers d'autres compartiments. Dans certaines situations, la mobilité se manifeste par le passage dans des compartiments du sol où ils sont de moins en moins énergiquement retenus, le compartiment ultime étant représenté par la solution du sol.

Pour des concentrations données en éléments-traces dans les différents constituants du sol, les flux entre compartiments seront déterminés par un certain nombre de facteurs et de conditions du milieu :

- le pH du sol ;
- l'aération du sol et le potentiel rédox ;
- la température du sol ;
- l'humidité du sol ;
- la dose d'apport des matières fertilisantes.

De tous ces facteurs, c'est le pH qui a l'action la plus déterminante sur la mobilité des métaux. L'abaissement du pH favorise généralement la mobilisation du métal par échange protonique, la mise en solution de sels insolubles ou encore la destruction de la phase de réten-

tion. Inversement, l'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou l'accroissement de la capacité d'échange cationique. On notera cependant que certains éléments-traces minéraux comme B obéissent moins strictement à ce type de comportement ou, au contraire, comme Mo, As et Se, présentent un comportement opposé : leur mobilité augmente avec le pH qui est plus élevé en sols calcaires. En l'état actuel des connaissances, la maîtrise du pH demeure toutefois l'une des voies efficaces utilisables pour le contrôle de la mobilité des éléments-traces du sol (cf. tabl. 12). Ceci a d'ailleurs conduit le législateur à fixer, dans le cas d'épandages de boues résiduaires, des valeurs limites de pH en deçà desquelles une telle pratique n'est pas autorisée.

Matière Fertilisante	pH sol	Éléments (en mg/kg sol sec)			
		Mn	Zn	Cd	Ni
Témoin	5,5	4,5	7,9	10,3	11,8
Chaux	7,4	1,9	1,7	7,3	4,7
N ammoniacal	4,9	11,1	13,9	12,0	15,9

Tableau 12 : Influence de l'addition de matières fertilisantes à un sol contenant des boues résiduaires sur la variation de la teneur en éléments-traces métalliques extractibles par CaCl<sub>2</sub> 0,1 N

L'aération du sol joue également dans le sens d'une immobilisation des métaux car favorisant la formation d'oxydes de fer et de manganèse insolubles, sur lesquels se fixe une fraction notable de éléments-traces métalliques.

La température et l'humidité jouent un rôle indirect en activant la vie biologique du sol et la production de substances acides susceptibles de mobiliser les micro-éléments. Ces facteurs interviennent aussi sur la modification du potentiel rédox.

L'apport de matières organiques favorisent aussi le blocage des métaux, mais la minéralisation ultérieure de la gangue organique peut les remettre en solution : il ne s'agit donc que d'une immobilisation temporaire, uniquement valable pour certaines applications très précises (réhabilitation de friches industrielles par exemple).

#### 2.4.3 – Transfert entre le sol et la plante – concept de biodisponibilité

Dans le système sol-plante, la biodisponibilité des éléments-traces métalliques est leur aptitude à être transférés d'un compartiment quelconque du sol vers le sys-

tème racinaire du végétal. En fait, ce dernier puisant préférentiellement dans la solution du sol, la probabilité de transfert de l'élément entre cette dernière et le végétal est un bon indicateur de sa biodisponibilité.

Les facteurs et les conditions du milieu qui agissent sur la mobilité des micro-éléments, et donc sur leur transfert vers la solution du sol, interviennent également sur leur transfert vers la plante :

- pH du sol : il diminue fortement la biodisponibilité des éléments-traces métalliques, à l'exception notable du cadmium qui voit au contraire sa biodisponibilité multipliée par deux entre pH 5,7 et pH 7,5, sans que les raisons en soient clairement élucidées à l'heure actuelle.
- Température, humidité et aération du milieu racinaire, toutes participent à la biodisponibilité des métaux ;
- Effet du temps de séjour des boues dans le sol : un apport massif de boues s'accompagne souvent à court terme d'un pic d'absorption. A plus long terme, on assiste généralement à une diminution progressive de la biodisponibilité des métaux, assimilable à une "rétrogradation" ou "reversion".

Outre les facteurs d'ordre strictement physico-chimique énumérés ci-dessus, des facteurs étroitement liés au comportement physiologique de la plante jouent aussi un rôle prépondérant sur la biodisponibilité :

- Influence de l'espèce et de la variété : les plantes à croissance rapide comme les cultures légumières (laitue, épinard, carotte) accumulent plus particulièrement les métaux, ce qui justifie, entre autres raisons, que les boues ne puissent être épandues sur ce type de cultures (cf. tabl. 13).
- Phénomènes d'antagonisme et de synergie : l'exemple Zn/Cd est couramment cité, un rapport supérieur à 100 limitant le transfert du cadmium.

Aptitude à l'accumulation	Cd	Zn	Pb	Cr	Cu	Ni
Fortement accumulatrices	Carotte Laitue Epinard	Carotte Laitue Epinard			Carotte	Chou vert
Moyennement accumulatrices	Chou Céleri	Maïs Betterave			Laitue Betterave	Betterave
Faiblement accumulatrices	Betterave Poireau	Céréales Poireau Céleri		Chou vert	Pomme de terre Chou vert Epinard	Céréales Maïs Poireau Pomme de terre
Très faiblement accumulatrices	Céréales Maïs Pomme de terre	Pomme de terre	Toutes espèces	Toutes espèces sauf Chou vert		

Tableau n° 13 : Aptitude à l'accumulation des éléments-traces métalliques par diverses espèces végétales

#### 2.4.4 - Transfert et accumulation dans la plante

Les éléments-traces métalliques sont absorbés passivement par la racine, simplement entraînés par diffusion ou par le "mass-flow", mais le plus souvent par un processus métabolique mettant en jeu des transporteurs dotés d'une certaine spécificité. Ils sont ensuite, pour partie, véhiculés par la sève brute (xylème) vers les parties aériennes, soit à l'état ionique (cas de Cd, Zn, B, Se et Mo notamment), soit sous forme de complexes orga-

no-métalliques : c'est le cas du Fe qui est véhiculé associé à l'acide citrique et à l'acide malique ainsi que du Cu et du Ni liés à des acides aminés. La quantité de l'élément transférée vers les parties aériennes est la plupart du temps assez faible ; elle est fonction à la fois de sa nature et de l'espèce végétale considérée. Il existe donc une barrière physiologique, dont le mécanisme de fonctionnement est assez mal connu, qui limite le transfert de la majorité des éléments-traces vers les parties aériennes des végétaux (cf. tabl. 14).

Métal	Racines	Feuilles	Grain
Cd	130	18	0,75
Ni	400	5	3,00
Cu	35	9	1,50
Zn	65	68	28
Fe	460	150	30
Mn	12	15	2

Tableau n° 14 : Concentrations moyennes en éléments-traces métalliques de divers organes de maïs issu d'une parcelle enrichie par des boues résiduelles à forte charge en Ni et Cd (mg/kg MS)

Dans les parties aériennes, les éléments traces se localisent principalement dans les organes végétatifs où ils demeurent difficilement remobilisables.

#### 2.4.5 – Transfert direct du sol vers l'animal

L'accumulation à la surface du sol des éléments-traces métalliques, qui résulte par exemple de l'application continue de boues résiduaires, peut représenter un risque de contamination directe de la chaîne alimentaire dans le cas particulier des pâtures, si les animaux absorbent un peu de terre en broutant l'herbe. Les quantités de terre ingérées sont inversement proportionnelles à l'offre alimentaire fourragère. Selon des données anglaises, la quantité de terre ainsi absorbée peut représenter 14 % de la matière sèche ingérée par l'animal et jusqu'à 40 % durant les mois d'hiver en période de végétation ralentie. Ces chiffres demanderaient à être vérifiés dans le contexte français.

L'absence d'efficacité de la "barrière sol-plante" est également évidente quand les animaux consomment des fourrages souillés par des applications récentes de boues dont des particules sont susceptibles d'adhérer pendant plusieurs semaines aux feuilles. C'est la raison pour laquelle il est recommandé d'éviter l'épandage des boues sur herbe haute et de lui préférer systématiquement l'application sur herbe rase (recommandations du CSHPF, 1997).

Un risque comparable existe pour les humains, notamment chez les jeunes enfants atteints de pica (tendance morbide à absorber des substances non consommables) quand la fraction ingérée contient plus de 1 000 mg/kg MS de Pb.

#### 2.4.6 – Transfert direct du sol vers l'atmosphère

Il concerne principalement Se et Hg dont les composés

peuvent être réduits dans le sol soit directement par des micro-organismes, soit par des enzymes extra cellulaires ; cette réduction conduit ainsi à des formes extrêmement volatiles telles que le métal à l'état élémentaire (SeO et HgO) ou le métal lié à des groupes méthyles par biométhylation. Dans cet état, ils peuvent être directement fixés par la partie aérienne des végétaux couvrant le sol où se produit la volatilisation: on a pu ainsi montrer que la plus grande partie du Hg retrouvée dans les parties aériennes d'une luzerne cultivée sur un sol fortement contaminé par du mercure provenait de vapeurs de métal émises par le sol au cours de la culture et non pas d'un transfert à partir de la racine.

#### 2.4.7 – Transfert par voie particulière

Les éléments-traces métalliques apportés aux sols agricoles, notamment par les boues résiduaires, peuvent avoir les destinées suivantes :

- exportation par les récoltes ;
- lessivage vers les horizons profonds du profil ;
- entraînement par érosion éolienne ou hydrique hors de la parcelle ;
- accumulation dans le sol.

La mesure directe de l'accumulation dans le sol des traces métalliques et sa comparaison avec les quantités totales apportées par la boue autorisent une estimation de l'une des trois fractions perdues si les deux autres sont connues.

Les exportations par les récoltes mesurées dans des dispositifs de longue durée situés en France et en Angleterre (cf. tabl. 15) mettent en évidence leur caractère insignifiant (toujours < 1 % de l'apport cumulé des métaux par les boues durant la période considérée). Cet élément du bilan est donc à considérer comme négligeable.

Élément	Market Garden (Angleterre)	Couhins (France)
Zn	0,57	0,19
Cu	0,16	0,10
Ni	0,37	0,05
Cd	0,28	0,02
Cr	0,03	0,22
Pb	0,06	0,00
Durée de l'expérimentation (années)	20	15

Tableau n° 15 : Quantités cumulées d'éléments-traces métalliques exportées par les cultures successives issues de dispositifs de longue durée amendés par des apports de boues résiduaires (en % de la quantité totale d'éléments apportée par les boues)

La majorité des expériences de longue durée mettant en oeuvre des boues résiduaires montrent que c'est essentiellement l'horizon de surface (0-15 cm) qui s'enrichit en éléments-traces métalliques en raison du fort pouvoir mobilisateur du sol vis à vis de ces éléments. L'horizon situé immédiatement au-dessous de celui dans lequel ont été incorporées les boues (15-40 cm) donne lieu aussi à un enrichissement essentiellement attribuable à son mélange avec la couche de surface lors des opérations de travail du sol. Ce dernier peut donc être a priori considéré comme un piège efficace à éléments-traces métalliques, propriété dont on cherche d'ailleurs à tirer parti quand on met en oeuvre des techniques de traitement direct des eaux usées telles que le ruissellement contrôlé ou l'infiltration-percolation.

On observe cependant, dans le cas des sols sableux, un enrichissement significatif des couches plus profondes (jusqu'à l'horizon 60-80 cm) quand on applique des doses très importantes des boues à forte charge métallique. Ces mouvements, qui résultent de la saturation du faible pouvoir de fixation de ce type de sol pour les métaux, affectent plus spécialement Zn, Cd, Ni, Mn et Cu. Ils ne représentent qu'un faible pourcentage, inférieur à 10 % la plupart du temps, de la quantité totale d'éléments présente dans l'ensemble du profil. La modicité des transferts vers les horizons profonds effectivement observés sur le terrain, à l'occasion d'expérimenta-

tions de longue durée, est confirmée, d'une part, par de nombreuses études de lysimétrie conduites au laboratoire et, d'autre part, par l'impossibilité de rendre compte de l'importance des pertes mesurées sur le terrain par des calculs de drainage. En résumé, ce terme du bilan est donc à considérer également comme peu important, voire négligeable.

L'accumulation des éléments-traces métalliques a été mesurée dans quelques dispositifs de longue durée traités pendant plusieurs années, voire plusieurs décennies, par des apports importants de boues. Les variations de stock sont d'autant plus facilement décelables que la recharge en micro-éléments a été massive. La comparaison des quantités d'éléments retrouvées dans la totalité du profil avec celles, connues, apportées par les boues fait apparaître, compte tenu de la faiblesse des exportations par les cultures ou le drainage profond, un défaut très important du bilan pouvant aller jusqu'à 70 % dans des expérimentations faites en Angleterre et en France (cf. tabl. 16). Des déficits plus modestes, de l'ordre de 30 à 35 %, ont été signalés dans des dispositifs, moins anciens il est vrai, situés aux USA. Il apparaît que les défauts de bilan observés sont d'autant plus importants que les apports de boues ont été massifs et qu'une longue période sépare l'interruption des apports de la réalisation du bilan.

Élément	Market Garden (Angleterre)	Couhins (France)
Zn	35	40
Cu	32	64
Ni	40	57
Cd	40	45
Pb	42	25
Cr	42	60
Pb	-	60
Temps (années)*	20	9

\* Temps = intervalle de temps séparant le dernier apport de boues de la réalisation du bilan

Tableau n° 16 : Quantités cumulées d'éléments-traces métalliques apportées par des boues résiduaires retrouvées dans les sols de dispositifs de longue durée (en % de la quantité totale d'éléments incorporée)

Les défauts de bilan observés après plusieurs années d'expérience ne peuvent s'expliquer que si l'on fait intervenir une exportation des éléments-traces métalliques hors de la parcelle par érosion ou entraînement du sol lors de l'exécution des façons culturales (labour, hersage, etc.). L'accumulation de la boue dans la couche superficielle favorise ce type de transfert dû principalement à l'entraînement, par l'eau de ruissellement ou les outils de travail, de particules solides (fragments de matières organiques, argiles et limons fins, etc.) sur lesquelles sont concentrés les métaux. L'existence de ce phénomène était encore récemment assez peu soupçonnée. Sa mise en évidence effective demeure délicate en raison des faibles quantités d'éléments-traces métalliques apportés par les épandages de boues.

Enfin, il est possible que dans certaines formations de texture grossière (sols sableux à faible contenu en matière organique), existe également une possibilité de déplacement latéral de métaux en solution par l'intermédiaire d'une nappe très superficielle (circulation "hypodermique"). Ce pourrait être, entre autres, le cas du cadmium, comme l'ont montré des expériences récentes qui font état de l'accroissement continu des teneurs en Cd dans des cultures de maïs situées à proximité de parcelles expérimentales recevant des apports "massifs" de boues (10 à 30 fois supérieurs aux maximum permis) caractérisées par une forte teneur en ce métal.



## Chapitre 3 : Les composés-traces organiques

### 3.1. Origine des composés-traces organiques dans les eaux usées et les boues résiduaires et teneurs dans les eaux usées

Les composés-traces organiques présents dans les eaux usées et les boues résiduaires urbaines peuvent avoir des origines variées (cf. tabl. 16) :

- source domestique (détergents essentiellement, mais aussi "restes" de solvants et de peinture, etc.),
- éventuellement effluents industriels ou artisanaux,

- eaux de ruissellement (qui peuvent entraîner des dépôts atmosphériques contaminés, des résidus de substances utilisées en construction et en voirie, des produits spécifiques des véhicules motorisés et des pesticides utilisés dans les jardins publics (en ville) ou privés, en voirie ou en agriculture (en milieu rural)) lorsque le réseau de collecte des eaux usées est unitaire,

- néoformation de substances par chloration (essentiellement domestique et exceptionnellement dans les stations d'épuration) ou par évolution physico-chimique ou biologique au cours des traitements (nonylphénols provenant de l'évolution des détergents par exemple),
- produits utilisés dans les filières de traitement (poly-électrolytes par exemple).

familles physico-chimiques	origines et utilisations principales	Usage domestique	Eaux pluviales urbaines	Eaux pluviales rurales	Effluents industriels-artisanaux	Stations épuration urbaines
hydrocarbures aliphatiques	source énergétique, réactifs de synthèse, naturels (pétrole)	++	++	+	++	(+)
hydrocarbures monocycliques aromatiques	solvants, réactifs de synthèse, naturels (phénols de la matière organique des sols)	+	+	+	++	0
hydrocarbures polycycliques aromatiques	sous-produits de transformation du pétrole et du charbon, insecticides	+	+	(+)	+	0
hydrocarbures aliphatiques halogénés	solvants, réactifs de synthèse (plastiques, résines, fibres) fluides caloporteurs, néoformation par chloration	++	+	(+)	++	(+)
chlorobenzènes et chlorophénols	solvants, pesticides, réactifs de synthèse, néoformation par chloration	+	+	+	++	(+)
hydrocarbures polycycliques aromatiques chlorés	fluides isolants, fluides hydrauliques, lubrifiants ou caloporteurs et plastifiants encres (PCB), sous produit de synthèse et néoformation thermique (PCDD)	(+)	+	+	++	(+)
substances chlorées pesticides	pesticides	+	+	++	++	0
autres substances pesticides	pesticides	+	+	++	++	0
esters de phtalates	plastifiant	+	+	0	++	0
nitrosamines	sous-produits industriels (caoutchouc, huiles de coupe)	0	+	0	++	0
organostanniques	stabilisants de plastiques, pesticides	+	+	+	+	0
hétérocycles	intermédiaires de synthèse	0	0	0	+	0

Suite du tableau page suivante

familles physico-chimiques	origines et utilisations principales	Usage domestique	Eaux pluviales urbaines	Eaux pluviales rurales	Effluents industriels-artisanauz	Stations épuration urbaines
détergents	détergents	++	+	(+)	++	(+)
polyélectrolytes	floculants, résines échangeuses d'ions	0	0	0	+	++
cyanures	bains d'électrolyse, traitement des minerais, pesticides, sous-produit de transformation du charbon	0	0	0	++	0

Tableau n° 16 : principales sources de composés-traces organiques dans les eaux usées

Il existe assez peu d'études portant sur les teneurs en composés-traces organiques dans les eaux usées à l'entrée et à la sortie des stations, particulièrement en

France où elles sont très ponctuelles (cf. tabl. 17). On notera que les charges sont très variables, de moins d'un µg / l à quelques mg / l, dans les eaux usées entrantes.

ND = non détectable unité : µg / l	sources bibliographiques	stations d'épuration (step)	amont	aval	rendement %
hydrocarbures aliphatiques chlorés (volatils) *	(1)	25 step rural/urbain	10	0,02	98
	(1)	12 step urbaines	3	ND	100
	(2)	25 step rural/urbain	20	ND	100
	(2)	Valenton et Achères	10	ND	100
pesticides organo-chlorés **	(1)	25 step rural/urbain	1,05	0,13	88
	(1)	12 step urbaines	0,95	0,05	95
	(2)	25 step rural/urbain	1,25	0,16	88
	(2)	Valenton et Achères	1,35	0,15	88
lindane	(3)	Nantes/Morlaix/Marseille/Toulon	[<0,02-0,2]	[<0,02-0,2]	
chlore organique adsorbable total (AOX)	(1)	25 step rural/urbain	257	9	96
	(1)	12 step urbaines	112	x	x
	(2)	25 step rural/urbain	400	<150	100
	(2)	Valenton et Achères	1030	440	58
	(4)	11 step urbaines	[50-7980]	[20-1105]	
chloroforme	(4)	11 step urbaines	[<1-47]	[<1-71]	
hydrocarbures polycycliques aromatiques chlorés (PCBs)	(1)	25 step rural/urbain	0,26	0,061	76
	(1)	12 step urbaines	0,28	0,053	81
	(2)	25 step rural/urbain	0,13	0,045	66
	(2)	Valenton et Achères	0,30	0,07	77
	(3)	Nantes/Morlaix/Marseille/Toulon	[0,05-0,44]	[0,02-0,09]	
	(4)	11 step urbaines	[<1-3]	[<1-3]	
n alcanes	(3)	Nantes/Morlaix/Marseille/Toulon	[80-450]	[4-74]	
hydrocarbures aromatiques (ég. chrysène)	(3)	Nantes/Morlaix/Marseille/Toulon	[14-121]	[4-35]	
	(4)	11 step urbaines	[<0,1-2]	[<0,1-1]	
	(4)	11 step urbaines	[<1-54]	[<1-2]	
naphtalène	(4)	11 step urbaines	[<1-54]	[<1-2]	
chlorophénols	(3)	Nantes/Morlaix/Marseille/Toulon	[0,1-0,4]	[<0,1-0,5]	
crésols	(4)	11 step urbaines	[<5-560]	[<5-10]	
dichlorométhane	(4)	11 step urbaines	[<1-977]	[<1-307]	
tétrachloroéthylène	(4)	11 step urbaines	[<0,5-7]	[<0,5-1]	
phénols	(4)	11 step urbaines	[<1-91]	[<1-5]	
benzène	(4)	11 step urbaines	[<1-4]	[<1-3]	
toluène	(4)	11 step urbaines	[<1-18]	[<1-2]	
xylène	(4)	11 step urbaines	[<1-6]	[<1-2]	
amines aromatiques	(4)	11 step urbaines	[<1-370]	[<1-150]	
détergents	(3)	Nantes/Morlaix/Marseille/Toulon	[1-26]	[0,1-17]	

Tableau n° 17 : concentrations en composés-traces organiques dans les eaux résiduaires et rendements des stations d'épuration urbaines françaises

\* : tétrachlorure de carbone, chloroforme, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène

\*\* : hexachlorocyclohexane, aldrine, dieldrine, endrine