



## Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 18364

**To cite this version** : Echab, A. and Nejmeddine, Ahmed and Hafidi, Mohamed and Kaemmerer, Michel and Guiresse, Agnès Maritchù and Revel, Jean-Claude *Evolution de la fractale échangeable des éléments métalliques traces (Pb, Cu, Zn et Cd) lors du compostage des boues de lagunage*. (1998) *Agrochimica*, Vol. 42 (n° 6). pp. 313-320. ISSN 0002-185

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

## Evolution de la fraction échangeable des éléments métalliques traces (Pb, Cu, Zn et Cd) lors du compostage des boues de lagunage

A. ECHAB\*, A. NEJMEDDINE\*, M. HAFIDI\*, M. KAEMMERER\*\*, M. GUIRESSE\*\*  
et J.C. REVEL\*\*

\* Fac. Sci. Semlalia, Dépt de Biologie, 40000 Marrakech (Maroc). \*\* ENSAT, Auzeville-Tolosane, Toulouse (France)

**INTRODUCTION.** – Les boues de stations d'épuration des eaux usées peuvent être utilisées comme moyen d'amélioration de la fertilité des sols et de la production des cultures. Cette pratique semble être une des voies de recyclage des déchets organiques (GUCKERT, 1978; CHANG *et al.*, 1983; HOODA and ALLOWAY, 1993; GARDINER *et al.*, 1995; MILLER *et al.*, 1995, BOUSSELHAJ *et al.*, 1996). Mais une telle pratique en agriculture est conditionnée par la composition de ces boues. En effet, en plus des odeurs nauséabondes, les boues peuvent contenir des micro-organismes pathogènes et des éléments toxiques, en particulier les éléments métalliques traces (CARRÉ *et al.*, 1986). Ces derniers peuvent s'accumuler dans le sol (GODIN, 1982) et, sous certaines conditions, migrer dans les horizons profonds (LEGRET *et al.*, 1988, NEJMEDDINE et YATRIBI, 1997), étant ainsi à la base d'un risque de contamination des nappes souterraines.

Le traitement de ces boues par compostage en mélange avec des déchets celluloseux permet d'obtenir un produit stable riche en substances humiques, ayant une odeur agréable, et relativement hygiénisé (NUNTAGH *et al.*, 1990; HAUG, 1993; BOUCHER *et al.*, 1998). Mais, les composés humiques néoformés peuvent exercer vis-à-vis des micro-polluants une action complexante (STEVENSON, 1976; CARIATI *et al.*, 1983) qui pourrait réduire ou augmenter leur mobilité dans le sol.

Afin de connaître cette évolution, nous avons suivi les quantités d'éléments métalliques traces (Pb, Cu, Zn et Cd) extractibles par  $\text{CaCl}_2$  au cours du compostage, en réacteur, de boue de lagunage mélangée à des composés ligno-celluloseux.

**MATERIEL ET METHODES.** – Les boues utilisées ont été prélevées dans le bassin de traitement par lagunage anaérobie des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc). Ces boues sont mélangées manuellement avec la paille

d'orge, grossièrement broyée, dans les proportions pondérales Paille/Boue 1/2 (M1: 200 g de paille et 400 g de boue) et 1/4 (M2 : 100 g de paille et 400 g de boue). Les caractéristiques des mélanges sont présentées par le tableau 1. Le pH est voisin de 6 et le rapport C/N < 30. Les mélanges préparés sont inoculés avec 10 g d'un compost mur et ajustés à une humidité de 60%. Ces mélanges sont ensuite introduits dans des réacteurs en PVC de 2,7 L (longueur 35 cm; diamètre 10 cm). L'activité microbiologique est suivie pendant 11 jours (phase de stabilisation) par mesure de la quantité de CO<sub>2</sub> dégagé et de la température. Un brassage manuel est effectué après six jours. Les composts ainsi obtenus sont ensuite conservés pendant 3 mois à température ambiante (28 °C) dans des sacs plastiques perforés (phase de maturation) et agités tous les mois.

Des prélèvements (T0 = avant compostage, T1 = fin de stabilisation et T2 = 3 mois de maturation) permettent de suivre l'évolution du produit. Le taux de dégradation de la matière organique est obtenu à partir de la mesure du taux de cendres obtenu par calcination à 550°C durant 8 heures. Le taux de décomposition est calculé à partir de la relation:

$$\text{Taux de décomposition (\%)} = [100(C_f - C_i)/(100 - C_i)C_f] \times 100$$

où C<sub>i</sub> est le pourcentage de cendres de la matière sèche du mélange initial et C<sub>f</sub> est le pourcentage de cendres de la matière sèche du produit après compostage. Le carbone organique est dosé par la méthode Anne décrite par AUBERT (1978) et l'azote total est mesuré par la méthode Kjeldahl. La fraction échangeable des éléments métalliques traces est extraite par CaCl<sub>2</sub> (0,1 M). 5 g d'échantillons ont été mis en contact avec 25 ml de CaCl<sub>2</sub> (0,1 M) et maintenus en agitation pendant 16 heures. Après filtration sur papier filtre millipore (0,45 mm), le dosage des éléments métalliques traces est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique avec comparaison dans une gamme ayant la même matrice de CaCl<sub>2</sub>. Le CaCl<sub>2</sub> a été choisi pour l'extraction de la fraction échangeable des métaux du fait qu'il donne une meilleure corrélation avec les teneurs des plantes en éléments métalliques traces comparativement au DTPA et à HCl dilué et au BaCl<sub>2</sub> (RADA, 1996; MOREL *et al.*, 1988). Trois répétitions ont été faites pour toutes les mesures.

RESULTATS ET DISCUSSIONS. – 1. *Décomposition du mélange boue-paille au cours du compostage.* – Les caractéristiques physico-chimiques des mélanges M1 et M2, au cours du compostage sont présentées par le tableau 1. La décomposition de la matière organique, qui a débuté au cours de la phase de stabilisation, se poursuit durant la maturation. Le taux de décomposition est de 28,8 (M1) et de 18,2 (M2) à la fin de stabilisation et de 46,7 (M1) et 26,8 (M2) après 3 mois de maturation (tableau 2). Cette différence s'explique par la présence d'une double dose de boues dans le mélange M2 et dont la structure est moins favora-

TABLEAU 1. – *Caractéristiques physico-chimiques des mélanges Paille/Boue utilisés.*

Caractéristiques	mélange M1	mélange M2
pH	5,8	5,9
C. Org (%)	28,7	19,5
N <sub>TK</sub> (%)	1,07	1,13
C/N	26,8	17,3
Taux de cendres (%)	50,5	61
Métal Total (mg/kg)		
Pb	62,4	71,7
Cu	206,3	247,7
Zn	1517	1915
Cd	3,25	3,3
Métal échangeable (mg/kg)		
Pb	3,4	2,7
Cu	5,3	4,3
Zn	90,9	78,3
Cd	0,4	0,4

ble pour une bonne aération. La légère augmentation du pH en fin de stabilisation est due au processus d'ammonification (HAUG, 1993) alors que la baisse du pH pendant la maturation peut s'expliquer par les phénomènes de nitrification et d'humification ou de remobilisation de l'ammoniac par les micro-organismes (FERNANDES *et al.*, 1988). Dans nos conditions expérimentales, les composts obtenus sont caractérisés par un rapport C/N de 9,1 (M1) et 8,8 (M2) et une teneur en substances humiques qui se manifeste par une coloration marron foncée, progressive, des échantillons de composts (HAUG, 1993).

2. *Evolution de la fraction de éléments métalliques traces extractible par CaCl<sub>2</sub> (Fig.1).* Les concentrations des fractions échangeables de Pb et Cu dans la matière sèche des produits diminuent au cours des différentes phases de compostage et atteignent 1,4 et 1,3 mg kg<sup>-1</sup> pour le Pb et 1,8 et 1,2 mg kg<sup>-1</sup> pour le Cu, respectivement pour les mélanges M1 et M2, après 3 mois de maturation. Cette diminution, exprimée en pourcentage de la

TABEAU 1. – *Caractéristiques physico-chimiques des mélanges Paille/Boue utilisés.*

Caractéristiques	mélange M1	mélange M2
pH	5,8	5,9
C. Org (%)	28,7	19,5
N <sub>TK</sub> (%)	1,07	1,13
C/N	26,8	17,3
Taux de cendres (%)	50,5	61
Métal Total (mg/kg)		
Pb	62,4	71,7
Cu	206,3	247,7
Zn	1517	1915
Cd	3,25	3,3
Métal échangeable (mg/kg)		
Pb	3,4	2,7
Cu	5,3	4,3
Zn	90,9	78,3
Cd	0,4	0,4

ble pour une bonne aération. La légère augmentation du pH en fin de stabilisation est due au processus d'ammonification (HAUG, 1993) alors que la baisse du pH pendant la maturation peut s'expliquer par les phénomènes de nitrification et d'humification ou de remobilisation de l'ammoniac par les micro-organismes (FERNANDES *et al.*, 1988). Dans nos conditions expérimentales, les composts obtenus sont caractérisés par un rapport C/N de 9,1 (M1) et 8,8 (M2) et une teneur en substances humiques qui se manifeste par une coloration marron foncée, progressive, des échantillons de composts (HAUG, 1993).

2. *Evolution de la fraction de éléments métalliques traces extractible par CaCl<sub>2</sub> (Fig.1).* Les concentrations des fractions échangeables de Pb et Cu dans la matière sèche des produits diminuent au cours des différentes phases de compostage et atteignent 1,4 et 1,3 mg kg<sup>-1</sup> pour le Pb et 1,8 et 1,2 mg kg<sup>-1</sup> pour le Cu, respectivement pour les mélanges M1 et M2, après 3 mois de maturation. Cette diminution, exprimée en pourcentage de la

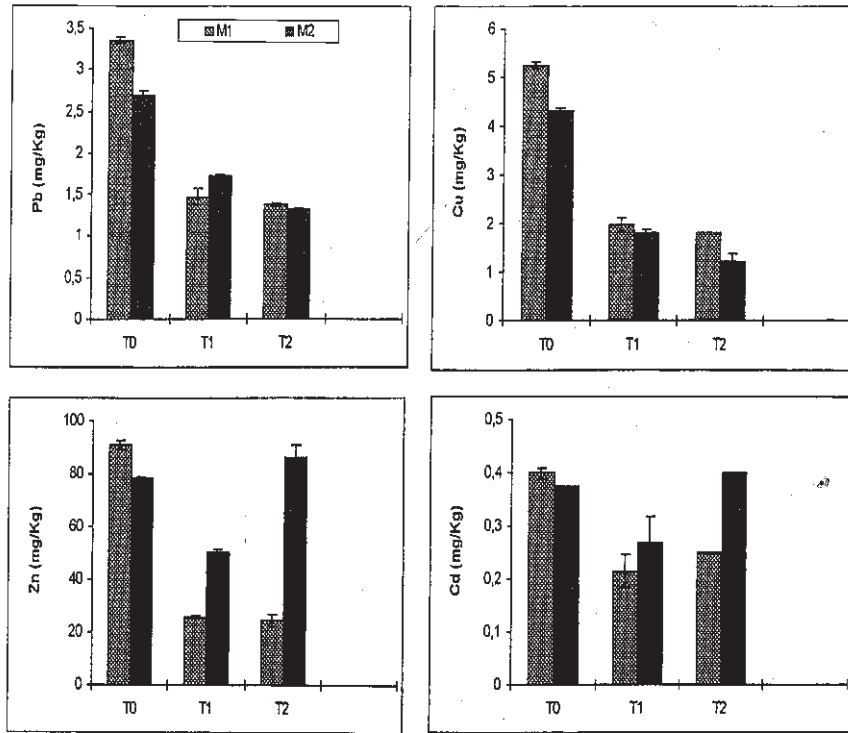


FIGURE 1. – Evolution des teneurs en métaux lourds échangeables au cours du compostage des mélanges M1 e M2  
 T0: avant compostage  
 T1: fin de stabilisation  
 T2: après 3 mois de maturation

quantité de métal échangeable initial, est de 59 et 52% pour le Pb et de 66 et 72% pour le Cu, respectivement pour les mélanges M1 et M2. Ceci est d'autant plus remarquable que, simultanément, la matière sèche des composts est dégradée, ce qui, a priori, pourrait se traduire par une augmentation des teneurs en éléments métalliques traces. Pour le Zn et le Cd échangeables, les teneurs diminuent à la fin de la phase de stabilisation et atteignent 25,6 et 50,1 mg kg<sup>-1</sup> pour Zn et 0,21 et 0,27 mg kg<sup>-1</sup> pour le Cd respectivement pour M1 et M2. Ces baisses de concentration représentent 72 et 36% du Zn et 47 et 32% du Cd initialement extractibles. Par contre, les teneurs de Zn et Cd

échangeables augmentent à nouveau, après 3 mois de maturation. La réduction des fractions échangeables de Pb, Cu, Zn et Cd pourrait s'expliquer par l'action combinée de plusieurs processus:

- Les substances humiques (SH) formées au cours du compostage peuvent retenir les éléments métalliques traces échangeables par formation de complexes SH-métal dont la stabilité dépend du pH et de la nature de métal (CAO *et al.*, 1995; REVEL *et al.*, 1998). Ces liaisons font intervenir les différents groupements fonctionnels des substances humiques tels que les groupes carboxyles, hydroxyles, carbonyles, ... (TAKAMATSU *et al.*, 1983 a, b; LEGRET *et al.*, 1988). ARNFALK *et al.* (1996) et CHLOPECKA *et al.* (1996) ont montré que les argiles et les matières organiques sont capables de piéger les éléments métalliques traces par adsorption et complexation.

- La précipitation des éléments métalliques traces, favorisée par l'élévation du pH (EULAILA *et al.*, 1993; SZYMURA *et al.*, 1993) qui a lieu au cours du compostage, peut contribuer, en partie, à la diminution des concentrations en éléments métalliques traces échangeables.

- L'incorporation de ces métaux échangeables dans les micro-organismes pourrait aussi immobiliser provisoirement ces métaux (CHANDER and BROOKES, 1993).

La légère augmentation des concentrations en Zn et Cd échangeables au cours de la phase de maturation, en particulier pour le mélange M2, peut s'expliquer par les conditions de fermentation (le taux de décomposition n'atteint que 26,8% pour M2 contre 46,7% pour M1, après trois de maturation), par une faible production de substances humiques et par un début de la minéra-

TABLEAU 2. - Variation du pH, du rapport C/N et du taux de dégradation de la matière organique en fonction du temps.

	avant compostage		fin de stabilisation		3 mois de maturation	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
pH	5,8	5,9	6,3	6,2	6,0	5,7
C/N	26,8	17,3	15,9	11,6	9,1	8,8
% décomp.	/	/	28,8	18,2	46,7	26,8

lisation de ces substances humiques. En plus, la légère baisse de pH, à la fin de la phase de maturation, pourrait contribuer à la dissociation des complexes formés avec les éléments métalliques traces. En effet, les complexes acides humiques-métaux formés avec le Pb et Cu sont plus stables que ceux formés avec Zn et Cd (TAKAMATSU *et al.*, 1983 a, b, SCHNITZER and KERNDORFF, 1981). Ces mêmes auteurs ont publié le classement de l'affinité des éléments métalliques traces et des substances humiques dans l'ordre décroissant suivant pour les acides humiques (TAKAMATSU *et al.*, 1983 a, b):

$Cu > Hg > Pb > Ni > Zn > Cd = Co > Mn.$

Pour les acides fulviques (SCHNITZER and KERNDORFF, 1981):

$Fe = Cr = Al > Pb = Cu > Hg > Zn = Ni = Co = Cd = Mn.$

Pour leur part, CAO *et al.* (1995) ont montré que les ions Pb (II) et Cu (II) ont de grandes affinités pour les ligands forts tels que l'oxygène et l'azote, qui représentent 36% de la molécule humique (CAO *et al.*, 1995). Par contre, le Cd (II) a tendance à se fixer sur des ligands faibles tels que le soufre et les substances humiques n'en contiennent que 1,8%. Ceci pourrait expliquer la grande affinité entre les substances humiques et les métaux échangeables Pb et Cu par comparaison au Cd.

CONCLUSION. – La diminution des fractions extractibles par  $CaCl_2$  (0,1 M) de Pb, Cu, Zn et Cd confirme la pertinence du traitement des boues par compostage avant l'épandage agricole. En effet, malgré la perte en matière sèche qui se produit lors de la dégradation des matières carbonées au cours du compostage, et qui induit une augmentation des teneurs totales en éléments métalliques traces, les fractions échangeables, elles, diminuent de plus de 50% pour le Pb et le Cu, et ceci quelque soit les proportions de mélanges entre composés ligno-cellulosiques et boue. Les composés humiques (SH), produits pendant le compostage, sont probablement responsables de la diminution de la disponibilité des éléments métalliques. Le Zn et le Cd ont des comportements identiques lorsque 400 g de boue sont mélangées à 200 g de composés ligno-cellulosiques. Par contre, si la



proportion de boue est augmentée dans les mélanges, le compostage est moins efficace et l'effet sur l'immobilisation du Zn et du Cd s'atténue. De plus, les complexes SH-Zn et SH-Cd semblent plus sensibles à une modification du pH que les complexes SH-Pb et SH-Cu.

#### BIBLIOGRAPHIE

- ARNFALK P., WASAY A.S. and TOKUNAGA S.: A comparative study of Cd, Cr(III), Cr(VI), Hg and Pb uptake by mineral and soil materials. *W.A.S.P.*, 87, 131 (1996).
- AUBERT G.: Méthodes d'analyses des sols. G.R.D.P., Marseille, 191 p. (1978).
- BOUCHER V., REVEL J.C., GUIRESSE M., KAEMMERER M. and BAILLY J.R.: Reducing ammonia losses by adding FeCl<sub>3</sub> during composting of sewage sludge. *W.A.S.P.* (sous presse).
- BOUSSELHAJ K., OUAZZANI N., HAFIDI M., MOREL J.L. and REVEL J.C.: Composting effect on agronomic value of two sewage sludges. *Int. Symp. on Env. Impact and Risk Assessment*, Mohammedia, october, 9-11<sup>th</sup> (1996).
- CAO Y., CONKLIN M. and BETTERTON E.: Competitive complexation of trace metals with dissolved humic acid. *Environ. Health Perspect*, 103, 297 (1995).
- CARIATI F., ERRE L., MICERA G., PANZANELLI A., CIANI G. and SIRONI A.: Interaction of metal ions with humic-like models. Part I. Synthesis, Spectroscopic and Structural Properties of Diaquabis-(2,6-dihydroxybenzoato) copper (II) and HexaaquaM(II) Bis(2,6-dihydroxybenzoate) dihydrate (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn). *Inorg. Chim. Acta*, 80, 57 (1983).
- CARRE BARON D., LEGEAS M. et MAURIN J.: Charges en métaux lourds, bactéries et virus, présentes dans les boues d'une station d'épuration par lagunage naturel. *Environ. Technol. Letters*, 7, 119 (1986).
- CHANDER K. and BROOKS P.C.: Residual effects of Zinc, copper and Nickel in sewage sludge on microbial biomass in a Sandy Loam. *Soil Biol. Biochem.* 25, 1231 (1993).
- CHANG A.C., PAGE A.L. and WARNEKE J.E.: Soil conditioning effects of municipal sludge compost. *J. Environ. Engin. (NY)*, 109, 574 (1983).
- CHLOPECKA A., BACON J.R., WILSON M.J. and KAY J.: Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Environ. Qual.*, 25, 69 (1996).
- EULAILA DE MESQUITA M., VIEIRA E SILVA J.M., SEQUEIRA E.M. and DOMINGUES H.: Copper and zinc sorption and interaction on a schistic soil and two sewage sludge. *Environ. Poll.*, ICEP 2, 291 (1993).
- FERNANDES F., VIEL M., SAYAG D. and ANDRE L.: Microbial Breakdown of Fats through In-Vessel Co-Composting of Agricultural and Urban Wastes. *Biol. Wastes*, 26, 33 (1988).
- GARDINER D.T., MILLER R.W., BADAMCHIAN B., AZZARI A.S. and SISSON D.R.: Effects of repeated sewage sludge applications on plant accumulation of heavy metals. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 55, 1 (1995).
- GODIN P.: Sources de contamination et enjeux. Séminaire «Eléments traces et pollution des sols». 4-5 Mai 1982, Paris, 3-12 (1982).
- Guckert A.: Valorisation des boues résiduaires par les plantes de grandes cultures. Cycle de formation permanente: *Valorisation des boues résiduaires des stations d'épuration urbaines et industrielles*, 18-20 Avril, ENSAIA Nancy, DPIC, 227 p. (1978).
- HAFIDI M., CHECKOURI I., KAEMMERER M., REVEL J.C., BAILLY J.R.: Effect of humic substances on phosphorus absorption in italian ray-Grass. *Agrochimica*, 41, 43 (1997).
- HAUG R.T.: The Practical handbook of Compost Engineering. *Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, EU*, 717 p. (1993).
- HOODA P.S. ALLOWAY B.J.: Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *J. Soil Sci.*, 44, 97 (1993).
- LEGRET M., DIVET L., JUSTE C.: Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et en Ni. *Water Research*, 22, 953 (1988).
- MILLER R.W., AL-KHAZRAH M.L., SISSON D.R., GARDINER D.T.: Alfalfa growth and absorption of cadmium and zinc from soils amended with sewage sludge. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 53, 179 (1995).
- MOREL J.L., PIERRAT J.C., GUCKERT A.: Effet et arrière effet de l'épandage des boues urbaines condi-

- tionnées à la chaux et aux chlorures ferriques sur la teneur en métaux lourds d'un maïs. *Agronomie*, 8, 107 (1988).
- NEIMEDDINE A., YATRIBI A.: Dégradation de la qualité des eaux souterraines par les rejets industriels dans la région de Marrakech (Maroc). *CILEF 5*, Namur (Belgique), 6-11 Juillet (1997).
- NUNTAGIJ A., KAEMMERER M., BAILLY J.R., ANDRE L.: Composés phénoliques et fixation non symbiotique d'azote au cours de la biodégradation de composés ligno-cellulosiques. *Agrochimica*, 34, 312 (1990).
- RADA A.: Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc): contribution du fond géochimique et des apports anthropogéniques dans le transfert du cadmium dans un système soi - plante. Thèse de Doctorat d'Etat. Univ. Cadi Ayyad, 153 p. (1996).
- REVEL J.C., KAEMMERER M., GUIRESSE M., KOETZ P., FACAL P., REY F.: Conductimetric behaviour of Humic Acids with Cu(II) Ions. *Analysis* (1998, à paraître).
- SCHNITZER M., KERNDORFF H.: Reactions of fulvic acid with metal ions. *W.A.S.P.*, 15, 97 (1981)
- STEVENSON F.J.: Stability constants of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 665 (1976).
- SZYMURA I., LUBRANO L., CAPURRO M., PETRUZZELLI G.: Zinc adsorption-desorption process in natural and contaminated soils. *Agrochimica*, 37, 219 (1993).
- TAKAMATSU T., KUSAKABE R., YOSHIDA T.: New-paper chromatographic method for estimating metal - humic acid interactions, *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., Jpn.*, 33, 249 (1983a).
- TAKAMATSU T., KUSAKABE R., YOSHIDA T.: Analysis of metal - humic acid interaction by paper chromatographic using humic acid - impregnated filter paper, *Soil Sci.*, 136, 371 (1983b).
- VIEL M., SAYAG D., PEYRE A., ANDRE L.: Optimization of In-Vessel Co-Coposting through Heat Recovery. *Biol. Wastes*, 20, 167 (1987).

RESUME. – Dans le présent travail, l'effet du compostage de boues de lagunage anaérobie avec de la paille sur l'évolution de la fraction échangeable des éléments métalliques traces (Pb, Cu, Zn et Cd) a été étudié. Les résultats montrent que cet effet est variable en fonction de la phase de compostage et du métal en question. Ainsi, à la fin de la phase de stabilisation, il y a une diminution du taux de la fraction échangeable des quatre métaux étudiés. Puis durant la phase de maturation, les quantités de la fraction échangeable de Pb et de Cu continuent à baisser, alors que celles de Zn et de Cd augmentent.

SUMMARY. – In the present work, composting effect of anaerobic lagoon sludge with wheat straw on the evolution of heavy metal (Pb, Cu, Zn, and Cd) exchangeable fraction has been studied. Results show that this effect varied with the composting phase and the metal in question. Thus, at the end of stabilisation phase, there is a decrease of the exchangeable fraction rate of the four studied metals. During the maturation phase, the quantities of exchangeable Pb and Cu continue to decrease while those of Zn and Cd increase.