

# Influence des procédés de traitement sur le devenir du zinc contenu dans les PRO

Maureen Le Bars<sup>1,2</sup>, Clément Levard<sup>2</sup>, Samuel Legros<sup>3</sup>, Emmanuel Doelsch<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIRAD – Recyclage et risque – Montpellier, France

<sup>2</sup> CNRS – CEREGE – Aix en Provence, France

<sup>3</sup> CIRAD – Recyclage et risque - Dakar, Sénégal

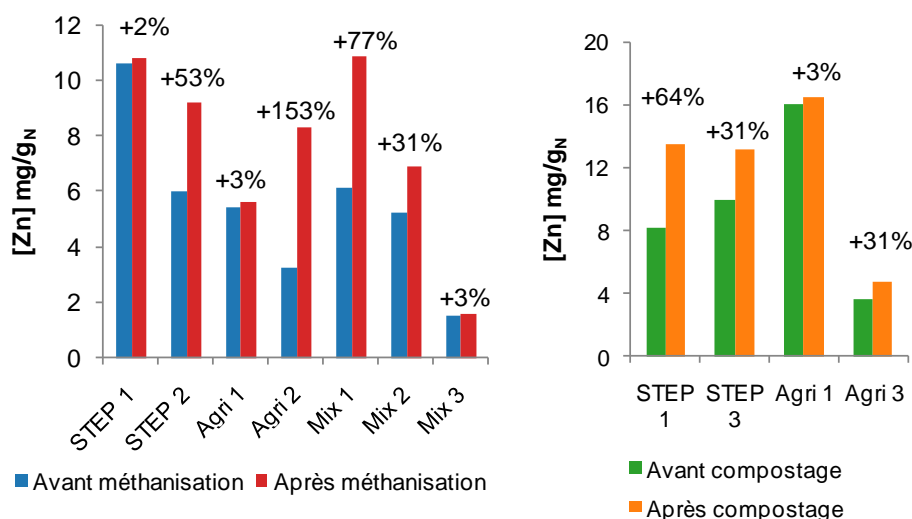
Le zinc (Zn) est l'élément trace métallique (ETM) le plus apporté sur les sols agricoles français. Une étude a quantifié l'apport de Zn sur le sol français à 15 000 tonnes par an et 78% de cet apport est expliqué par la pratique de recyclage agricole<sup>1</sup>. Le Zn est un oligo-élément, c'est-à-dire qu'il est nécessaire à la croissance des plantes et des micro-organismes du sol mais peut également devenir toxique dans certaines conditions<sup>2</sup>. Les réglementations concernant l'épandage ou la normalisation des PRO considèrent uniquement la concentration en Zn afin de limiter le risque lié à la contamination des sols lors de l'épandage. Cependant, la concentration en Zn n'est pas suffisante pour évaluer son impact sur la qualité des sols. En effet, il est important de considérer la spéciation, c'est-à-dire la forme chimique, du Zn pour évaluer sa biodisponibilité dans le sol qui conditionne son risque de toxicité envers les organismes vivants du sol<sup>3</sup>. Le Zn sous forme d'ion libre, Zn<sup>2+</sup>, est la forme biodisponible mais le Zn peut également être associé aux molécules organiques du sol, aux argiles, aux phosphates, au soufre... Le traitement des PRO avant leur épandage peut modifier la spéciation du Zn. Dans le cadre du projet de recherche ANR Digestate, nous avons étudié l'effet du compostage et de la méthanisation sur la concentration et la spéciation en Zn dans les PRO.

## 1) Concentration en Zn

Premièrement, dans les PRO bruts non traités, nous observons que les PRO contenant des boues de STEP et/ou du lisier de porc ont les concentrations en Zn plus élevées (voir tableau 1). La concentration en Zn par rapport à la quantité d'azote dans les PRO est augmentée après méthanisation ou compostage (voir figure 1). Cette tendance est expliquée par les pertes d'azote sous forme d'ammoniac lors de ces deux traitements tandis que la quantité de Zn est constante. Cela signifie que pour une même quantité d'azote apportée, la quantité de Zn apportée au sol sera plus élevée si le PRO est traité par méthanisation ou compostage.

**Tableau 1: Description des PRO traités par méthanisation et/ou compostage étudiés dans le projet Digestate (Abréviations : IAA = Industries Agro-Alimentaires ; CIVE = Cultures Intermédiaires à Vocation Energétique ; MS : matière sèche)**

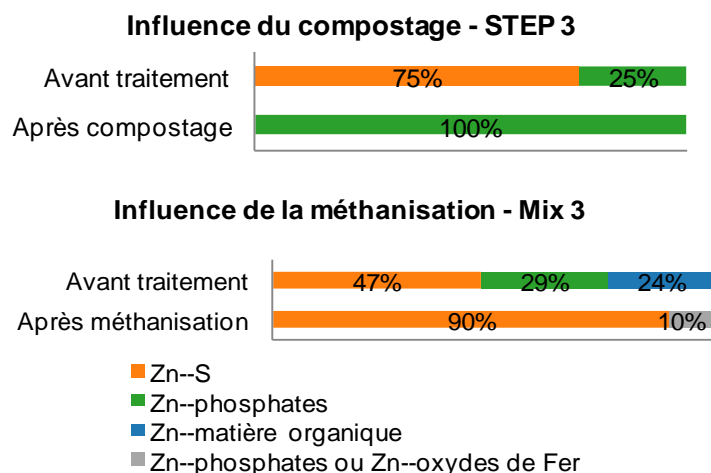
Site	Description PRO	[Zn] mg/kg MS
STEP (1, 2 et 3)	Boues d'épuration	475 à 701
Agri 1	Lisier porcin + co-substrats variés	398
Agri 2	Fumier bovin + co-substrats variés	70
Agri 3	Fumier bovin	83
Mix 1	Effluent d'élevage (bovin, porcin, équin, ovins) + Boues d'épuration + sous-produits IAA + CIVE	325
Mix 2	Lisier porcin + sous-produits IAA + fientes de volailles	533
Mix 3	Biodéchets (collectivité, restauration, grande surface), Lisier bovin, sous-produits IAA et viticulture	64



**Figure 1: Influence des traitements sur la concentration en Zn en mg par g d'azote (mg/gN)**

## 2) Spéciation du Zn

Nous avons déterminé la spéciation de Zn dans les PRO avant traitement puis après méthanisation ou compostage par la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X. Dans les deux cas, le traitement change radicalement la spéciation du Zn dans le déchet. En outre, la spéciation après traitement est différente selon le type de traitement (voir figure 2). Le compostage induit la transformation du Zn initialement présent sous forme de sulfure de Zn (ZnS) dans la boue initiale qui devient exclusivement présent sous la forme de phosphate de Zn (Zn-phosphate). En revanche, la méthanisation augmente la proportion de Zn présent sous forme ZnS par rapport au PRO brut. Ces différences de spéciation peuvent entraîner des différences de disponibilité dans le sol après épandage des PRO<sup>5</sup> et cela fait partie de nos prochains objectifs de travail.



**Figure 2: Influence du traitement sur la forme chimique du Zn**

Dans une autre étude, nous avons déterminé le devenir du Zn apporté par un épandage régulier de lisier de porc contenant du Zn sous forme ZnS sur un sol argileux du Brésil. La totalité du Zn apporté par le lisier de porc est accumulé dans les 30 premiers centimètres de profondeur du sol. Le Zn est associé aux molécules organiques du sol (41%), aux argiles (38%) et aux oxydes de fer (23%)<sup>4</sup>. Ces résultats montrent que la forme ZnS que l'on trouve dans les PRO et les digestats est instable dans le temps. Le Zn issu des ZnS est peu mobile dans un sol argileux après épandage du lisier de porc. Cependant, il pourrait être mobilisé en fonction des conditions physico-chimiques du sol (exemple : changement de pH qui a une influence sur l'affinité entre le Zn et les autres molécules associées) et de la transformation de la matière organique (utilisation comme source d'énergie par les micro-organismes du sol)<sup>5</sup>.

Après le Zn, l'ETM le plus apporté par le recyclage agricole est le cuivre (Cu)<sup>1</sup>. La méthanisation augmente également la proportion de Cu associé aux sulfures. Cependant, la deuxième forme majoritaire est la forme associée à la matière organique contrairement à ce que l'on observe pour le Zn<sup>6</sup>. Ainsi, les résultats obtenus pour le Zn ne sont pas extrapolables aux autres ETM en raison des affinités différentes des différents ETM pour les molécules présentes dans les PRO et dans le sol.

**Mots clefs :** Compostage, Méthanisation, Devenir du zinc

### Références

- [1] Belon, E., Boisson, M., Deportes, I. Z., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, A. O., ... &Guellier, C. R. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 439, 87-95.
- [2] Chaudri, A. M., Allain, C. M., Barbosa-Jefferson, V. L., Nicholson, F. A., Chambers, B. J., & McGrath, S. P. (2000). A study of the impacts of Zn and Cu on two rhizobial species in soils of a long-term field experiment. *Plant and soil*, 221(2), 167-179.
- [3] Nolan, A. L., Lombi, E., & McLaughlin, M. J. (2003). Metal bioaccumulation and toxicity in soils—why bother with speciation?. *Australian Journal of Chemistry*, 56(3), 77-91.
- [4] Formentini, T. A., Legros, S., Fernandes, C. V. S., Pinheiro, A., Le Bars, M., Levard, C., ... &Doelsch, E. (2017). Radical change of Zn speciation in pig slurry amended soil: Key role of nano-sized sulfide particles. *Environmental pollution*, 222, 495-503.
- [5] Tella, M., Bravin, M. N., Thuriès, L., Cazeveille, P., Chevassus-Rosset, C., Collin, B., ... & Doelsch, E. (2016). Increased zinc and copper availability in organic waste amended soil potentially involving distinct release mechanisms. *Environmental Pollution*, 212, 299-306.
- [6] Legros, S., Levard, C., Marcato-Romain, C. E., Guiresse, M., & Doelsch, E. (2017). Anaerobic digestion alters copper and zinc speciation. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10326-10334.