

Étude sur les teneurs, la distribution et la mobilité du cuivre et du zinc dans un sol fertilisé à long terme avec des lisiers de porcs

*M. Giroux¹, R. Chassé², L. Deschênes³ et D. Côté¹

Résumé, M. Giroux¹, R. Chassé², L. Deschênes³ et D. Côté¹. **Étude sur les teneurs, la distribution et la mobilité du cuivre et du zinc dans un sol fertilisé à long terme avec des lisiers de porcs.** *Agrosol*. 16 (1) : 23-32. Une étude a été réalisée pour préciser le niveau d'accumulation et la distribution du cuivre et du zinc dans les différentes fractions d'un sol fertilisé pendant 25 ans avec des lisiers de porcs (LP). Une procédure de fractionnement a permis de mesurer la répartition du cuivre et du zinc dans différentes composantes du sol. Les métaux de la fraction organique ont été extraits au pyrophosphate de potassium, ceux de la fraction oxyde par l'oxalate acide d'ammonium, ceux de la fraction échangeable (mobile) par l'acétate d'ammonium à pH 7,0 et ceux de la fraction labile par la méthode Mehlich-3. Cette procédure a été appliquée dans des parcelles ayant reçu en moyenne annuellement cinq doses de LP (0, 36, 60, 84 et 108 t/ha) sur une période de 25 ans. Les épandages de LP ont modifié substantiellement les charges et la distribution du cuivre et du zinc dans différentes fractions de la couche arable des sols (0-20 cm). Le taux d'accroissement des teneurs en cuivre et zinc des fractions échangeable, labile, organique et oxyde se fait à un rythme beaucoup plus rapide que celui mesuré pour l'accroissement de la teneur totale. Les rapports Cu-Meh/Cu total et Zn-Meh/Zn total indiquent que la proportion de la fraction labile s'est accrue fortement avec les apports de LP. Ces résultats sont reliés à l'augmentation de la saturation de ces métaux dans les sols. La fraction mobile s'est accrue de façon significative avec les doses de lisier mais elle est demeurée relativement faible.

Mots clés : Cuivre, zinc, fractionnement du cuivre, fractionnement du zinc, lisier de porcs.

Abstract, M. Giroux¹, R. Chassé², L. Deschênes³ and D. Côté¹. **Study on Cu and Zn amounts, distribution and mobility in a soil receiving liquid swine manure for a long term period.** *Agrosol*. 16 (1) : 23-32. A study was carried out to measure the Cu and Zn amounts and distribution in different soil fractions as influenced by 25 years of application of liquid swine manure (LSM). A fractionation procedure was used to determine discrete pools of Cu and Zn in soils. Organic fraction of Cu and Zn was extracted by potassium pyrophosphate, oxide fraction by acid-ammonium oxalate, exchangeable fraction (mobile) by ammonium acetate at pH 7,0 and labile fraction by Mehlich-3 extraction. This procedure was applied in plots receiving annually five rates of LSM (0, 36, 60, 84 and 108 t/ha) during a 25 years period. LSM affect amounts and distribution of Cu and Zn in the 0-20 cm layer. The rates of accumulation in the exchangeable, labile, organic and oxide fractions are faster than those measured for the total amounts in soils. The Meh-Cu/total-Cu and the Meh-Zn/total-Zn ratio indicated that the proportion of labile forms is increased strongly by LSM. These results are related to the increase of the saturation of these metals in the soils. The mobile fraction was significantly increased by rates of LSM but remain relatively low.

Key words: Copper, zinc, Cu fractionation, Zn fractionation, liquid swine manure.

Introduction

Chaque année, d'importantes quantités d'engrais et d'amendements minéraux

ou organiques sont appliquées sur les sols afin d'accroître leur productivité. Au Québec, on estime ces quantités à près de 31 millions de tonnes pour les engrais

de ferme et à près d'un million de tonnes pour les matières résiduelles fertilisantes (MRF) (Charbonneau et al. 2000). Certains engrais de ferme et certaines

1. Institut de recherche et de développement en agroenvironnement inc. (IRDA), 2700, rue Einstein, Sainte-Foy (Québec) G1P 3W8, Canada

*Auteur pour la correspondance : téléphone (418) 644-6838, télécopieur : (418) 644-6855, Courriel : marcel.giroux@irda.qc.ca

2. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), 2700, rue Einstein, Sainte-Foy (Québec), G1P 3W8, Canada

3. École polytechnique de Montréal, Département de génie chimique, C. P. 6079, succursale Centre-Ville, Montréal (Québec), H3C 3A7, Canada

MRF contiennent des teneurs relativement importantes d'éléments traces métalliques (ÉTM). C'est le cas notamment des lisiers de porcs, des fumiers de volailles et des boues d'épuration municipales qui montrent souvent des teneurs élevées de cuivre et de zinc. Les applications répétées sur une même parcelle peuvent potentiellement modifier les charges et la distribution de ces métaux dans les différentes fractions des sols, affecter à long terme les caractéristiques physico-chimiques des sols récepteurs et perturber les équilibres sol-solution. La biodisponibilité des ÉTM pour les organismes du sol et pour les plantes est affectée par des processus physico-chimiques qui contrôlent l'adsorption-désorption. Pour le cuivre, les isothermes de Langmuir ou de Freundlich décrivent bien les équilibres sol-solution (Yu et al. 2002). Ces auteurs ont démontré que la capacité de fixation du cuivre varie d'un sol à l'autre. Elle est affectée par le niveau de matière organique des sols, par la fraction des oxydes libres de Al, Fe, et Mn et par la teneur en argile des sols. Lorsque les sites de fixation deviennent saturés par ce métal, on observe un accroissement de la fraction mobile et une mise en disponibilité pouvant conduire à la phytotoxicité.

Une accumulation d'ÉTM a été mesurée dans près de 50,000 ha selon le rapport de l'Inventaire des problèmes de dégradation des sols agricoles du Québec (Tabi et al. 1990). Cette pollution est de type diffus, c'est à dire qu'elle se produit à faible intensité sur de grandes superficies. Elle est actuellement en progression pour le cuivre et le zinc (Giroux et al. 2004 et 2005). En Bretagne, des cas de phytotoxicité au cuivre et au zinc sont rapportés dans quelques dizaines de champs agricoles dont les teneurs en cuivre + zinc EDTA dépassent 120 mg/kg (Aurousseau 2001). L'accumulation de Cu et Zn par des apports prolongés de fumiers et lisiers a été étudiée au Québec par Tran et al. (1996); leur distribution dans les différentes fractions des sols par Royer (2003). Aucun cas de phytotoxicité dans les sols agricoles n'a encore été rapporté au Québec.

Quian et al. (2003), Royer (2003) et Oliver et al. (2005) ont démontré que les apports d'engrais de ferme ou de biosolides municipaux riches en Cu et Zn affectent leur répartition dans la couche arable des sols et ces métaux s'accumulent principalement dans la fraction organique, la fraction des oxydes libres et dans la fraction labile. Après 5 à 9 ans d'application, les apports de ces matières fertilisantes ont eu peu d'effets sur la fraction échangeable, plus mobile. Ceci démontre que les sols exercent à court et moyen terme un contrôle sur la mobilité des métaux. Par contre, Han et al. (1999) ont démontré que des apports à plus long terme de fumiers de volailles ont augmenté les teneurs en cuivre et zinc des fractions modérément labiles et labiles mais également de la fraction mobile. Ils attribuent cela aux effets cumulatifs des applications qui saturent les sites de fixation et rendent ces métaux plus mobiles. La répartition de Cu et Zn dans les différentes fractions des sols permet de mesurer leur niveau d'enrichissement et de déterminer si le sol exerce un contrôle adéquat sur la mobilité des métaux. Cet effet, appelé barrière sol, permet au milieu de régulariser la disponibilité des métaux en les fixant fortement ou en les précipitant. La prise en charge de la mobilité des métaux par le sol implique un faible niveau de saturation des sites de fixation. Une saturation trop importante abaisse le niveau d'énergie de rétention des métaux et provoque un accroissement des métaux dans les fractions plus mobiles.

Pour prévenir la contamination des sols, des critères ont été établis concernant les teneurs maximales en ÉTM dans les MRF (MENV 2004). Ces critères ont permis de valoriser plusieurs MRF de façon sécuritaire au Québec. Les engrais de ferme ne sont pas soumis à ces critères de sorte que l'historique des charges des ÉTM appliqués sur les sols agricoles n'est pas connu. Des méthodes d'analyses chimiques sont requises pour faire le point sur les accumulations et la distribution des ÉTM dans les sols. La détermination par analyses chimiques des teneurs en ÉTM labiles et celles dans diverses fractions des sols sont les procédures les plus

souvent utilisées à cette fin. L'établissement du profil de spéciation des métaux permet d'établir la charge, la distribution et la mobilité des métaux dans les sols et de mesurer les changements qui ont pu survenir dans le temps. La mobilité est définie comme le passage des métaux dans des fractions de plus en plus en mesure d'équilibrer la solution du sol. Des procédures de fractionnement ont été développées pour le cuivre et le zinc par Liang et al. (1990 et 1991).

Les objectifs de cette étude sont de mesurer les accumulations de cuivre et de zinc et de déterminer leur répartition dans les différentes fractions des sols suite aux épandages de longue durée de lisier de porcs. La détermination des teneurs en cuivre et zinc, particulièrement dans les fractions échangeable, labile, organique et oxyde, va permettre d'établir le profil de spéciation d'un sol et d'en mesurer les effets sur la mobilité.

Méthodologie

Procédure de mesure de la mobilité et du fractionnement du Cu et Zn

La détermination des teneurs en Cu et Zn Mehlich-3 fournit une évaluation de leur teneur labile ou mobilisable dans les sols (Mehlich 1978, Tran et Simard 1993). L'extractif Mehlich-3 contient un agent chélatant (EDTA). Des critères d'interprétation des teneurs en Cu et Zn Mehlich-3 ont été établis par Giroux et al. (1992) et par Deschênes et al. (2004), à partir des analyses du fond pédogéochimique de plusieurs séries de sol du Québec et de leur distribution percentile. Le centile 99 % obtenu de cette dernière étude est de 9 mg Cu/kg et de 14 mg Zn Mehlich-3/kg. Ces seuils permettent d'identifier les sols montrant une accumulation marquée d'origine anthropique.

Une procédure de fractionnement est utilisée pour compléter le suivi de ces métaux dans les sols. Comme ces procédures exigent beaucoup de manipulations et de temps pour caractériser toutes les

fractions présentes dans les sols, une procédure simplifiée a permis de déterminer le cuivre et le zinc uniquement dans les fractions présentant le plus d'intérêt. Elle est adaptée de la procédure de fractionnement élaborée par Liang et al. (1990 et 1991). Trois fractions ont été retenues. Il s'agit de la fraction échangeable, la fraction organique et la fraction des oxydes libres. La fraction résiduelle et la fraction liée aux carbonates n'ont pas été considérées. Ce choix s'explique parce qu'on retrouve peu de sols calcaires au Québec, du moins dans la couche arable, et que la fraction résiduelle est une fraction immobile qui est peu affectée par les apports d'engrais de ferme (Quian 2003). La fraction échangeable est retenue car elle représente une fraction mobile, liée à une rétention de faible énergie sur le complexe d'échange. C'est principalement l'analyse de cette fraction qui permet d'établir si la barrière sol exerce un contrôle adéquat de la mobilité des métaux. La fraction organique est retenue pour sa grande sensibilité aux apports de métaux. La fraction des oxydes libres représente une fraction modérément labile impliquée dans les équilibres avec la fraction labile.

Le cuivre et le zinc échangeables ont été extraits à l'acétate d'ammonium 1,0 N à pH 7,0 (Simard 1993). D'autres méthodes peuvent aussi être utilisées pour caractériser la fraction échangeable (Karam 1990, Royer 2003). Le cuivre et le zinc présents dans les oxydes libres ont été extraits à l'oxalate acide d'ammonium (Liang et al. 1990 et 1991, Quian et al. 2003). Le cuivre et le zinc présents dans la fraction organique ont été extraits au pyrophosphate de potassium (Liang et al. 1990 et 1991, Quian et al. 2003). Ces deux dernières méthodes sont également utilisées dans les études sur la podzolisation des sols pour établir la spéciation du fer et de l'aluminium (McKeague 1977). Les teneurs de Cu et Zn totaux ont été extraites selon la procédure EPA (1996), avec de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique concentrés et bouillants ainsi que du peroxyde à 30 % pour détruire la matière organique. L'interprétation des résultats pour le cuivre et le zinc des différentes fractions a été réalisée à l'aide des critères présentés aux tableaux 1 et 2, d'après les travaux de Deschênes et al. (2004).

Protocole expérimental du suivi à long terme de l'épandage de lisier de porcs

Cette expérience a débuté en 1979. Elle portait sur l'application de lisier de porcs dans la production du maïs-ensilage et du maïs-grain sur un sol limoneux de la série Le Bras. Les parcelles en maïs ont été soumises à un travail réduit du sol avec un scarificateur (chisel). Elles ont reçu des doses moyennes de lisier de porcs de 0, 36, 60, 84 et 108 t/ha annuellement (tableau 3). Le dispositif expérimental est constitué de quatre blocs aléatoires complets avec cinq traitements comportant quatre doses croissantes de lisier et un témoin sans apport de lisier. Cette parcelle témoin de référence a été fertilisée uniquement avec une fumure minérale selon la dose requise pour les cultures. Il est très utile, lorsqu'on étudie l'accumulation des métaux dans un sol, de disposer des mêmes analyses dans un sol témoin non contaminé afin de connaître les teneurs naturelles du fond pédogéochimique. L'application de lisier s'est faite par incorporation à 10 cm de profondeur entre les rangs de maïs.

Tableau 1. Teneurs et distribution du cuivre dans 64 séries de sol du Québec extrait avec différentes méthodes d'analyse.

Méthodes	Cuivre				Centiles			
	Moy.	Ecart-t	Min.	Max.	25	50	75	99
	------(mg/kg)-----				------(mg/kg)-----			
Acétate	0,05	0,03	0,00	0,25	0,01	0,03	0,07	0,15
Mehlich-3	2,2	1,7	0,49	12,4	1,3	1,9	2,8	9,0
HCl	2,4	1,4	0,45	9,0	1,3	2,2	3,0	7,1
DTPA-TEA	1,6	1,2	0,25	7,9	0,8	1,4	2,0	5,7
Oxalate	4,8	3,6	0,72	23,8	2,5	4,3	6,3	16,5
Pyrophosphate	3,6	2,0	1,3	13,1	2,3	3,0	4,2	10,2
Total	19,2	10,8	2,2	53,5	11,1	17,3	24,7	47,9

Tableau 2. Teneurs et distribution du zinc dans 64 séries de sol du Québec extrait avec différentes méthodes d'analyse.

Méthodes	Zinc				Centiles			
	Moy.	Ecart-t	Min.	Max.	25	50	75	99
	------(mg/kg)-----				------(mg/kg)-----			
Acétate	0,07	0,04	0,00	0,25	0,01	0,04	0,09	0,18
Mehlich-3	1,8	1,1	0,8	18,0	1,3	1,6	2,1	14,0
HCl	3,3	1,8	1,1	12,6	2,2	2,9	4,0	9,7
DTPA-TEA	1,1	0,63	0,4	4,8	0,7	1,0	1,2	3,2
Oxalate	5,0	2,1	2,0	15,4	3,8	4,7	5,4	12,4
Pyrophosphate	3,7	1,4	1,1	8,0	2,8	3,5	4,1	7,6
Total	62,8	24,7	15,5	117,1	44,1	57,9	83,0	115,4

À partir de 1999, les parcelles ont été cultivées en prairies de trèfle et de fléole avec une application de lisier en surface du sol. La caractérisation du cuivre et du zinc dans les sols à l'automne 2003, après 25 ans d'apport consécutif de lisier, a été

effectuée selon la procédure d'analyse chimique décrite à la section précédente. Les échantillons de sols ont été prélevés dans les couches 0-10 cm (couche 1), 10-20 (couche 2), 20-30 (couche 3), 30-40 (couche 4) et 40-50 cm (couche 5).

Une analyse de variance a été réalisée avec le logiciel SAS selon la procédure GLM afin de mesurer les effets des doses d'application de lisier sur les teneurs de Cu et Zn des différentes fractions selon les couches de sol.

Tableau 3. Doses annuelles et cumulatives de lisier de porcs appliqués sur les parcelles selon les traitements.

Traitements	Doses annuelles moyennes (base humide)	Doses cumulatives sur 25 ans (base humide)
	----- (t/ha) -----	
1	0	0
2	36	900
3	60	1 500
4	84	2 100
5	108	2 700

Tableau 4. Teneurs en cuivre dans le sol extrait avec différentes méthodes selon les doses de lisier apportées après 25 ans et les couches de sol.

Doses de lisier	Couches de sol	Cuivre				Teneur totale
		----- (mg Cu/kg) -----				
		Acétate-NH ₄	Mehlich-3	Pyro-K	Oxalate-NH ₄	
0	1	0,068	1,15	1,73	3,17	9,4
36	1	0,118	3,06	4,08	6,44	13,3
60	1	0,151	4,11	5,78	8,46	14,7
84	1	0,172	5,18	7,02	10,11	18,4
108	1	0,220	6,22	8,01	11,85	21,0
0	2	0,067	1,02	1,72	2,77	8,0
36	2	0,096	2,54	3,30	4,91	12,0
60	2	0,100	2,54	3,87	5,74	10,4
84	2	0,124	3,69	5,23	7,58	14,0
108	2	0,170	4,30	6,01	8,80	15,6
0	3	0,080	0,88	1,54	2,40	9,3
36	3	0,073	1,45	2,20	2,98	10,0
60	3	0,091	1,02	1,85	2,70	8,1
84	3	0,077	1,19	2,22	3,01	7,2
108	3	0,109	1,63	2,69	3,72	10,8
0	4	0,115	0,85	1,53	2,66	16,7
36	4	0,117	0,95	1,85	2,88	17,7
60	4	0,103	0,91	1,54	2,15	11,8
84	4	0,087	1,05	2,03	2,70	14,1
108	4	0,139	1,11	2,49	3,18	15,6
0	5	0,129	0,86	1,56	2,79	20,7
36	5	0,150	1,26	2,29	3,70	22,4
60	5	0,119	1,09	1,81	2,93	17,2
84	5	0,142	1,25	2,01	3,51	22,8
108	5	0,147	1,22	2,25	3,72	20,1
Fdoses		8,7 *	85,1**	29,4**	42,7**	2.64 (10 %)
Fcouches		19,7 **	135,4**	152,2**	134,8**	38.1**
Fdoses * couches		4,7 **	28,9**	41,8**	15,5**	2,1

* : significatif p = 0,05
 ** : significatif à p = 0,01

Résultats

Caractéristiques des lisiers de porcs

Les lisiers de porcs appliqués provenaient soit d'une maternité, soit d'une porcherie pour l'engraissement. Il existe des différences importantes dans les teneurs en cuivre et zinc selon les types de lisier. Nous ne disposons pas des analyses de lisier sur une base annuelle mais d'après les travaux de Seydoux et al. (2004), la concentration moyenne des lisiers de maternité est de 300 mg Cu/kg et celle du zinc est de 1866 mg Zn/kg, exprimées sur base sèche. Pour les lisiers de porcs à l'engraissement, les teneurs moyennes sont respectivement de 700 mg Cu/kg et 1566 mg Zn/kg. Les charges moyennes apportées sont plus élevées pour Zn que pour Cu. Avec la dose la plus élevée, elles atteignent annuellement 1 à 3 kg Cu/ha et 4 à 7 kg Zn/ha, selon les types de lisiers et leur teneur en matière sèche.

Cuivre et zinc labiles

Pour le cuivre labile extrait avec Mehlich-3, un accroissement des teneurs dans la couche 0-10 et 10-20 cm est mesuré proportionnellement avec les doses d'application de lisier (tableau 4, figure 1). La teneur dans la couche de surface des parcelles témoins sans lisier est de 1,2 mg Cu/kg; avec la dose de 108 t/ha de lisier, la teneur s'accroît à 6,2 mg Cu/kg. Elle n'excède pas le seuil établi du centile 99 % qui est de 9,0 mg Cu/ha, bien qu'un enrichissement très significatif soit mesuré par rapport au sol témoin (tableau 1) L'effet des doses de lisier se fait également sentir dans la couche 10-20 cm de sol et, à un degré moindre, dans la couche 20-30 cm. Plus en profondeur, les teneurs en Cu-Mehlich-3

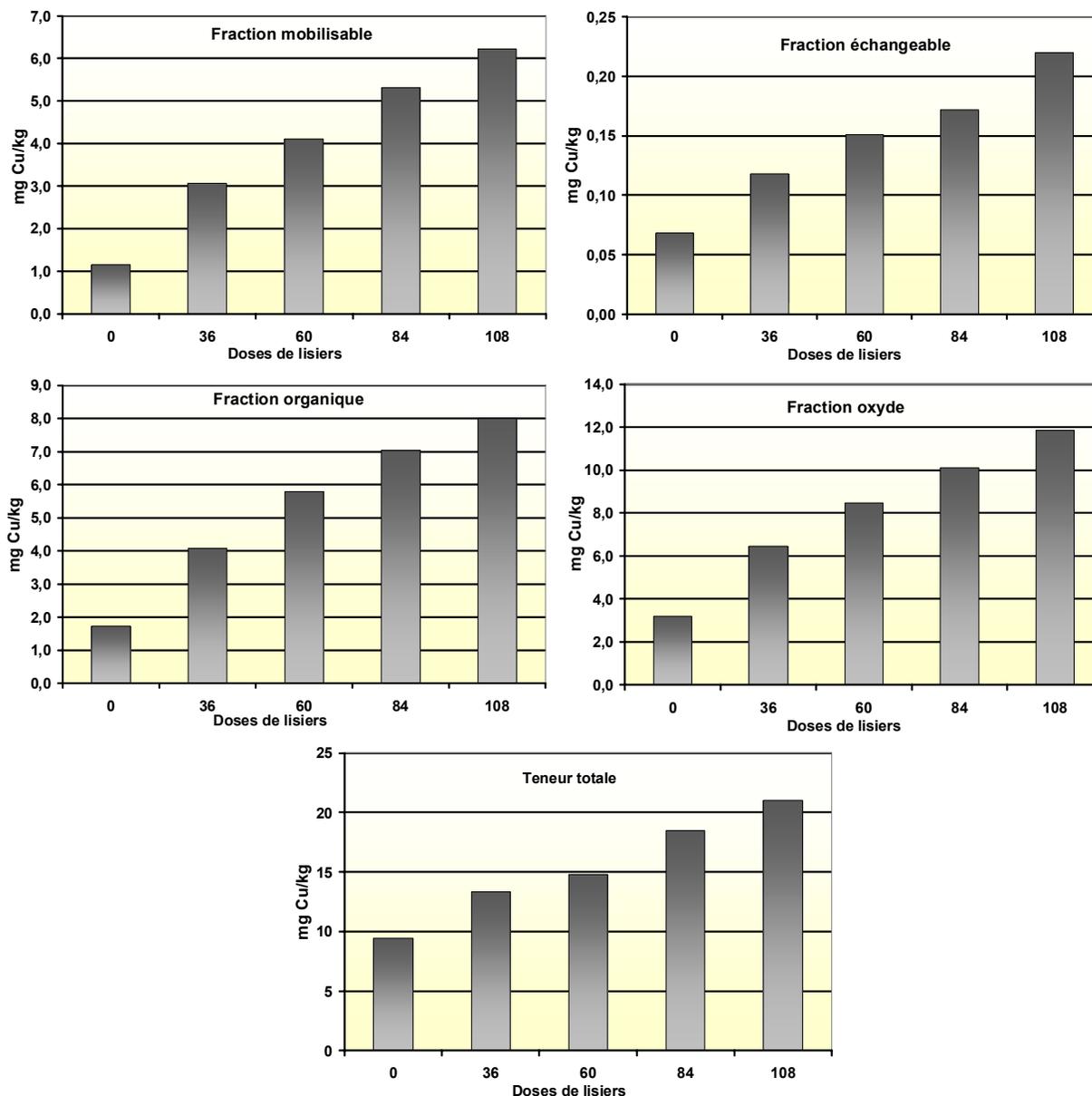


Figure 1. Teneur en cuivre dans différentes fractions de la couche de surface (0-10 cm) d'un sol selon les doses de lisier appliquées annuellement pendant 25 ans.

varient de 0,7 à 1,2 mg Cu/kg et ne sont pas affectées par les doses de lisier. Dans la couche 0-10 cm, le rapport de Cu-Mehlich-3/Cu-total s'accroît progressivement de 12,2 % dans les parcelles témoins sans lisier, à 29,6 % dans les parcelles avec 108 t/ha de lisier. Le rapport moyen mesuré dans la couche arable des sols du Québec est de 11,4 %. Les quantités et les proportions du cuivre labile dans la couche arable des sols sont donc affectées substantiellement par les

doses de lisier. Une saturation en cuivre plus élevée est mise en évidence par l'accroissement de ce rapport. Ces résultats démontrent la capacité de la méthode Mehlich-3 à révéler l'accumulation de cuivre labile par les pratiques de fertilisation.

Les teneurs en Zn-Mehlich-3 des parcelles s'accroissent proportionnellement avec la quantité de lisier appliquée dans la couche 0-10 cm (tableau 5, figure 2).

Elles excèdent le seuil établi du centile 99 de 14 mg Zn/kg avec les doses de lisier de 84 et 108 t/ha (tableau 2). Les teneurs de Zn Mehlich-3 s'accroissent progressivement de 0,8 mg Zn/kg dans la parcelle témoin, atteignant un maximum de 16,4 mg Zn/kg avec la dose de 108 t/ha. Dans la couche 10-20 cm, la teneur en zinc Mehlich-3 est 0,53 mg/kg dans la parcelle témoin sans lisier et elle s'accroît à 5,4 mg Zn/kg avec la dose de 108 t/ha. Dans la couche 20-30 cm, les

Tableau 5. Teneurs en zinc dans le sol extrait avec différentes méthodes selon les doses de lisier apportées après 25 ans et les couches de sol.

Doses de lisier	Couches de sol	Zinc (mg Zn/kg)				
		Acétate-NH ₄	Mehlich-3	Pyro-K	Oxalate-NH ₄	Teneur totale
0	1	0,088	0,82	2,00	2,36	42,2
36	1	0,431	8,45	12,18	15,80	69,0
60	1	0,697	12,61	17,15	23,16	76,6
84	1	0,808	15,86	21,01	32,48	86,1
108	1	0,897	16,40	20,64	38,25	84,1
0	2	0,079	0,52	1,66	1,60	39,0
36	2	0,128	1,35	3,40	3,34	43,0
60	2	0,156	1,95	4,45	5,01	46,3
84	2	0,265	4,47	8,03	9,66	61,0
108	2	0,317	5,44	8,82	11,57	60,6
0	3	0,060	0,45	1,58	1,49	41,1
36	3	0,077	0,70	1,91	2,14	46,3
60	3	0,068	0,54	1,87	1,87	41,3
84	3	0,087	0,72	2,42	2,38	37,4
108	3	0,100	1,03	2,54	3,19	41,8
0	4	0,056	0,44	1,27	1,52	54,0
36	4	0,057	0,42	0,99	1,23	53,5
60	4	0,041	0,40	1,24	1,37	44,3
84	4	0,050	0,53	1,79	1,91	51,5
108	4	0,051	0,41	1,17	1,46	51,5
0	5	0,075	0,51	0,95	1,49	59,3
36	5	0,078	0,66	1,08	1,83	60,6
60	5	0,062	0,44	0,77	1,36	45,6
84	5	0,088	0,62	1,16	1,67	61,6
108	5	0,082	0,60	0,94	1,63	55,0
<i>F doses</i>		63,1**	153,5**	125,1**	69,5**	6,3*
<i>F couches</i>		215,3**	191,6**	259,3**	140,1**	64,1**
<i>F doses * couches</i>		57,9**	123,9**	83,4**	46,7**	7,7**

* : significatif p = 0,05
 ** : significatif à p = 0,01

sols montrent peu d'accumulation. Au-delà de 30 cm, l'effet des apports de lisier n'est plus perceptible sur la teneur en Zn-Mehlich-3 de ce sol qui varie de 0,4 à 0,7 mg Zn/kg. Dans la couche 0-10 cm, le rapport de Zn-Mehlich-3/Zn-total est de 2,0 % dans les parcelles sans lisier et il s'accroît progressivement à 19,5 % dans les parcelles avec 108 t/ha de lisier. Le rapport moyen mesuré dans la couche arable des sols du Québec est de 2,9 %. Les apports de lisier accroissent donc de façon très significative les quantités et les proportions de zinc labile dans la couche 0-10 cm des sols. Ceci révèle un niveau accru de saturation des sites de fixation. La méthode Mehlich-3 a donc la sensibilité voulue pour mettre en

évidence des cas d'accumulation de zinc labile dans les sols suite aux pratiques de fertilisation.

Cuivre et zinc échangeables

En ce qui concerne le cuivre échangeable extrait à l'acétate d'ammonium, les doses de lisier ont eu un effet très significatif sur les teneurs dans les couches 0-10 et 10-20 cm (tableau 4). La valeur maximale de 0,25 mg Cu/kg est obtenue avec la dose de 108 t/ha dans la couche 0-10 cm. Le seuil du centile 99 % établi pour Cu-acétate est de 0,15 mg Cu/kg (tableau 1). Ce seuil est dépassé dans la couche 0-10 cm pour les doses de lisier

de 60, 84 et 108 t/ha. Dans la couche 10-20 cm, le seuil est dépassé avec la dose de 108 t/ha.

Pour le zinc échangeable extrait à l'acétate d'ammonium, la teneur dans la couche 0-10 cm s'accroît graduellement avec les doses de lisier de 0,09 à 0,90 mg Zn/kg avec la dose de 108 t/ha (tableau 5). Le facteur d'enrichissement comparativement au témoin sans lisier dans la même couche de sol est de 10. Pour sa part, la charge totale s'est accrue d'un facteur 2 dans les mêmes parcelles pendant la même période. Ceci démontre que les apports de lisier accroissent proportionnellement plus rapidement la teneur en Zn de la fraction mobile que la teneur totale dans les sols. À l'exception du témoin, toutes les doses de lisier ont provoqué un accroissement du Zn échangeable supérieur au seuil du centile 99 % établi à 0,18 mg/kg (tableau 2). La mobilité du zinc est accrue très significativement par des apports prolongés de lisier, sans doute en lien avec un accroissement de la saturation des sites de fixation du zinc. Les formes échangeables mesurées à l'acétate d'ammonium ont bien révélé cet accroissement de mobilité par rapport à celles du fond pédogéochimique de ces parcelles. Les teneurs de Zn échangeable demeurent toutefois faibles, ce qui démontre que le sol peut encore exercer un contrôle sur la mobilité du zinc.

Cuivre et zinc de la fraction organique

Les teneurs en cuivre de la fraction organique extraite au pyrophosphate dans la couche 0-10 cm des sols varient de 1,7 mg Cu/kg, dans la parcelle témoin sans lisier, à 8,0 mg Cu/kg avec la dose de 108 t/ha (tableau 4). Le seuil du centile 99 % établi pour le cuivre-pyrophosphate est de 10,2 mg/kg. Dans la couche 10-20 cm, la teneur s'accroît de 1,7 à 6,0 mg Cu/kg pour les mêmes doses. Plus en profondeur, l'effet des doses de lisier n'est plus significatif. Une partie importante du cuivre apporté se retrouve donc associée à la matière organique des sols. Le rapport Cu-pyro/Cu-total s'est accru de 18,4 %, dans la

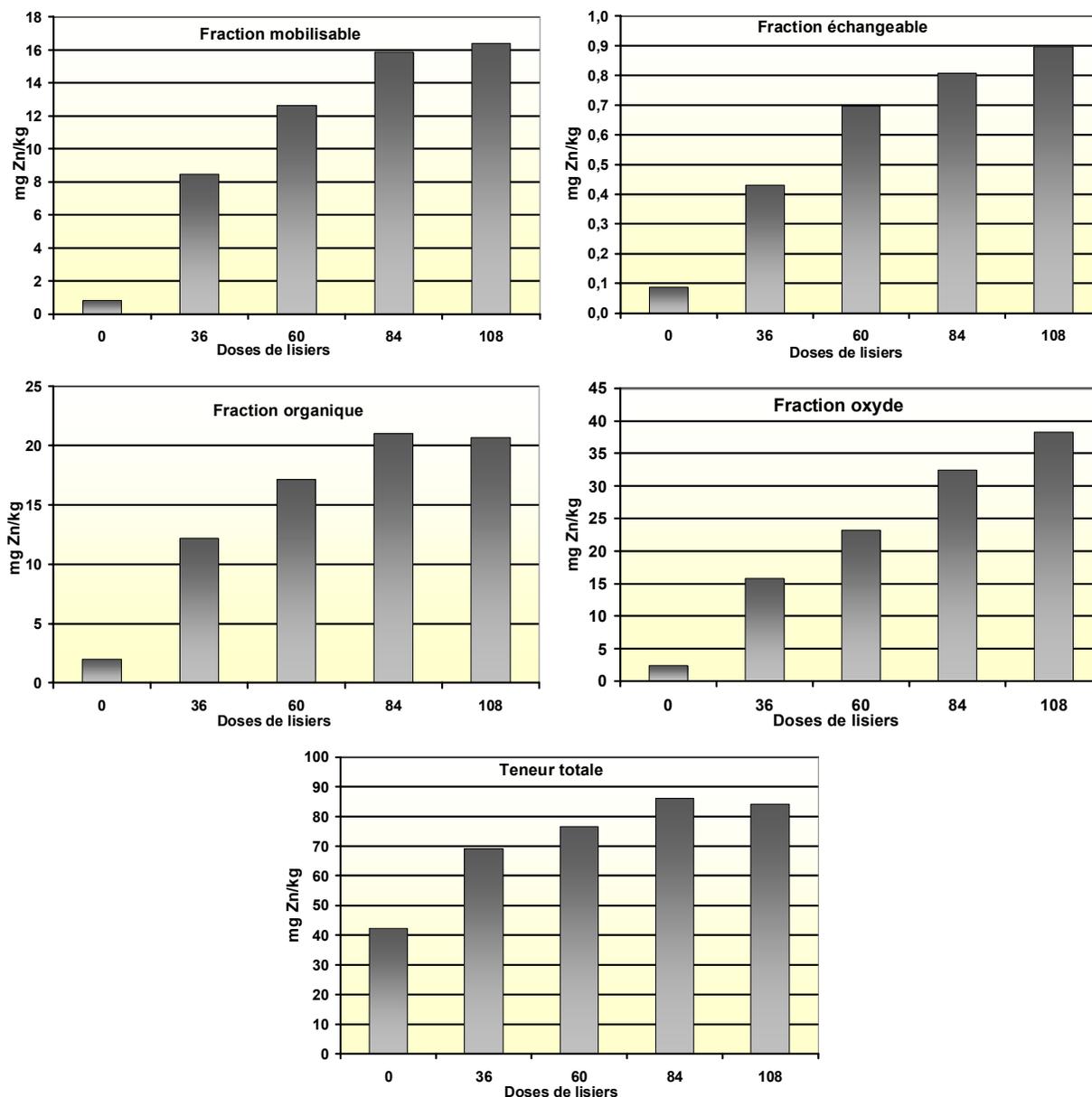


Figure 2. Teneur en zinc dans différentes fractions de la couche de surface (0-10 cm) d'un sol selon les doses de lisier appliquées annuellement pendant 25 ans.

parcelle témoin sans lisier, à 38,1 % avec une dose de 108 t/ha dans la couche 0-10 cm. Le rapport moyen mesuré dans la couche arable des sols du Québec est de 18,6 %. L'accroissement de ce rapport est révélateur d'une contamination de la matière organique des sols par le cuivre.

Pour le zinc extrait au pyrophosphate, la teneur dans la couche 0-10 cm s'accroît de 2,0 mg/kg, dans les parcelles sans lisier, à 20,6 mg/kg avec la dose de

108 t/ha de lisier (tableau 5). Le seuil du centile 99 % établi pour Zn-pyrophosphate est de 7,6 mg/kg. Dans la couche 10-20 cm, la teneur s'accroît de 1,7 mg/kg dans la parcelle témoin à 8,8 mg/kg. Plus en profondeur, les apports de lisier n'ont pas affecté les teneurs en Zn-pyro. Une part importante du zinc apporté se retrouve donc associée à la matière organique des sols. Le rapport Zn-pyro/Zn-total s'est accru de 4,8 %, dans la parcelle témoin sans lisier, à

24,5 % avec la dose de 108 t/ha de lisier. Le rapport moyen dans la couche arable des sols du Québec est de 5,8 %. L'accroissement de ce rapport est révélateur d'une contamination de la matière organique des sols par le zinc. L'extraction au pyrophosphate s'est montrée capable de révéler les accumulations de cuivre et de zinc de la fraction organique des sols suite à l'épandage des lisiers de porcs.

Cuivre et zinc de la fraction oxyde

La teneur en cuivre extrait à l'oxalate dans la couche 0-10 cm est très affectée par les doses de lisier appliquées. Elle s'accroît progressivement de 3,2 mg/kg dans les parcelles témoins sans lisier à 11,9 mg/kg avec la dose de 108 t/ha (tableau 5). Le seuil du centile 99 % établi pour Cu-oxalate est de 16,5 mg/kg. Dans la couche 10-20 cm, les teneurs s'accroissent de 2,8 mg/kg dans les parcelles témoins à 8,8 mg/kg. Plus en profondeur, l'effet des doses de lisier n'est pas significatif. Le rapport de Cu-oxalate/Cu-total s'accroît progressivement de 33,6 % dans les parcelles témoins, à 56,4 % dans les parcelles avec 108 t/ha de lisier. Le rapport moyen mesuré dans la couche arable des sols du Québec est de 25,1. La proportion du Cu-oxalate/Cu-total s'accroît substantiellement suite aux apports prolongés de lisier de porcs et ce rapport peut servir à mettre en évidence des accumulations dans la fraction oxyde.

La teneur en zinc extrait à l'oxalate dans la couche 0-10 cm est également très affectée par les doses de lisier appliquées. Elle s'accroît progressivement de 2,4 mg/kg dans les parcelles témoins sans lisier, à 38,3 mg/kg avec la dose de 108 t/ha (tableau 5). Le seuil du centile 99 % établi pour Zn-oxalate est de 12,4 mg/kg. Dans la couche 10-20 cm, les teneurs s'accroissent de 1,6 mg/kg dans les parcelles témoins à 11,6 mg/kg. Dans la couche 20-30 cm, un enrichissement est mesuré avec les doses de 90 et 120 t/ha. Plus en profondeur, l'effet des

doses de lisier n'est pas significatif. Le rapport de Zn-oxalate/Zn-total s'accroît progressivement de 5,6 %, dans les parcelles témoins, à 45,5 % dans les parcelles avec 108 t/ha de lisier. Le rapport moyen mesuré dans la couche arable des sols du Québec est de 8,0 %. La proportion du Zn-oxalate/Zn-total s'accroît substantiellement suite aux apports prolongés de lisier de porcs et ce rapport peut servir d'indice pour mettre en évidence des accumulations dans les sols.

Teneur totale des sols en cuivre et zinc

La teneur en cuivre total dans la couche 0-10 cm est très affectée par les doses de lisier appliquées. Elle s'accroît progressivement de 9,4 mg/kg, dans les parcelles témoins sans lisier, à 21,0 mg/kg avec la dose de 108 t/ha (tableau 4). Dans la couche 10-20 cm, les teneurs s'accroissent de 8,1 mg/kg dans les parcelles témoins à 15,6 mg/kg. Plus en profondeur, les apports de lisier n'ont pas affecté la teneur totale en cuivre des sols. La teneur moyenne en Cu-total mesurée dans les sols du Québec est de 19,2 mg/kg. Ce sol avait une teneur en cuivre total initialement plus faible que la moyenne des sols québécois. Les apports de lisier de 84 et 108 t/ha ont augmenté les teneurs en cuivre dans la couche de surface, près des teneurs moyennes dans les sols du Québec. Même si les teneurs en cuivre total dans les parcelles avec de fortes doses de lisier se situent près de la moyenne des sols du Québec, ces parcelles ont démontré une accumulation très substantielle dans plusieurs fractions des sols. Ce fait illus-

tre que des sols peuvent avoir une même teneur en cuivre total mais des niveaux très différents d'accumulation dans les différentes fractions de sols. L'analyse des teneurs totales ne rend pas compte des aspects de mobilité, ni du niveau de contamination des différentes fractions dans les sols.

La teneur en zinc total dans la couche 0-10 cm est très affectée par les doses de lisier appliquées. Elle s'accroît progressivement de 42,2 mg/kg, dans les parcelles témoins sans lisier, à 84,1 mg/kg avec la dose de 108 t/ha (tableau 5). Dans la couche 10-20 cm, les teneurs s'accroissent de 39,1 mg Zn/kg dans les parcelles témoins sans lisier à 60,6 mg Zn/kg. À partir de 30 cm, aucun enrichissement n'est mesuré et l'effet des doses de lisier n'est pas significatif. La teneur moyenne du zinc total mesurée dans les sols du Québec est de 62,8 mg/kg. Ce sol était initialement plus faible que la moyenne et les apports de lisier l'ont enrichi au-delà de la teneur moyenne. Le Zn-total dans ce sol est en relation avec les quantités de lisier appliquées.

Discussion

La procédure de fractionnement utilisée s'est montrée très sensible pour détecter les effets des apports de lisier sur les teneurs et la répartition du cuivre et du zinc dans les sols. Ces métaux s'accumulent dans la couche arable. Les applications de lisier ont eu un effet marqué après 25 ans sur les teneurs, la distribution et la mobilité de ces métaux (tableaux 6 et 7). Les accumulations mesurées dans la fraction organique, dans la fraction des oxydes libres et dans la fraction labile montrent que les fortes doses de lisier ont modifié la proportion relative des métaux dans les différentes fractions (figure 3). Contrairement aux essais de courte et de moyenne durée, où les apports de cuivre et zinc ont eu peu d'effet sur la fraction mobile (Quian et al. 2003, Royer 2003), cette étude rejoint les conclusions de Han et al. (1999) qui ont démontré que les apports à plus long terme peuvent avoir des effets

Tableau 6. Profil de spéciation du cuivre dans la couche de surface d'un sol (0-10 cm) fertilisé au lisier de porcs pendant 25 ans.

	Moyenne des sols du Québec	Sol témoin sans lisier	Sols avec lisiers 108 t/ha	Centile 99
	----- (mg/kg) -----			
Échangeable	0,05	0,07	0,22	0,15
Organique	3,60	1,73	8,01	10,20
Oxyde	4,80	3,17	11,86	16,50
Labile	2,20	1,15	6,23	9,00
Total	19,20	9,44	21,00	47,90
Échangeable / total	0,26 %	0,74 %	1,05 %	---
Labile / total	11,45 %	12,18 %	29,70 %	---

sur cette fraction. Bien que dans notre étude la fraction échangeable soit affectée assez modérément, ce sol a subi une saturation relativement importante de ses sites de fixation, particulièrement pour le zinc. Il va avoir de plus en plus de difficulté à exercer un contrôle sur la mobilité des métaux, s'il continue à recevoir des charges aussi élevées. Il faut se questionner sur la durabilité de ces apports. Des solutions alternatives aux ajouts de cuivre et de zinc dans les rations animales, responsables de ces accumulations dans les sols, devraient être trouvées. Cette étude a également démontré qu'un suivi des métaux dans les sols avec la méthode Mehlich-3 est requis pour détecter les accumulations excessives.

Si besoin est, un profil de spéciation peut être réalisé pour préciser les accumulations des métaux dans différentes fractions et s'assurer que la barrière sol exerce un contrôle adéquat sur leur mobilité. Dans les cas d'une mobilité excessive, des moyens pour réduire la biodisponibilité peuvent être envisagés. En Bretagne, on a recours au surchauffage des sols pour contrôler la phytotoxicité du cuivre et du zinc dans les sols agricoles contaminés (Aurousseau 2001). Le suivi analytique des sols et un meilleur contrôle des charges appliquées vont permettre de prévenir ces problèmes de contamination. Il faut également assainir les matières fertilisantes en réduisant à la source les métaux.

Conclusion

Une caractérisation du cuivre et du zinc de la fraction échangeable (mobile), de la fraction labile, de la fraction organique et de la fraction oxyde des sols a été réalisée afin de suivre les effets des apports de lisier de porcs à long terme sur les teneurs, la répartition et la mobilité de ces métaux dans les sols. Les accumulations de cuivre et de zinc dans les différentes fractions de la couche arable des sols sont très affectées par les doses de lisier. Au-delà de 30 cm, les effets ne sont plus perceptibles. L'épandage des lisiers change la distribution du cuivre et du zinc des sols, particulièrement pour la fraction organique, celle des oxydes libres et la fraction labile. La fraction mobile est également affectée mais les teneurs de cette fraction demeurent faibles. La proportion relative du cuivre et du zinc dans les différentes fractions étudiées varie beaucoup avec les doses de lisier. Le taux d'accroissement des teneurs en cuivre et zinc des fractions mobile, labile, organique et oxyde se fait à un rythme beaucoup plus rapide que celui mesuré pour l'accroissement de la teneur totale. À long terme, les apports de cuivre et de zinc ont augmenté la saturation des sites de fixation, ce qui a eu comme conséquence d'accroître la mobilité de ces métaux, particulièrement celle du zinc. À plus long terme, les pratiques d'épandage des lisiers vont réduire encore davantage l'efficacité du sol à prendre en charge la mobilité de ces métaux, ce qui peut compromettre la capacité de ce sol à recevoir des matières fertilisantes riches en Cu et Zn. Les apports de ces métaux sur les sols devraient être réduits et des solutions devraient être envisagées pour diminuer leur teneur dans les rations animales.

Remerciements

Ce projet a bénéficié d'une subvention de recherche du programme PARDE du ministère de l'Environnement du Québec. Nous sommes très reconnaissants pour l'aide financière apportée. Nous tenons également à remercier

Tableau 7. Profil de spéciation du zinc dans la couche de surface d'un sol (0-10 cm) fertilisé au lisier de porcs pendant 25 ans.

	Moyenne des sols du Québec	Sol témoin sans lisier	Sols avec lisiers 108 t/ha	Centile 99
	------(mg/kg)-----			
Échangeable	0,07	0,09	0,90	0,18
Organique	3,70	2,00	20,64	7,60
Oxyde	5,00	2,37	38,30	12,40
Labile	1,80	0,83	16,40	14,00
Total	62,80	42,20	84,10	115,40
Échangeable / total	0,11 %	0,21 %	1,07 %	--
Labile / total	2,87 %	1,97 %	19,50 %	--

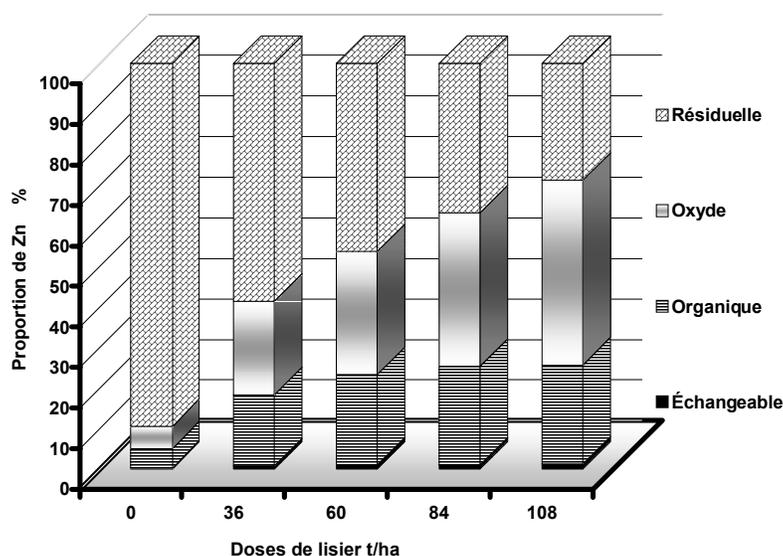


Figure 3. Proportion relative du zinc dans différentes fractions des sols selon les doses de lisier appliquées pendant 25 ans.

MM. Michel Lemieux et Raynald Royer pour leur assistance technique au champ et en laboratoire ainsi qu'à l'équipe technique du laboratoire d'analyse des sols de l'IRDA pour la qualité de leurs analyses.

Références bibliographiques

- Arousseau, P. 2001. Les apports de métaux lourds sur les sols de Bretagne. Conseil scientifique régional de Bretagne. 4 p.
- Charbonneau, H., M. Hébert et A. Jaouich. 2000. Portrait de la valorisation agricole des MRF au Québec. Partie 1 : Aspects quantitatifs. Vecteur Environnement. 33(6) : 30-32, 41-51.
- Deschênes, L., R. Chassé, M. Giroux, C. Bastien, L. Jean, V. Beccart, G. Martineau et G. Côté. 2004. Développement d'une méthode d'évaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments traces métalliques d'un sol. Rapport d'étape 2, préparé pour le programme PARDE du MENV. 141 p.
- EPA SW-846. 1996. Methods 3050.
- Giroux, M., M. Rompré, D. Carrier, P. Audesse et M. Lemieux. 1992. Caractérisation de la teneur en métaux lourds totaux et disponibles des sols du Québec. *Agrosol*. 9 (2) : 46-55.
- Giroux, M., D. Côté, R. Chassé et L. Deschênes. 2005. Teneur en cuivre et zinc des sols agricoles du Québec et influence des apports d'engrais de ferme sur leur évolution. *Compte-rendu des présentations. Bulletin AQSSS* 15 (1) : 32.
- Giroux, M., L. Deschênes et R. Chassé. 2004. Bilan de transfert des éléments traces métalliques dans une prairie et un champ de maïs-grain fertilisés avec des engrais minéraux et des engrais de ferme. *Cahiers de l'Observatoire de la qualité des sols du Québec*. No 3. IRDA. 34 p.
- Han, F.X., W.L. Kingery, M. Selim et P.D. Gerard. 1999. Accumulation of heavy metals in long-term poultry waste-amended soil. *Soil Sci.* 165 : 260-268.
- Karam, A. 1990. Comparaison de différentes méthodes d'extraction du zinc assimilable du sol. *Agrosol* 3(1) : 13-19.
- Liang, J., J.W.B. Stewart et R.E. Karamanos. 1990. Distribution of zinc fractions in prairie soils. *Can. J. Soil Sci.* 70: 335-342.
- Liang, J., J.W.B. Stewart et R.E. Karamanos. 1991. Distribution of plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 71: 89-99.
- McKeague, J. A. 1977. Manuel de méthodes d'échantillonnage et d'analyse des sols. Soil Research Institute, Ottawa. 223 p.
- Mehlich, A. 1978. New extractant for soil test evaluation of P, K, Mg, Ca, Na, Mn and Zn. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 9:447-492.
- MENV, 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Dir. du milieu rural. Ministère de l'Environnement du Québec. 127 p.
- Oliver, I.W., A. Hass, G. Merrington, P. Fine, and M.J. McLaughlin. 2005. Cooper availability in seven Israeli soils with and without biosolids. *J. Environ. Qual.* 34: 508-513.
- Quian, P., J.J. Schoenau, T. Wu et S.P. Mooléki. 2003. Cooper and zinc distribution in soil as influenced by application of animal manure in east-central Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 83(2): 197-202.
- Royer, I. 2003 Impact des apports répétés de lisier sur le statut en P, Cu et COD du sol et des eaux de ruissellement et de drainage. Résumé de séminaire. Agriculture et Agroalimentaire Canada, Centre de recherche, Sainte-Foy.
- Seydoux, S., D. Côté et M. Grenier. 2004. Caractérisation des volumes et des concentrations en éléments fertilisants des déjections animales liquides en Chaudière-Appalaches. Rapport de recherche. IRDA. 76 p.
- Simard, R. R. 1993. Ammonium acetate-extractable elements. Dans: *Soil sampling and methods of analysis*. Carter, M. R. ed. Can. Soc. of Soil Sci. Lewis pub. p. 39-42.
- Tabi, M., L. Tardif, D. Carrier, G. Laflamme et M. Rompré. 1990. Inventaire des problèmes de dégradation des sols agricoles du Québec. Min. Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. Rapport synthèse, 72 p.
- Tran, T. S. et R. R. Simard. 1993. Mehlich III-3-extractable elements. Dans *Soil sampling and methods of analysis*. Carter, M. R. ed. Can Soc. of Soil Sci. Lewis pub. p. 43-49.
- Tran, T.S., D. Côté, et A. N'Dayegamiye. 1996. Effets des apports prolongés de fumier et lisier sur l'évolution des teneurs du sol en éléments nutritifs majeurs et mineurs. *Agrosol* 9 (1) : 21-30
- Yu, S., Z.L. He, C.Y. Huang, G.C. Chen et D.V. Calvert. 2002. Adsorption-desorption behavior of cooper at contaminated levels in red soils from china. *J. Environ. Qual.* p. 1129-1136.