

Effets des amendements sur la biodisponibilité et le prélèvement des éléments-traces métalliques par les légumes

Auteur : Cissé, Kadja

Promoteur(s) : Colinet, Gilles; Comelieu, Sibylle

Faculté : Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT)

Diplôme : Master en bioingénieur : sciences agronomiques, à finalité spécialisée

Année académique : 2023-2024

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/19439>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

**EFFETS DES AMENDEMENTS SUR LA
BIODISPONIBILITÉ ET LE PRÉLÈVEMENT
DES ELEMENTS-TRACES MÉTALLIQUES
PAR LES LÉGUMES**

KADJA CISSÉ

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN SCIENCES AGRONOMIQUES**

ANNÉE ACADÉMIQUE 2023-2024

CO-PROMOTEURS : PROFESSEUR GILLES COLINET ; SYBILLE COMELIAU

Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.

**EFFETS DES AMENDEMENTS SUR LA
BIODISPONIBILITÉ ET LE PRÉLÈVEMENT
DES ELEMENTS-TRACES MÉTALLIQUES
PAR LES LEGUMES**

KADJA CISSÉ

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN SCIENCES AGRONOMIQUES**

ANNÉE ACADÉMIQUE 2023-2024

CO-PROMOTEURS : PROFESSEUR GILLES COLINET ; SYBILLE COMELIAU

Remerciements

Je tiens à remercier mon promoteur Professeur Gilles Colinet et ma co-promotrice Sybille Comélieau, pour m'avoir permis de réaliser mon mémoire dans un environnement sain et bienveillant, de m'avoir accompagné durant chaque étape de ce travail, et d'être toujours disponible pour répondre à mes questions.

Merci à l'ensemble de l'équipe de l'axe 'Echanges Eau-Sol-Plantes', particulièrement à Emilie et Pauline qui ont été d'une grande aide lors de mes expérimentations en laboratoire, et qui m'ont toujours assistées en cas de difficultés.

Merci à Dina Debougnoux, pour ces beaux moments de partage et d'entraide durant ces mois TFE.

Merci à Arno Faivre qui m'a aidé dans la réalisation des analyses statistiques.

Merci à Philippe Maesen et à Jeroen Meersmans de me faire l'honneur d'être les membres de mon jury.

Merci au président du Jury et responsable de mon master, Professeur Yves Beckers, pour sa disponibilité et son assistance tout au long de ces années.

Merci à ma famille et à mes amis pour leurs encouragements, leur soutien sans faille, particulièrement à ma mère et à mon frère à qui je dédie ce mémoire.

Résumé

La pollution des sols par les éléments-traces métalliques (ETMs) est une grande problématique dans le monde agricole. Elle est la conséquence des activités industrielles et de l'usage de produits contaminés en métaux sur les sols, notamment.

Les produits cultivés sur des parcelles contaminées, peuvent eux-mêmes se retrouver contaminés, et leur ingestion répétée peut être la source de maladies graves chez l'homme.

Afin de protéger la santé de ses concitoyens, l'Union Européenne a fixé des quantités maximales autorisées dans les denrées alimentaires.

En Wallonie, les maraichers travaillant sur des terres contaminées en ETMs, notamment en cadmium, éprouvent des difficultés à produire des légumes dont les teneurs respectent les nouvelles réglementations européennes.

Une des solutions proposées pour réduire les concentrations en éléments en traces dans ces produits est l'utilisation d'amendements organiques ou inorganiques. Certains auraient la capacité d'immobiliser et de réduire le prélèvement des ETMs par les plantes, en agissant principalement sur l'augmentation du pH du sol.

Afin d'étudier leur efficacité, trois amendements (calcimer, compost, biochar) ont été appliqués sur deux sols contaminés en cadmium, sur lesquels de la laitue a par la suite été semée. Les résultats de l'expérimentation montrent que le compost et le calcimer permettent une diminution significative de la concentration soluble du cadmium, du manganèse, du zinc, et une baisse significative du nickel chez la laitue. Ces variations ont été accompagnées d'une augmentation significative du pH. Ce dernier serait à l'origine des fluctuations des teneurs en ETMs observées dans le sol et dans la laitue, grâce à l'augmentation de sites de sorption qui retiennent les ETMs les rendant ainsi moins solubles dans le sol.

Le compost et le calcimer sont ainsi des amendements efficaces pour la rétention des ETMs dans le sol. Cependant, des études plus approfondies doivent être réalisées afin de comprendre le processus de transfert des métaux vers les plantes.

Mots clés : éléments-traces métalliques, cadmium, compost, calcimer, biochar, laitue.

Abstract

Soil pollution by trace metals is a major concern in the agricultural world. It is the consequence of industrial activities and use of products containing metals on the soil, as well.

The products grown on contaminated fields may be contaminated with TEMs and their repeated ingestion can be the source of serious illnesses in humans.

In order to protect the health of its citizens, the European Union has set maximum authorized quantities of TEMs in foodstuffs.

In Wallonia, market gardeners working on land contaminated with TEMs, particularly cadmium, are having difficulty in producing vegetables that comply with European regulations.

One of the solutions proposed to reduce the concentrations of trace elements in these products is the use of organic or inorganic amendments. Some would have the capacity to immobilize and reduce the uptake of TEMs by plants, by acting mainly on increasing the pH of the soil.

In order to study their effectiveness, three amendments (calcimer, compost, biochar) were applied to two soils contaminated with cadmium, on which lettuce was subsequently sown. The results of the experiment showed that compost and calcimer allowed a significant reduction in the soluble concentration of cadmium, manganese and zinc ; and a significant drop in nickel in lettuce. These variations were paired with a significant increase in pH.

Key words: trace metals, cadmium, compost, calcimer, biochar, lettuce.

Liste des abréviations

AIVE : Association Intercommunale pour la protection et la Valorisation de l'Environnement

Cd : cadmium

Mn : manganèse

MO : matière organique

Ni : Nickel

NPK : Azote, phosphore, potassium

Zn : Zinc

Table des matières

1	Introduction	9
2	Contexte législatif	10
3	Cadmium et risques pour la santé	11
4	Etat de l'art	11
4.1	Les Eléments-Traces Métalliques	11
4.1.1	Origines	12
4.1.2	Mobilité dans le sol	12
4.1.3	ETMs et relation sol-plante	14
4.2	Les méthodes de remédiation	16
5	Matériels et méthodes.....	18
5.1	Les sols.....	18
5.2	Les traitements	19
5.2.1	Le Calcaire (CaCO ₃).....	19
5.2.2	Le biochar.....	19
5.2.3	Le compost	20
5.3	Itinéraire technique.....	21
5.4	Les analyses réalisées.....	22
6	Résultats	23
6.1	Effet des amendements sur les propriétés physico-chimiques du sol	23
6.1.1	Analyse descriptive des données.....	23
6.1.2	Influence des amendements sur les propriétés du sol	32
6.2	Effet des amendements sur la laitue	38
6.2.1	Analyse descriptive des données.....	38
6.2.2	Analyse de la variance des teneurs en éléments dans la laitue.....	47
7	Transfert sol-plante	49

8	Discussion	52
8.1	Effet des amendements sur les propriétés du sol.....	52
8.2	Effet des amendements sur le prélèvement par la laitue	54
9	Conclusion.....	58
10	Bibliographie.....	60
11	Annexes	68

1 Introduction

Les éléments-traces métalliques (ETMs) sont naturellement présents dans l'environnement. Ils sont retrouvés dans le sol, l'eau et l'air. Ils sont issus de l'altération de la roche mère et se diffusent progressivement dans les horizons du sol (Baize et Tercé, 2002). Ils ont la particularité d'être toxiques à de faibles concentrations, sont non-biodégradables et bioaccumulables : ils peuvent être stockés dans l'organisme à la suite d'une exposition ou par une ingestion d'un aliment contaminé (Ramad, 2009). Cette bioaccumulation peut être la cause sur le long terme de maladies graves comme des cancers ou encore des maladies neuro-dégénératives (Järup, 2003).

Les activités anthropiques, notamment industrielles et agricoles, ont fortement contribué à la pollution des sols (Morais et al., 2012). Ces derniers sont par ailleurs la principale source de contamination des aliments en ETMs (Jaishankar et al., 2014).

En effet, les plantes cultivées sur des parcelles contaminées absorbent les éléments en traces et les accumulent dans leurs tissus, qui seront par la suite consommés tels quels ou après transformation (Jaishankar et al., 2014).

Soucieuse des risques liés aux denrées alimentaires contaminées, l'Union Européenne a adopté plusieurs règlements visant à fixer les teneurs maximales autorisées d'éléments comme le cadmium, le plomb ou le mercure, dans certains produits alimentaires. Ces règlements s'appliquent aux producteurs, aux transformateurs ainsi qu'à tout autre exploitant du secteur alimentaire (Union Européenne, 2023).

En Wallonie, particulièrement en province de Liège, certains maraichers rencontrent des difficultés liées à respecter les nouveaux seuils réglementaires fixés. Les sols liégeois ont été fortement pollués par les retombées atmosphériques de poussières, enrichies en cadmium, plomb, antimoine et zinc ; produites par l'industrie minière autrefois très active dans la province (D.G.R.N.E., 2000 ; Graitson, 2005 ; Gruie, 2022). Par conséquent, les produits cultivés sur ces terres sont susceptibles de présenter des teneurs élevées en ETMs, notamment en cadmium (Graitson, 2005).

Ces légumes contaminés sont un risque pour la santé des consommateurs et ne peuvent être commercialisés ; ce qui représente une perte financière considérable pour les exploitants (Gruie, 2022).

Depuis quelques années, des recherches sont menées afin de trouver des solutions opérationnelles permettant de réduire la contamination des produits cultivés sur des sols contaminés en éléments en traces. Une des pistes mises en avant est l'utilisation d'amendements, qui permettrait de réduire la mobilité de ces éléments dans le sol, ce qui les rendrait moins accessibles par les plantes (Alloway, 1990 ; Chen et al., 2015 ; Herath et al., 2015).

C'est dans ce cadre que s'articule ce travail de fin d'étude, qui porte sur l'étude des effets de trois amendements (calcimer, biochar, compost), sur l'immobilisation des éléments-traces métalliques, et la réponse d'une plante hautement accumulatrice en ces éléments (la laitue), cultivée sur des sols principalement pollués en cadmium.

2 Contexte législatif

En 2001, la Communauté Européenne à travers son *règlement n°466/2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires*, a établi les teneurs maximales admissibles en contaminants comme le nitrate, les mycotoxines ou encore les métaux lourds 'non essentiels', dans les produits alimentaires (Union Européenne, 2001).

Le plomb, le cadmium, le mercure et l'étain inorganique sont repris dans la catégorie des métaux lourds (Union Européenne, 2001).

Ces valeurs ont été postérieurement actualisées à la suite des recommandations du comité scientifique de l'alimentation humaine (CSAH) et du groupe scientifique sur les contaminants de la chaîne alimentaire (CONTAM), qui étudient des effets des contaminants, sur la santé et l'environnement (Union Européenne, 2006 ; Union Européenne, 2014). Le règlement actuellement en vigueur est le *règlement n°023/915 concernant les teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires et abrogeant le règlement (CE) n°1881/2006*.

Les sols agricoles sont également soumis à des réglementations strictes. En Wallonie, les agriculteurs pratiquant des activités à risque pour le sol sont tenus de maintenir les teneurs en contaminants de leurs terres en dessous des valeurs seuils régies par le *décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols*, datant de 2008 et actualisé en 2018. Les éléments-traces métalliques concernés par ce décret sont les suivants : l'arsenic, le cadmium, le plomb, le cuivre, le chrome, le zinc, le nickel et le mercure (Gouvernement wallon, 2018).

3 Cadmium et risques pour la santé

Le cadmium s'accumule principalement dans les reins, les muscles et le foie (OMS et al., 2011). C'est une substance cancérigène capable d'endommager les reins, et de modifier le génome de l'homme (Union Européenne, 2021). De plus, une exposition par inhalation au cadmium peut induire à long terme une neuropathie ou une néphropathie (Sharma et al., 2015 ; Sethi et al., 2006).

Selon le CONTAM, la première source d'exposition au cadmium par ingestion vient des produits tels que les légumes, le poisson, la viande ou encore les céréales (Union Européenne, 2014).

Cette exposition est variable selon la tranche d'âge de la population. Les adultes sont par exemple plus exposés aux ETMs en consommant des légumes, des produits végétaux, des racines et des tubercules amylicés, des céréales et des produits à base de céréales (Union Européenne, 2014).

Tableau 1 : Exemple de teneurs maximales en traces métalliques autorisées pour les denrées alimentaires¹ (selon le règlement (UE) 2023/915)

Teneurs maximales (ppm) Produits	Plomb	Cadmium	Mercure	Arsenic
Légume – feuille	0,30	0,10	/	/
Crustacés	0,50	0,50	0,50	/
Miel	0,10	/	/	/
Viande de bovin	0,10	0,050	/	/
Sel	1,0 / 2,0*	0,50	0,10	0,50

* : Sel / fleur de sel et sel gris

4 Etat de l'art

4.1 Les Eléments-Traces Métalliques

Bien que la législation Belge emploie les termes « éléments-traces métalliques » et « métaux lourds » sans distinctions, il est important de les différencier. Sont considérés comme métaux lourds, les éléments métalliques dont leur densité dans l'environnement excède 4g/cm^3 , 5g/cm^3

¹ Valeurs calculées sur base de régimes alimentaires standardisés.

ou 6g/cm^3 , selon les sources (Baize, 1997 ; Duruibe et al., 2007 ; Impens et al., 1991). A contrario, un métal est appelé trace si sa concentration au niveau de la croûte terrestre est inférieure à 0,1% (Baize, 1997).

Dans cette liste, sont également repris l'arsenic et le sélénium qui ne sont pas des métaux mais des métalloïdes (Baize, 1997 ; Impens et al., 1991).

Les éléments-traces métalliques peuvent être essentiels ou non essentiels.

Les ETMs essentiels sont indispensables au fonctionnement biologique, mais deviennent toxiques lorsqu'ils sont présents à de fortes concentrations. Il s'agit par exemple du cuivre, du zinc et du manganèse (Bert et Deram, 1999).

Les éléments en traces dits 'non essentiels' sont par exemple le mercure, le plomb, ou encore le cadmium. Ils ne présentent aucune utilité à la vie (Bert et Deram, 1999).

4.1.1 Origines

Les ETMs sont originellement issus de l'altération de la roche-mère, qui est la composante minérale superficielle de la croûte terrestre (Baize et Tercé, 2002).

Suite à cette altération, les éléments traces se retrouvent incorporés dans la matière organique, sont échangeables sur les surfaces solides, et dans la solution du sol. Ils sont par conséquent sujets à la lixiviation vers les nappes phréatiques, mais aussi sont à disposition de la plante pour être prélevé (Baize et Tercé, 2002).

Outre leurs origines naturelles, les ETMs ont également des origines anthropiques. La combustion de charbon, les fonderies, l'industrie automobile, la fabrication et l'utilisation de produits chimiques, notamment destinés aux activités agricoles (produits phytosanitaires, fertilisants, etc.) ; ou encore l'extraction minière ; sont autant d'activités qui contribuent à la pollution des sols en métaux (Hooda, 2010 ; Kabata-Pendias, 1993 ; Meuser, 2010 ; Szolnoki et al., 2013).

4.1.2 Mobilité dans le sol

La notion de mobilité renvoie à la capacité d'un élément à se déplacer d'un compartiment du sol à un autre, selon un gradient d'énergie ascendant (Baize, 1997).

Les termes de spéciations ou fractionnement sont utilisés pour caractériser la distribution des métaux entre les différents compartiments du sol (Baize, 1997) (Figure 1).

Dans le sol, les métaux sont retenus sous forme solide par sorption, complexation ou précipitation.

Pour commencer, il existe deux principaux mécanismes de sorption.

Dans le premier, les cations métalliques se lient à la surface des particules du sol chargées négativement par attraction électrostatique. Il s'agit d'une adsorption spécifique. Les liaisons sont faibles et réversibles (Sposito, 1989).

Par conséquent, les ions métalliques peuvent facilement se dissocier de la phase solide du sol pour repasser dans la solution du sol. Ce phénomène est appelé désorption (Sposito, 1984).

Le second mécanisme consiste en une liaison forte entre les ligands. Elle est peu réversible. Il s'agit d'une adsorption non spécifique (Alloway, 1995).

Plusieurs facteurs ou propriétés du sol influencent l'adsorption et la désorption. Ils seront détaillés dans le sous-chapitre suivant.

Ensuite, la complexation consiste en la formation d'une entité entre les ions métalliques et des ions organiques ou inorganiques, grâce à une liaison covalente de coordination (Harter et Naidu, 1995 ; Stumm et Morgan, 1996).

Enfin, la précipitation est un mécanisme pH-dépendant. Lorsque le pH augmente, les métaux peuvent former des composés solides sous forme de carbonates, de phosphates, de sulfures ou d'hydroxydes (Naidu et al., 1996).

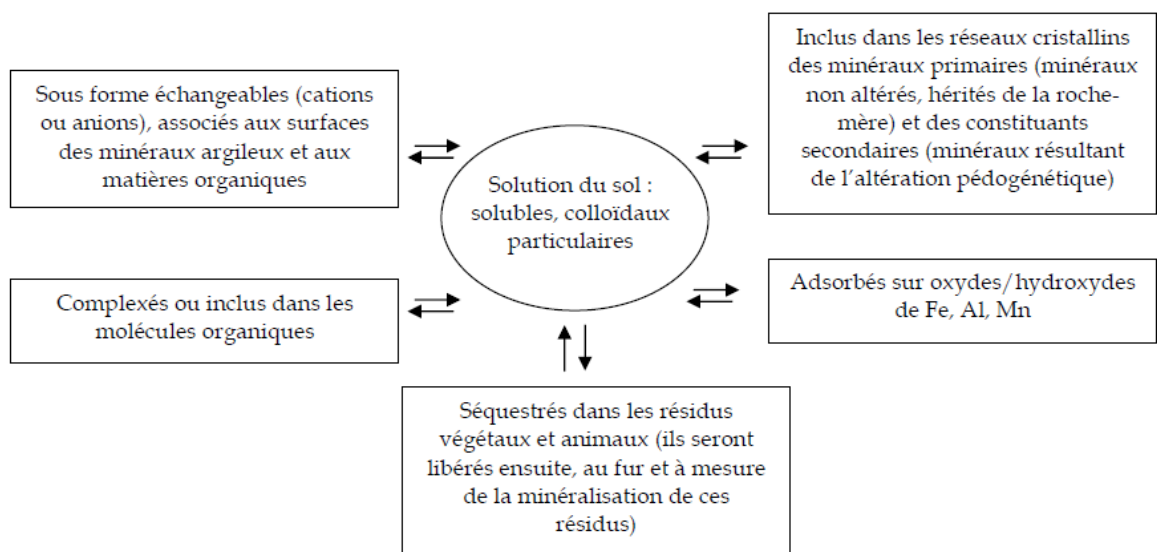


Figure 1 : Formes et localisation des éléments en traces dans le sol (Baize, 1997)

4.1.3 ETMs et relation sol-plante

Certains éléments en traces métalliques sont non-essentiels et phytotoxiques.

Par exemple, le cadmium qui est très soluble est facilement absorbé par la plante.

Il est ainsi fortement accumulé dans la plante ce qui peut compromettre sa photosynthèse, le prélèvement des nutriments ainsi que sa respiration, avec comme conséquence la perturbation sa croissance, voire sa mort. (Naidu et al., 1996).

L'accumulation des ETMs peut se faire au niveau des racines et du système caulinaire (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Morel, 1997). Pour le Cd, la bioaccumulation est la plus importante chez les légumes à feuille. Par conséquent, une personne consommant beaucoup d'épinards sera plus exposée au cadmium.

Tableau 2 : Accumulation relative en ETMs dans les végétaux (Alloway, 2013)

Métal	Accumulation importante	Accumulation faible
Cd	Laitue, épinard, céleri, chou	Patate, maïs, haricot vert, pois
Pb	Chou frisé, ray grass, céleri	Orge, pommes de terre, maïs
Cu	Betterave sucrière, orge,	Poireau, chou, oignon
Ni	Betterave sucrière, ray grass, betterave fourragère, navet	Maïs, poireau, orge, oignon
Zn	Betterave sucrière, betterave fourragère, épinard, betterave	Pommes de terre, poireau, tomates, oignon

Le prélèvement des ETMs par la plante dépend notamment de leur biodisponibilité (Naidu et al., 1996).

Un élément est considéré comme étant biodisponible s'il est capable de quitter un compartiment du sol, pour se déplacer vers les récepteurs de la plante, afin d'être prélevé. Pour ce faire, il doit (généralement) être sous forme soluble et présent dans la solution du sol (Baize, 1997 ; Boisson-gruppen, 1999 ; Naidu, 2008).

Plusieurs facteurs peuvent influencer la biodisponibilité d'un élément. La concentration de l'élément dans le sol, ainsi que les caractéristiques du sol telles que le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), le potentiel redox, la teneur en carbone organique et la teneur en argiles, peuvent être cités (Naidu, 2008).

4.1.3.1 Le pH

Le pH du sol influence fortement les mécanismes de sorption des ETMs, de précipitation et de spéciation. Lorsque le pH du sol s'acidifie, il y a une baisse des sites chargés négativement, au niveau du complexe argilo-humique. Les cations métalliques sont moins enclins à être adsorbés au complexe, d'autant plus qu'ils sont en compétition avec les ions H^+ , Al^{3+} et Fe^{3+} (Hooda 2010 ; Naidu, 2008).

Les cations sont ainsi plus nombreux dans la solution du sol : la solubilité des éléments traces métalliques augmente. Par conséquent, ils sont plus mobiles et biodisponibles (Hooda 2010 ; Naidu, 2008 ; Rieuwert, 2007).

Cependant, ceci n'est valable que pour les éléments en traces qui sont présents sous forme de cations. En effet, les éléments en traces répondent de manière différente à la variation de pH, selon leur forme ionique dans le sol. L'inverse se produit donc pour ceux présents sous forme d'anions. C'est le cas pour l'arsenic et le molybdène (Hooda, 2010).

La variation du pH ne s'explique pas seule, elle fait intervenir la notion de capacité d'échange cationique (CEC). La CEC mesure les sites chargés négativement au niveau du complexe de sorption (Naidu, 2008). Sa valeur est proportionnelle à celle du pH : elle n'augmente que si le pH est également en hausse (Shuman, 1986).

La teneur en argiles et en matière organique ainsi que le type d'argile, font également partie des paramètres influençant la CEC. Les sols riches en argiles ou en matière organique ont une CEC plus élevée. Ceci s'explique par le fait qu'ils sont chargés négativement en surface (Naidu 2008).

En somme, l'augmentation du pH permet de réduire la biodisponibilité de la majorité des traces métalliques. Néanmoins, il est important de surveiller cette hausse, car au-delà de 7,5, elle peut inhiber l'activité des nutriments nécessaires à la croissance et à la survie de la végétation (Jensen, 2010).

4.1.3.2 La matière organique

La quantité de carbone présente dans le sol est un bon indicateur de la concentration en ETMs présents dans la matière organique. En effet, le carbone possède une surface d'échange riche en bases permettant la complexation des ETMs. Par conséquent, une augmentation de la teneur en carbone favorise la diminution de la teneur en éléments en traces (Hooda, 2010 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Il existe également une relation antagoniste entre la taille des particules du sol, les ETMs, le taux de carbone et la CEC. Le taux de carbone et la CEC augmentent lorsque la taille des particules diminue (Hooda, 2010).

4.1.3.3 La concentration en argiles

Les argiles sont dotées d'une large surface d'interaction, généralement chargée négativement. Un sol riche en argiles aura donc une surface d'adsorption et un nombre élevé de sites chargés négativement. Avec cette grande CEC, la rétention des cations métalliques sera plus importante (Hooda, 2010).

La quantité d'argiles présente dans le sol détermine sa texture. Un sol argileux facilitera plus l'adsorption des ETMs chargés positivement qu'un sol sableux (Hooda, 2010 ; Ketterings et al., 2007).

Dans le cas d'éléments en traces métalliques chargés négativement comme l'arsenic, l'adsorption se fait sur les charges positives des oxydes de fer et de manganèse, ou sur les charges négatives de la matière organique et des argiles, par des ponts cationiques (Hooda, 2010).

Un élément important à souligner est la variation de la capacité de sorption en fonction de la concentration ainsi que du type d'argile présent dans le sol. Un sol avec une quantité prépondérante en montmorillonite a une plus grande capacité d'échange cationique comparée à de la kaolinite (Hooda, 2010).

4.2 Les méthodes de remédiation

Les techniques de remédiation peuvent être appliquées directement sur la parcelle contaminée (in-situ) ou une fois la terre excavée (ex-situ).

La remédiation in-situ a pour avantage d'être moins coûteuse car elle ne nécessite pas d'excavation ni le transport de la terre. Cependant, cette pratique ne présente des résultats que sur le long terme, et donc nécessite un suivi sur plusieurs années. De plus, le terrain n'est pas exploitable durant toute la durée du traitement.

Outre cela, cette méthode n'est pas adaptée aux zones fortement polluées (Dechamps et Meerts, 2003 ; Impens et al., 1991 ; Schadeck et al., 2007).

Les méthodes de remédiation sont généralement classées en 3 groupes : biologiques, physiques et chimiques (Figure 2).

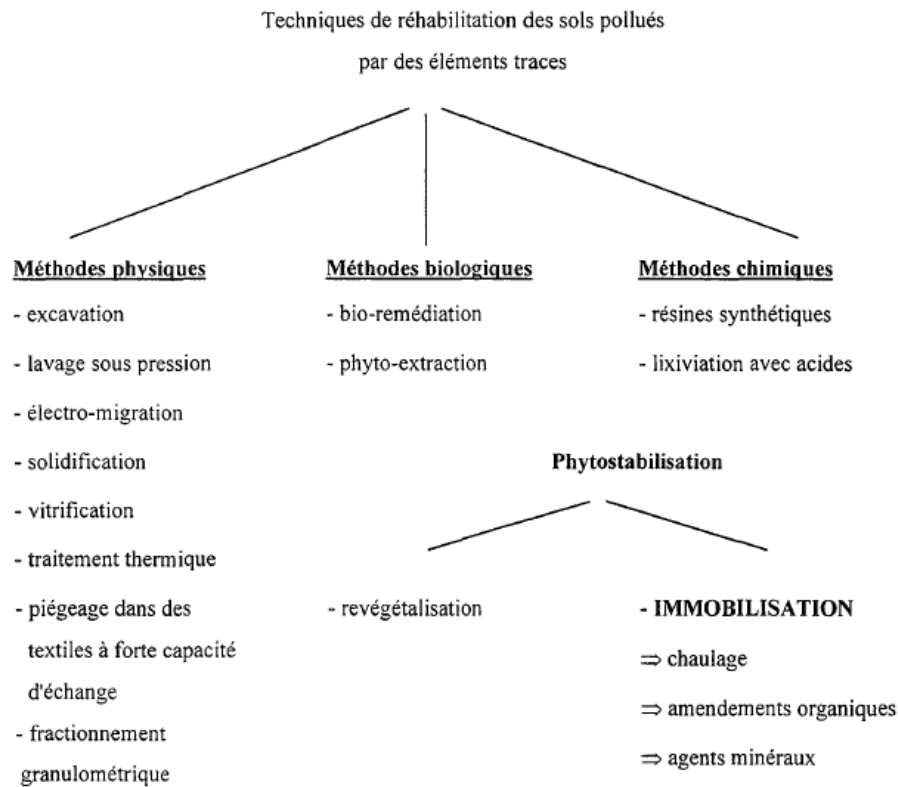


Figure 2 : Techniques de réhabilitation des sols (Boisson-Gruppen, 1999)

Parmi les méthodes chimiques, il existe la technique d'immobilisation, qui fera l'objet de ce travail.

Elle consiste à restreindre la mobilité ainsi que la disponibilité des ETMs dans le sol, afin de réduire leur absorption par la plante, et d'éviter leur lixiviation vers les nappes phéatiques. En limitant ces migrations, les plantes sont ainsi moins exposées à ces contaminants métalliques (Boisson-Gruppen, 1999).

Pour ce faire, des composés inorganiques et organiques peuvent être utilisés. Ces derniers permettent d'immobiliser chimiquement et biologiquement les traces métalliques, en modifiant ainsi les propriétés physico-chimiques du sol (Bolan et al., 2008 ; Boisson-Gruppen, 1999).

5 Matériels et méthodes

5.1 Les sols

Deux sols contaminés en ETMs et un sol non pollué ont été utilisés pour faire les expérimentations. Les deux sols contaminés proviennent d'exploitations agricoles situées en province de Liège.

Le premier sol, de texture limoneuse, a été échantillonné sur une parcelle maraichère, à Olne. Le sol a été développé sur une roche-mère psammitique et ne présente pas de contraintes de drainage. Il est classé 'Gbbp' selon la légende de la carte des sols de la Belgique.

Le deuxième sol, également limoneux, provient de Trooz. Il s'agit d'un sol de prairie développé sur roche-mère calcaire, identifié 'Gbbk' selon la carte des sols (*Carte des sols de Wallonie*, consulté en Avril 2023 sur Walonmap).

Les deux sols pollués ont des pH acides et ont une teneur en matière organique équivalente et élevée.

Le sol non contaminé sera utilisé comme référence. Il est de texture limoneuse, et provient d'un jardin potager localisé à Gembloux. Il présente un pH s'approchant de la neutralité.

Le détail sur les caractéristiques des sols est consultable en annexes.

Tableau 3 : Caractéristiques des sols

	Olne	Trooz	Gembloux
pH _{H2O}	5,79	6,03	6,94
pH _{CaCl2}	5,073	5,332	6,469
pH _{KCl}	4,79	5,05	6,51
Matière Organique (%)	5,03	5,17	5,58

Chaque sol a été tamisé à 8mm, puis séché dans une étuve à 40°C. Ils ont ensuite été homogénéisés puis mélangés aux amendements (Tableau 4). Les sols ont été répartis dans des pots ronds en plastique, de 20cm de diamètre et 13cm de hauteur, pour une contenance de 2kg. Le fond de chacun de ces pots a été préalablement tapissé avec du feutre géotextile d'une épaisseur de 2mm.

5.2 Les traitements

5.2.1 Le Calcaire (CaCO₃)

L'utilisation d'amendements basiques permet de réguler le pH des sols acides. L'augmentation du pH a pour avantage de stimuler l'activité des micro-organismes, et de favoriser la disponibilité d'éléments comme le calcium, le magnésium, le phosphore ou encore le molybdène (Li et al., 1995). Par conséquent, elle a un impact non négligeable sur la fertilité du sol et la croissance de la plante.

En outre, le pH contrôle la solubilité des métaux. En pH acide, la plupart des ETMs sont solubles tandis qu'avec un pH proche de la neutralité, ceux-ci précipitent sous forme d'hydroxydes (en absence d'autres ligands) (Li et al., 1995).

Dans le cadre de ce travail, du calcimer en granulés, provenant de la société « Timac Agro » a été utilisé. Les billes ont été broyées puis incorporées aux différents sols à raison de 2,6 T/ha, c'est à dire 2g de calcimer par pot de culture. Le choix de cette dose résulte d'essais préliminaires menés par l'Axe 'Echanges Eau-Sol-Plantes' sur le terrain et en conditions contrôlées.

5.2.2 Le biochar

Le biochar est obtenu par pyrolyse d'éléments comme le bois, les déchets d'agriculture (déjections du bétail et de volailles, résidus de culture), de foresterie ou industriels ; en présence limitée d'oxygène (Beesley et al., 2010 ; IBI, 2015 ; Wang et al., 2018 ; Zambon et al., 2016).

Il est notamment employé pour augmenter la fertilité du sol, grâce à sa haute teneur en carbone et sa capacité et à le stocker à long terme dans le sol. Il présente également des propriétés permettant de réduire la biodisponibilité des contaminants organiques et inorganiques, grâce à sa large surface d'échange et sa structure poreuse permettant d'adsorber les métaux (Ahmad et al., 2014 ; Weber et Quicker, 2018).

Ses avantages seraient multiples : augmentation du pH, de la CEC, de la capacité de rétention en eau (et donc conserve l'humidité dans le sol) et nutriment du sol, et une diminution de la compaction du sol en abaissant la densité apparente du sol. Cependant, puisque la composition varie fortement d'un biochar à un autre, leur efficacité sera tout aussi variable (Fidel et al., 2017).

Le biochar utilisé dans les pots de cultures est uniquement composé de bois de Hêtre et provient de la société 'Phoenix Terra'.

Avant d'être incorporé au sol, le biochar a été séché dans une étuve à 40°C, puis broyé afin que la taille des fragments corresponde à la quantité de sol utilisée.

Plusieurs études ont démontré une meilleure efficacité du biochar lorsqu'il est enrichi avec des éléments nutritifs pour la plante (Liang et al., 2021 ; Leng et al., 2015). Dans cette expérience, le biochar a été enrichi par imprégnation avec de l'engrais rose 'COMPO' (NPK :16-9-20). Cet enrichissement c'est fait selon les recommandations de 'Phoenix Terra', qui préconise de mélanger le biochar et l'engrais à parts égales (Tribolet, 2023).

Pour ce faire, 12,5g d'engrais ont été dissous dans un litre d'eau distillée. Un litre de biochar (soit 196g) de biochar sec a ensuite été ajouté à la solution. Puis, le mélange a été incubé pendant 24h, et enfin séché à 40°C.

Chaque pot à amender a reçu 1% de biochar enrichi par poids sec du sol, ce qui représente 20g par pot.

5.2.3 Le compost

Le compost est un produit issu de la décomposition de matériel organique végétal et/ou animal, grâce à l'action de microorganismes aérobiques. Le compost présente une forme de carbone stable intéressante pour enrichir le sol et fournir des nutriments à la plante. Il permet également d'améliorer la structure du sol de même que la rétention en eau du sol (Beesley et al., 2010 ; Huang et al., 2016 ; Kästner et Miltner, 2016 ; Kocasoy et Güvener, 2009).

Le compost utilisé provient de recyparcs de l'AIVE. Une quantité équivalente à 65 T/ha de compost de déchets vert par kilogramme de sol – préalablement séché à 40°C – a été ajouté aux sols.

Les traitements appliqués sont détaillés dans le tableau 4. Chaque modalité est répétée 3 fois. Au total, 27 pots de culture ont été utilisés pour cette expérimentation.

Tableau 4 : Traitements appliqués

	Témoin Aucun traitement	Compost 25 g/kg	Calcimer 1 g/kg	Biochar 10 g/kg
Sols contaminés (Olne, Trooz)	X	X	X	X
Sol non contaminé (Gembloux)	X			

5.3 Itinéraire technique

Au cours de l'expérience, les pots ont été maintenus à 80% de la capacité au champ (environ 25% d'eau en volume), avec de l'eau distillée. Après l'ajout des amendements, les sols ont été incubés pendant 3 semaines, dans une chambre de culture 'MD1400' du fabricant Snijders-Labs.

La chambre de culture a été réglée selon les paramètres indiqués dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres de la chambre de culture

Cycle	Température (°C)	Humidité (%)	Intensité lumineuse	Durée du cycle (h)
Jour	18	70	Maximale	15
Nuit	15	70	Aucune	9

Après incubation, quatre graines de laitues à couper « feuille de chêne blonde » ont été semées par pots. Une fois germées, les plants les moins vigoureux ont été éliminés afin de ne conserver qu'un plant de salade par pot. Les laitues ont été ensuite récoltées après 50 jours de croissance.

En cas d'absence de germination, un nouveau semis a dû être effectué. Il est à noter qu'il a fallu jusqu'à 4 semis pour certains pots, sans logique d'un objet particulièrement stressant pour les graines. Le nombre d'essais de semis par pot est précisé en annexes (Tableau 16).

Les pots ont été placés aléatoirement sur les deux étagères de la chambre, et une rotation a été effectuée quotidiennement, afin de garantir une homogénéité dans les conditions de culture (Figure 3).

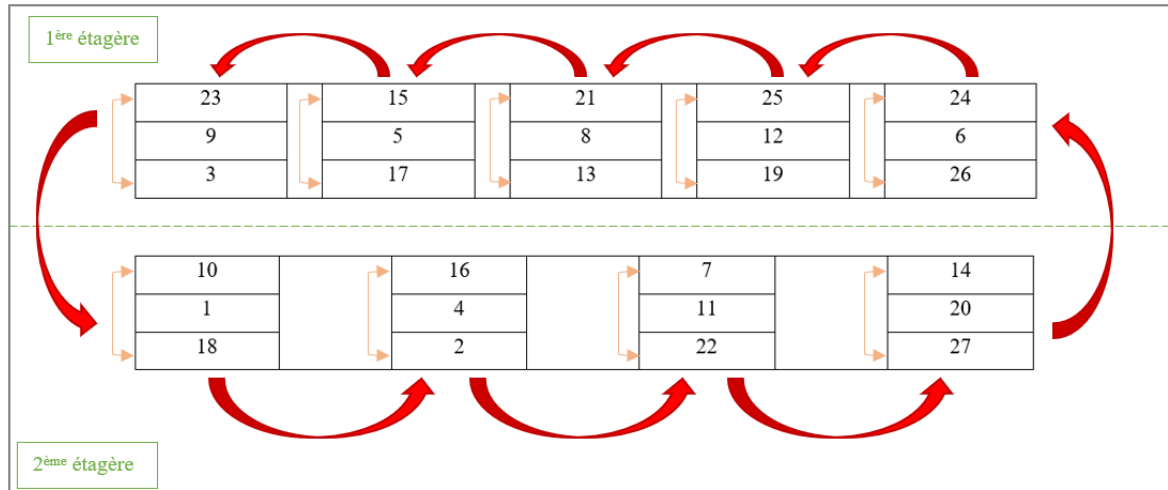


Figure 3 : Agencement des pots dans la chambre de culture et sens de rotation

5.4 Les analyses réalisées

Les caractéristiques des sols pollués sans application de traitements et après l'ajout des amendements seront déterminées par les analyses du pH, de la teneur en MO (par la méthode Springer-Klee), des teneurs en éléments solubles (par extraction CaCl_2) et en éléments pseudo-totaux (par extraction à l'eau régale).

Ces mêmes analyses seront également effectuées sur le sol de référence 'Gembloux'.

Les teneurs en ETMs des laitues seront dosées après minéralisation à l'acide nitrique et perchlorique (Tableau 6).

Les protocoles utilisés pour ces analyses ont été fournis par l'Axe 'Echanges Eau-sol-plantes'.

Tableau 6 : Analyse des échantillons

	pH (H ₂ O ; KCl; CaCl ₂)	Teneur en MO	Teneur éléments solubles	Teneur éléments (pseudo-)totaux	ETMs dans laitue
Sols avant expérimentation	X	X	X	X	
Sols après expérimentation	X		X		
Laitues					X
Nombre d'échantillons	30	3	30	3	27

Pour le traitement statistique des données, une analyse en composante principale sera premièrement effectuée pour les échantillons de sol et les salades.

Le logiciel 'Rstudio 2023.06.1' sera utilisé à cet effet.

Ensuite, des analyses de la variance (ANOVA) à deux facteurs fixes seront réalisées, afin d'étudier les effets des traitements sur les propriétés du sol et des salades.

Les facteurs de l'ANOVA sont le facteur 'amendement' et le facteur 'sol' (Annexes : Figure 13).

Le sol est considéré comme un facteur fixe car les conditions d'échantillonnage n'étaient pas aléatoires.

Pour finir, des tests de comparaison de Dunnet seront réalisés si une différence significative pour le facteur 'amendement' aura été mise en évidence par l'ANOVA.

Tous les tests relatifs aux analyses de la variance seront réalisés avec le logiciel 'Minitab 21.4.1'.

6 Résultats

6.1 Effet des amendements sur les propriétés physico-chimiques du sol

6.1.1 Analyse descriptive des données

Le tableau 7 présente les statistiques descriptives des sols après expérimentation. Il résume les informations relatives aux teneurs solubles et aux pHs CaCl₂.

Etant donné le faible nombre de répétitions pour chacune des modalités (3), il faut rester prudent dans l'analyse de ces résultats. Cependant, un écart type élevé est remarqué chez le zinc et le manganèse. De plus, la répartition des données dans les quartiles montre que l'effectif n'est pas représentatif de la réalité.

Il se pose ainsi la question de la suppression de données suspectées aberrantes. La mise en évidence de ces dernières s'est faite par un test de Grubbs. Généralement, ce test est utilisé avec un seuil de signification (α) de 0,05.

Selon ce test, entre 3,7 et 25,9% des données sont aberrantes et devraient être supprimées (Tableau 8). Cependant, éliminer autant de données entraîne une perte d'information exploitable, et affaiblit considérablement la robustesse du modèle statistique, qui est déjà faible avec seulement trois répétitions. Pour cette raison, l'ensemble des données sera pris en compte. Il y aura par conséquent inévitablement un biais dans les résultats, ce qu'il faudra prendre en compte lors de leur interprétation.

Tableau 7 : Statistiques descriptives des sols (mg/kg)

Variabes	Nom	Effectif	Moyenne	Ecart Type	Min.	Q1	Médiane	Q3	Max.
As	Gembloux	3	0,05*	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Olné Biochar	3	0,05*	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Olné Calcimer	3	0,05*	0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
	Olné Compost	3	0,05*	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Olné Témoin	3	0,06*	0,02	0,05	0,05	0,05	0,08	0,08
	Trooz Biochar	3	0,05*	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Trooz Calcimer	3	0,05*	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Trooz Compost	3	0,05*	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Trooz Témoin	3	0,05*	0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
Cd	Gembloux	3	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Olné Biochar	3	0,25	0,03	0,22	0,22	0,27	0,27	0,27
	Olné Calcimer	3	0,21	0,02	0,19	0,19	0,22	0,23	0,23
	Olné Compost	3	0,16	0,01	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17
	Olné Témoin	3	0,27	0,01	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28
	Trooz Biochar	3	0,52	0,04	0,48	0,48	0,54	0,55	0,55
	Trooz Calcimer	3	0,4	0,02	0,38	0,38	0,41	0,41	0,41
	Trooz Compost	3	0,37	0,02	0,35	0,35	0,36	0,39	0,39
	Trooz Témoin	3	0,56	0,04	0,53	0,53	0,56	0,6	0,6
Co	Gembloux	3	0,11*	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Olné Biochar	3	0,11*	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Olné Calcimer	3	0,22	0,20	0,11	0,11	0,11	0,45	0,45
	Olné Compost	3	0,11*	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Olné Témoin	3	0,37	0,45	0,11	0,11	0,11	0,89	0,89
	Trooz Biochar	3	0,11*	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Trooz Calcimer	3	0,12	0,02	0,11	0,11	0,11	0,15	0,15
	Trooz Compost	3	0,38	0,47	0,11	0,11	0,11	0,92	0,92

	Trooz Témoin	3	0,11	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
	Gembloux	3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03
	Olné Biochar	3	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Olné Calcimer	3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Olné Compost	3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
Cr	Olné Témoin	3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
	Trooz Biochar	3	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Trooz Calcimer	3	0,05	0,06	0,01	0,01	0,02	0,11	0,11
	Trooz Compost	3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03
	Trooz Témoin	3	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04
	Gembloux	3	0,2	0,02	0,18	0,18	0,21	0,22	0,22
	Olné Biochar	3	0,12	0,06	0,07	0,07	0,1	0,18	0,18
	Olné Calcimer	3	0,12	0,04	0,09	0,09	0,1	0,17	0,17
	Olné Compost	3	0,10	0,03	0,07	0,07	0,1	0,12	0,12
Cu	Olné Témoin	3	0,11	0,01	0,1	0,1	0,1	0,12	0,12
	Trooz Biochar	3	0,15	0,08	0,11	0,11	0,11	0,24	0,24
	Trooz Calcimer	3	0,14	0,02	0,12	0,12	0,13	0,16	0,16
	Trooz Compost	3	0,13	0,02	0,12	0,12	0,12	0,16	0,16
	Trooz Témoin	3	0,13	0,02	0,11	0,11	0,14	0,14	0,14
	Gembloux	3	2,05	0,26	1,88	1,88	1,92	2,35	2,35
	Olné Biochar	3	10,59	0,39	10,24	10,24	10,51	11,01	11,01
	Olné Calcimer	3	8,72	2,76	7,08	7,08	7,18	11,91	11,91
	Olné Compost	3	6,82	0,08	6,73	6,73	6,86	6,87	6,87
Mn	Olné Témoin	3	11,97	2,80	9,81	9,81	10,96	15,14	15,14
	Trooz Biochar	3	7,57	0,56	6,97	6,97	7,65	8,09	8,09
	Trooz Calcimer	3	5,49	0,19	5,3	5,3	5,5	5,67	5,67
	Trooz Compost	3	6,27	0,08	6,2	6,2	6,24	6,36	6,36
	Trooz Témoin	3	10,35	4,02	7,18	7,18	9	14,87	14,87

Mo	Gembloux	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Olné Biochar	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Olné Calcimer	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Olné Compost	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Olné Témoin	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Trooz Biochar	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Trooz Calcimer	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Trooz Compost	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Trooz Témoin	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ni	Gembloux	3	0,07	0,01	0,06	0,06	0,06	0,08	0,08
	Olné Biochar	3	0,23	0,02	0,2	0,2	0,24	0,24	0,24
	Olné Calcimer	3	0,24	0,08	0,16	0,16	0,23	0,32	0,32
	Olné Compost	3	0,15	0,02	0,13	0,13	0,16	0,17	0,17
	Olné Témoin	3	0,34	0,16	0,25	0,25	0,25	0,53	0,53
	Trooz Biochar	3	0,22	0,02	0,2	0,2	0,23	0,23	0,23
	Trooz Calcimer	3	0,18	0,01	0,17	0,17	0,17	0,19	0,19
	Trooz Compost	3	0,27	0,21	0,14	0,14	0,15	0,51	0,51
	Trooz Témoin	3	0,24	0,03	0,2	0,2	0,26	0,26	0,26
Pb	Gembloux	3	0,17	0,03	0,14	0,14	0,17	0,19	0,19
	Olné Biochar	3	0,18	0,09	0,13	0,13	0,13	0,29	0,29
	Olné Calcimer	3	0,14	0,01	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14
	Olné Compost	3	0,13*	0,00	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
	Olné Témoin	3	0,15	0,02	0,13	0,13	0,14	0,17	0,17
	Trooz Biochar	3	0,14	0,02	0,13	0,13	0,13	0,17	0,17
	Trooz Calcimer	3	0,18	0,06	0,14	0,14	0,14	0,25	0,25
	Trooz Compost	3	0,15	0,03	0,13	0,13	0,14	0,18	0,18
	Trooz Témoin	3	0,15	0,03	0,13	0,13	0,13	0,18	0,18

Zn	Gembloux	3	0,76*	0,07	0,69	0,69	0,77	0,83	0,83
	Olné Biochar	3	9,42	1,43	7,76	7,76	10,24	10,25	10,25
	Olné Calcimer	3	7,32	0,97	6,2	6,2	7,83	7,94	7,94
	Olné Compost	3	5,93	0,23	5,67	5,67	6,06	6,07	6,07
	Olné Témoin	3	9,86	0,59	9,31	9,31	9,8	10,48	10,48
	Trooz Biochar	3	30,5	2,96	27,22	27,22	31,3	32,97	32,97
	Trooz Calcimer	3	20,58	1,19	19,21	19,21	21,26	21,27	21,27
	Trooz Compost	3	19,89	0,69	19,1	19,1	20,2	20,37	20,37
	Trooz Témoin	3	31,9	1,25	30,69	30,69	31,83	33,18	33,18
pH CaCl2	Gembloux	3	6,41	0,0366	6,37	6,37	6,4	6,45	6,45
	Olné Biochar	3	5,13	0,249	4,98	4,98	4,986	5,42	5,42
	Olné Calcimer	3	5,35	0,1713	5,17	5,17	5,359	5,51	5,51
	Olné Compost	3	5,28	0,0627	5,21	5,21	5,291	5,33	5,33
	Olné Témoin	3	5,03	0,104	4,92	4,92	5,052	5,12	5,12
	Trooz Biochar	3	5,23	0,1236	5,13	5,13	5,194	5,37	5,37
	Trooz Calcimer	3	5,69	0,1034	5,62	5,62	5,638	5,8	5,8
	Trooz Compost	3	5,45	0,0491	5,39	5,39	5,458	5,49	5,49
	Trooz Témoin	3	5,14	0,0425	5,1	5,1	5,137	5,18	5,18

* : <LOD

Tableau 8: Test de Grubbs sur les données des sols

Variable aberrante	Nom	Valeur	Données à supprimer (%)
As	Olné calcimer	0,06	11,1%
	Olné Témoin	0,08	
	Trooz Témoin	0,06	
Cd	Olné Biochar	0,22	14,8%
	Olné Compost	0,17	
	Olné Témoin	0,28	
	Trooz calcimer	0,38	
Co	Olné calcimer	0,45	14,8%
	Olné Témoin	0,89	
	Trooz calcimer	0,15	
	Trooz Compost	0,92	
Cr	Olné calcimer	0,01	14,8%
	Olné Compost	0,03	
	Olné Témoin	0,03	
	Trooz Témoin	0,04	
Cu	Olné Témoin	0,12	14,8%
	Trooz Biochar	0,24	
	Trooz Compost	0,16	
	Trooz Témoin	0,11	
Mn	Olné calcimer	11,91	3,7%
Ni	Gembloux	0,08	25,9%
	Olné Biochar	0,20	
	Olné Témoin	0,53	
	Trooz Biochar	0,20	
	Trooz calcimer	0,19	
	Trooz Compost	0,51	
	Trooz Témoin	0,20	
Pb	Olné Biochar	0,29	18,5%
	Olné calcimer	0,13	
	Trooz Biochar	0,17	
	Trooz calcimer	0,25	
	Trooz Témoin	0,18	
Zn	Olné Biochar	7,76	11,1%
	Olné Compost	5,67	
	Trooz calcimer	19,21	
pH CaCl ₂	Olné Biochar	5,42	3,7%

Avant de procéder à l'analyse de la variance, le jeu de donnée a été étudié au travers d'une analyse en composantes principales (ACP). Cette analyse permet d'identifier les relations entre les variables mesurées dans le sol.

Les variables qui font l'objet de cette ACP sont le pH (CaCl₂) ainsi que les teneurs en éléments solubles.

Pour réaliser l'ACP, il faut d'abord identifier les composantes qui synthétisent le maximum d'informations du jeu de données.

Pour ce faire, il faut sélectionner les composantes dont les valeurs propres sont supérieures à la moyenne (c'est-à-dire à 1 pour les valeurs standardisées).

La figure 4 illustre les valeurs propres pour les différents axes du plan factoriel. Sur base de la règle de la moyenne, les quatre premiers axes seront retenus pour l'ACP. Ils cumulent près de 80% de la variabilité des variables à étudier (Annexes).

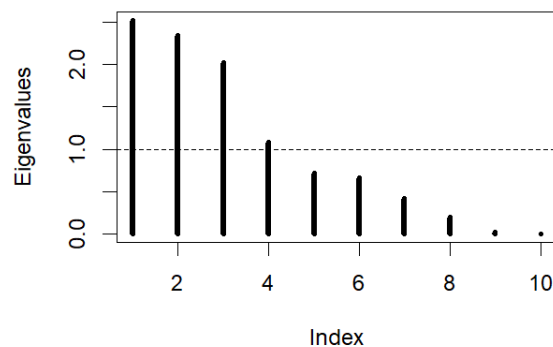


Figure 4 : valeurs propres des composantes de l'ACP

Légende :

Eigenvalues = valeurs propres

Index = indice de la composante

Les composantes retenues sont représentées dans trois plans factoriels comme suit : 'axe1-axe2' ; 'axe1 - axe3' et 'axe1 - axe4', avec suppression de la variable 'molybdène' dont la qualité de représentation est trop faible (jusqu'à $5,09 \cdot 10^{-31}$) pour être prise en compte, en plus d'influer sur la représentation des autres éléments dans le cercle de corrélation (Annexes).

La première composante principale (Dim 1) oppose le manganèse et l'arsenic au reste des variables.

Les variables les plus corrélées au premier axe sont le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb. Les sols ayant donc une valeur élevée sur l'axe 'Dim 1' seront ainsi plus concentrés en ces éléments solubles (Figure 5).

Le second axe met en évidence une corrélation négative du pH et du chrome avec le reste des variables. Cette corrélation sera d'autant plus faible que leur valeur sur l'axe sera petite. Par exemple, le Zn qui est faiblement corrélé à 'Dim 2' ($R=0,13$) le sera également avec le pH qui est lui fortement corrélé à l'axe ($R=-0,79$).

Le nickel et le cobalt sont également très corrélés au deuxième axe (Figure 5).

Le troisième et le quatrième axe mettent en lumière une corrélation négative du manganèse et l'arsenic avec le plomb et le cuivre (Figures 6, 7).

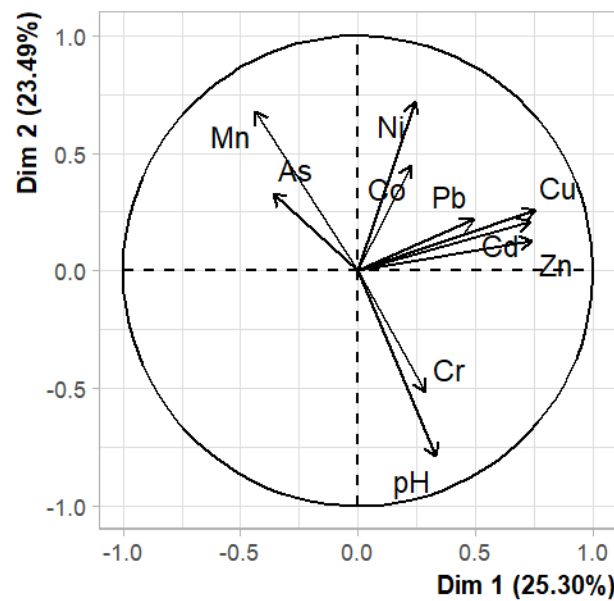


Figure 5 : Cercle de corrélation du premier plan factoriel

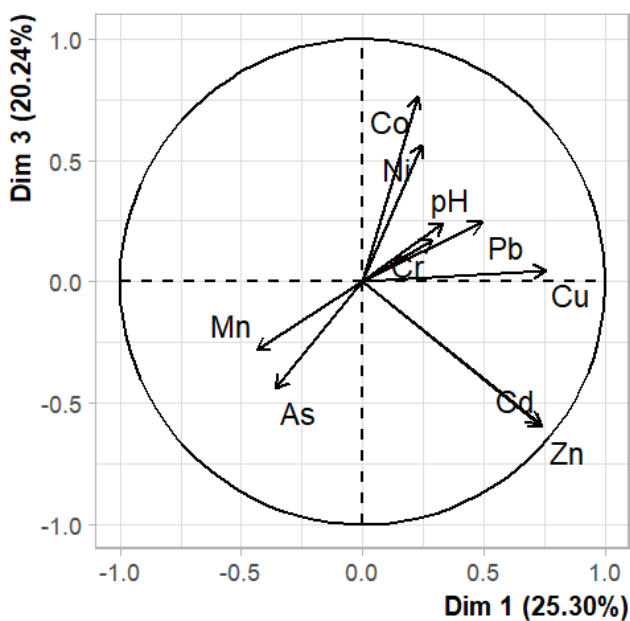


Figure 6 : Cercle de corrélation du deuxième plan factoriel

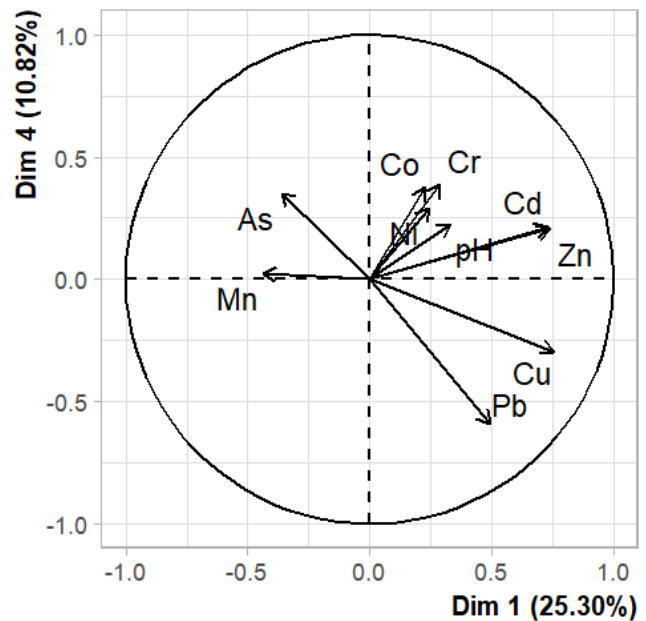


Figure 7 : Cercle de corrélation du troisième plan factoriel

La matrice de corrélation des variables met en évidence deux couples de variables fortement corrélées : le nickel avec cobalt, et le cadmium avec le zinc. Ils ont un coefficient de corrélation respectif de 0,91 et 0,99 (Tableau 9). Par conséquent, des tendances similaires doivent être observées pour ces éléments.

Concernant les autres variables également corrélées positivement ou négativement, des tendances similaires seront remarquées, de manière plus ou moins forte selon leur degré de corrélation.

Tableau 9: Matrice de corrélation des variables

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	pH
As	1	0,073191871	-0,10091084	-0,20290536	-0,23631875	0,383041756	-0,042995734	-0,20496526	0,048111619	-0,30564683
Cd	0,07319187	1	-0,10655211	0,05356262	0,44187717	0,000287979	0,078835053	0,14024564	0,990530649	-0,00839165
Co	-0,10091084	-0,106552105	1	0,02768267	0,20439191	-0,058830166	0,91064252	0,16529231	-0,142664703	0,01328307
Cr	-0,20290536	0,05356262	0,02768267	1	0,04609445	-0,274436242	-0,118978541	-0,02028016	0,054078595	0,50122173
Cu	-0,23631875	0,441877166	0,20439191	0,04609445	1	-0,159306857	0,260501146	0,48471659	0,441535411	-0,02927609
Mn	0,38304176	0,000287979	-0,05883017	-0,27443624	-0,15930686	1	0,22703651	-0,11610901	-0,096417623	-0,74038378
Ni	-0,04299573	0,078835053	0,91064252	-0,11897854	0,26050115	0,22703651	1	0,23576639	0,008661206	-0,28540687
Pb	-0,20496526	0,140245642	0,16529231	-0,02028016	0,48471659	-0,116109012	0,235766387	1	0,104214918	-0,02120097
Zn	0,04811162	0,990530649	-0,1426647	0,05407859	0,44153541	-0,096417623	0,008661206	0,10421492	1	0,04613106
pH	-0,30564683	-0,00839165	0,01328307	0,50122173	-0,02927609	-0,740383778	-0,285406865	-0,02120097	0,04613106	1

6.1.2 Influence des amendements sur les propriétés du sol

Une analyse de la variance à deux facteurs fixes a été utilisée afin d'évaluer l'impact des amendements sur la variation des concentrations solubles en ETMs, ainsi que sur le pH du sol. Pour que le test soit concluant, l'absence d'interaction entre les facteurs 'sol' et 'amendement' doit d'abord être vérifiée (Tableau 10 : 'Interaction A*S'). Si cette condition n'est pas respectée, l'ANOVA devra être décomposée en deux analyses de la variance à un facteur fixe (AV1).

La décomposition se fera selon les modalités du facteur 'sol'. Donc, la source de variation (facteur) de l'AV1 sera l'amendement.

L'ANOVA a mis en évidence une différence très hautement significative pour le cadmium, le pH, et le zinc sur le sol 'Trooz' ; et hautement significative pour le manganèse et le zinc sur le sol 'Olne' (Tableau 10).

Les amendements utilisés exercent donc une influence sur la variation des teneurs en cadmium, zinc, manganèse, et sur le pH.

L'effet du facteur 'sol' observé pour certaines teneurs solubles s'explique par une différence au niveau des caractéristiques initiales des sols (concentration initiale, type des parcelles (maraichère *versus* prairie), etc.).

Tableau 10 : ANOVA des données du sol

Variables	p-valeurs de l'ANOVA		
	Interaction A*S	Amendement	Sol
Cadmium	0,00**	Amendement x Olne : 0,00*** Amendement x Trooz : 0,00***	
Zinc	0,00***	Amendement x Olne : 0,00** Amendement x Trooz : 0,00***	
Cobalt	0,31	0,74	0,82
Chrome	0,61	0,40	0,31
Manganèse	0,63	0,00**	0,02*
Nickel	0,30	0,44	0,73
Cuivre	0,96	0,81	0,10
Plomb	0,45	0,80	0,78
Arsenic	0,80	0,31	0,38
pH CaCl ₂	0,40	0,00***	0,00**

Légende :

* : P-val <0,05 → différence significative

** : P-val <0,01 → différence hautement significative

*** : P-val <0,001 → différence très hautement significative

Afin d'identifier le ou les traitements ayant permis d'obtenir ces résultats, un test de Dunnet est réalisé, uniquement pour le facteur 'amendement' qui est l'objet de recherche de ce travail. Ce test compare les moyennes des modalités des facteurs par rapport à celle du témoin, puis met en évidence celles qui sont significativement différentes du témoin.

Pour les variables dont une interaction entre les facteurs a été observée lors de l'ANOVA, un test de Dunnet par modalité de sol sera réalisé.

Les résultats du test montrent que le compost et le calcimer présentent des valeurs moyennes significativement plus faibles, par rapport au témoin, pour le cadmium, le zinc et le manganèse ; et significativement plus élevées pour le pH.

Le pH a par ailleurs augmenté avec le biochar, le compost et le calcimer de respectivement 0,10 ; 0,28 et 0,44 unités (Tableau 11).

Ce test montre également que valeurs moyennes du biochar sont équivalente à celle du témoin. Le biochar n'a donc eu aucun effet sur la variation des concentrations solubles en ETMs des sols (Figure 6).

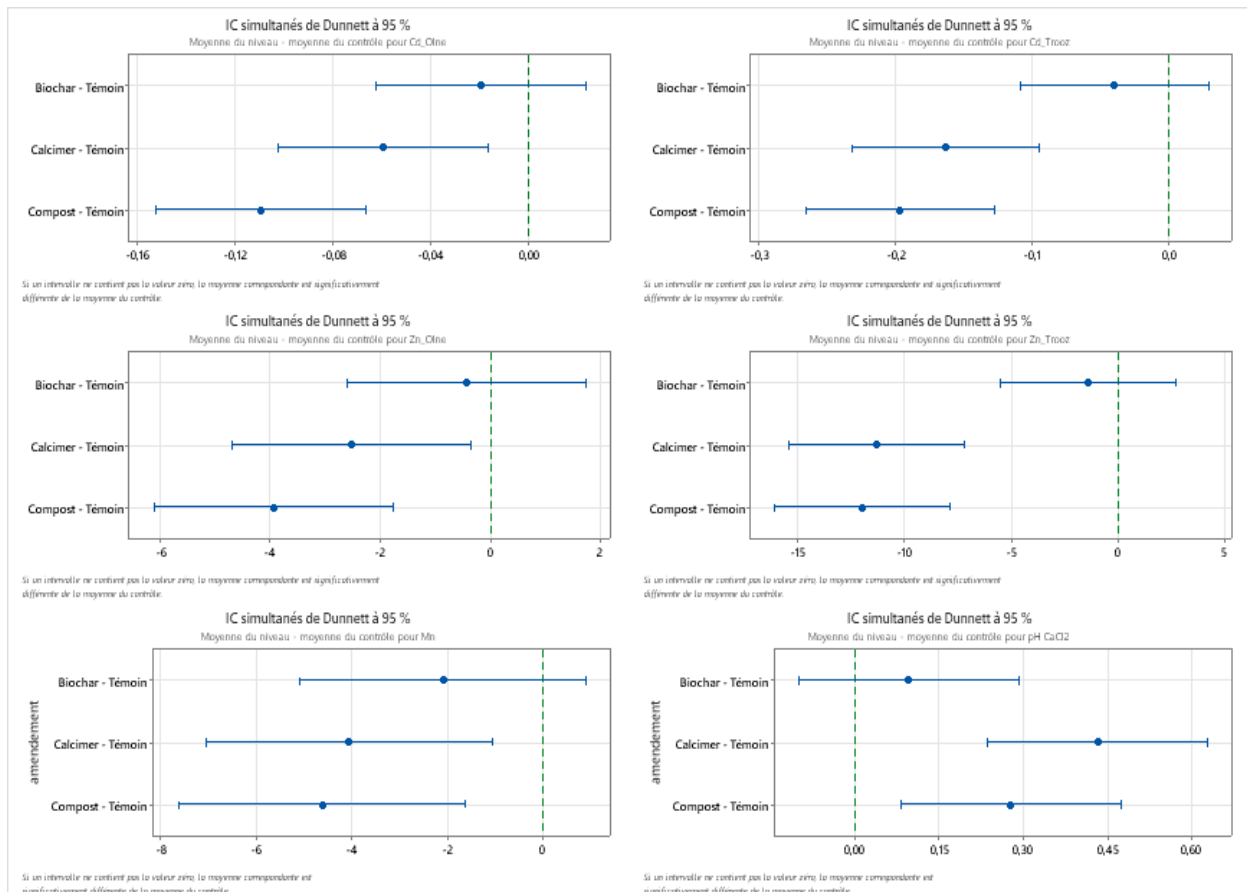


Figure 6 : Test de Dunnett

Bien que le compost permette une diminution en teneur solubles entre 3,3% et 23,4% plus faibles que le calcimer, la différence d'efficacité entre ces deux amendements n'est pas significative, sauf pour dans le cas 'Cadmium Olne' ; comme le démontre le test de Fisher (Tableau 11).

Pour le pH, c'est le calcimer qui permet une augmentation plus importante avec une différence moyenne de 2,9% comparée au compost, mais comme pour le cas précédent, il s'agit d'une différence non significative (Tableau 11).

Tableau 11 : Test de Fisher sur les modalités du facteur ‘amendement’

Cadmium Olne

Amendement	N	Moyenne	Groupement
Biochar	3	0,25	A
Calcimer	3	0,21	A
Compost	3	0,16	B

Cadmium Trooz

amendement	N	Moyenne	Groupement
Biochar	3	0,52	A
Chaux	3	0,40	B
Compost	3	0,37	B

Zinc Olne

amendement	N	Moyenne	Groupement
Biochar	3	9,42	A
Chaux	3	7,32	B
Compost	3	5,93	B

Zinc Trooz

amendement	N	Moyenne	Groupement
Biochar	3	30,50	A
Chaux	3	20,58	B
Compost	3	19,89	B

Manganèse

amendement	N	Moyenne	Groupement
Biochar	6	9,08	A
Chaux	6	7,11	B
Compost	6	6,54	B

pH Cacl2

amendement	N	Moyenne	Groupement
Chaux	6	5,52	A
Compost	6	5,36	A
Biochar	6	5,18	B

6.1.2.1 Relation entre les teneurs solubles et le pH

Comme cela a été expliqué plus haut, les teneurs en cadmium, en zinc et en manganèse diminuent significativement avec le compost et le calcimer. Une augmentation du pH est également constatée lors de l’emploi de ces amendements. La littérature scientifique ayant à de nombreuses reprises évoqué le lien entre l’augmentation du pH et les variations des teneurs en éléments solubles, il s’avère intéressant d’étudier ces variables ensemble.

De plus, l’ACP a mis en évidence une relation antagoniste du pH avec le manganèse. A contrario, aucune relation n’a été observée avec le cadmium et le zinc.

- Relations entre le cadmium, le zinc et le pH

La figure 7 met en évidence une relation globalement linéaire et antagoniste entre le pH et les teneurs en cadmium des deux sols pollués.

La différence significative de concentrations entre les sols, mis en exergue par l'ANOVA est facilement observable sur le graphique.

En effet, les points représentant le sol 'Trooz' se répartissent dans la partie supérieure du plan, où les teneurs en Cd sont les plus élevées, tandis que ceux illustrant 'Olne' sont retrouvés dans la partie inférieure du plan où les concentrations sont les plus faibles.

Pour 'Trooz', les points se concentrent dans trois zones distinguées.

Le premier groupe de points présente des sols dont les teneurs en cadmium sont les plus élevées et les pH les plus faibles. Il s'agit des sols témoins et de ceux traités au biochar.

Ceci illustre bien les résultats du test de Dunnett qui a mis en évidence la proximité, en termes de concentrations, entre le témoin et le biochar.

Les sols du second groupe ont un pH plus élevé et une concentration soluble plus faible que le premier. Il s'agit des échantillons de sol amendés avec du compost.

Enfin, le dernier regroupe les sols avec des pH plus élevés que le deuxième groupe, mais avec des teneurs en éléments solubles proches de ce groupe. Il s'agit des sols amendés avec du calcimer.

Pour 'Olne', en faisant fi des valeurs aberrantes, des tendances similaires sont observées.

D'un côté, il y a les sols témoins et ceux traités au biochar qui ont un pH faible et des concentrations en cadmium élevées. D'un autre, sont observés les sols traités avec du compost et du calcimer, qui ont des teneurs en Cd plus faibles et un pH plus élevé.

En résumé, pour un même pH, la teneur en cadmium ne varie que très faiblement avec application du biochar, comparé à sa non-application (sol témoin). A contrario, une relation décroissante est observée entre le pH et la concentration en cadmium, lorsque le compost et le calcimer sont utilisés. Le compost permet une réduction plus importante du cadmium dans le sol pour un pH plus faible, comparé au calcimer. Dans certains cas de figure, la même tendance est observée, mais pour un pH sensiblement égal.

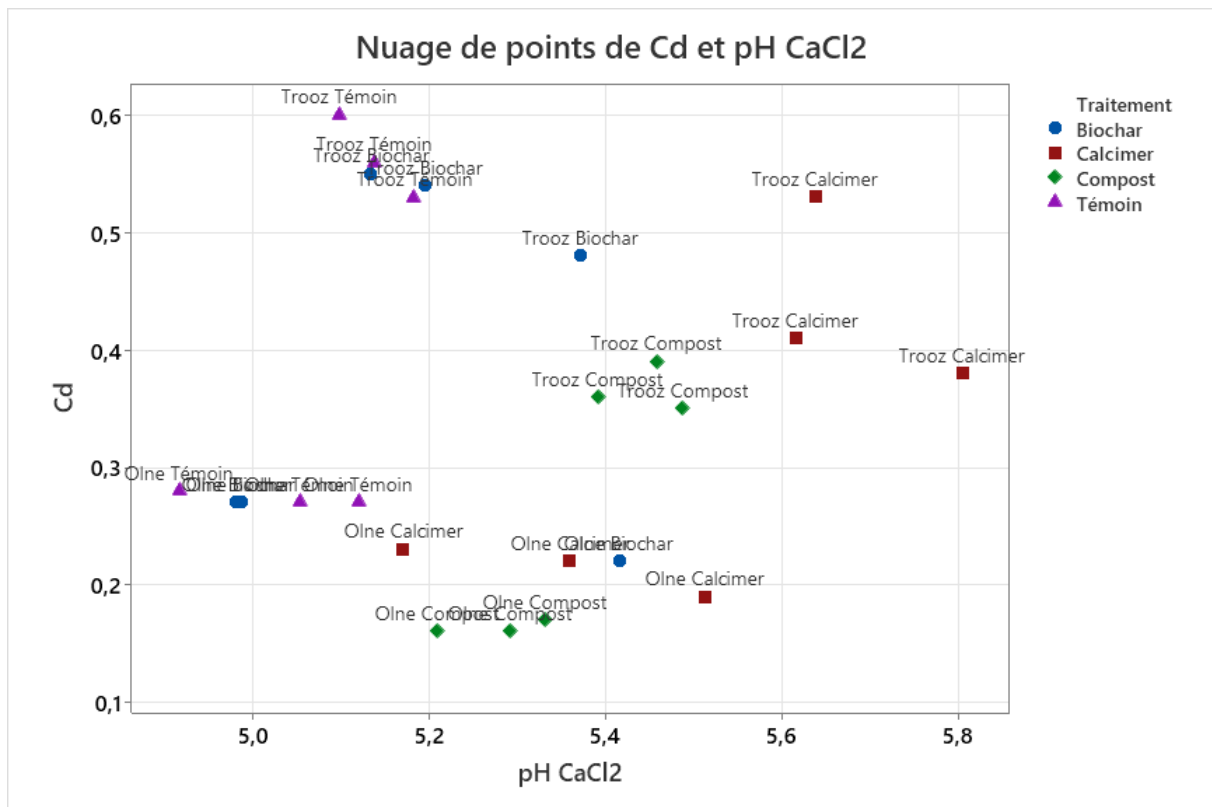


Figure 7 : Variation de la teneur soluble du Cd en fonction du pH

Le cadmium est fortement corrélé au zinc ($R=0,99$). Par analogie, les tendances observées pour le cadmium est également d'application pour le zinc. Il existe ainsi une relation antagoniste entre l'augmentation du pH et la variation de la concentration soluble du zinc.

- Relation entre le manganèse et le pH

La figure 8 illustre la relation antagoniste entre le pH et le manganèse mise en évidence par l'ACP.

En effet, une diminution de la concentration en Mn est observée lorsque le pH du sol augmente.

Pour un même amendement, les teneurs solubles en manganèse ainsi que les pH observés pour le sol 'Olne' sont généralement plus élevées que chez 'Trooz'. Ceci s'explique par leurs caractéristiques initiales différentes.

Pour 'Trooz', les concentrations les plus élevées sont observées tout d'abord pour les témoins et 'biochar', puis pour les sols avec le traitement 'compost' ; et enfin, les sols amendés avec du calcimer, qui présentent les teneurs les plus faibles et les pH les plus élevés.

Pour 'Olne', les points représentant les sols traités au biochar ainsi que les témoins sont localisés dans une même zone du graphique. Il peut ainsi en être déduit que la variation de la teneur en manganèse suite à l'ajout de biochar, est négligeable, par rapport à un sol non amendé (témoin). Ceci concorde avec les résultats du test de Dunnet.

Bien le graphique montre que les sols avec du calcimer ont des concentrations et un pH plus élevé que les sols avec du compost, les points d'illustration sont assez proches ce qui laisse apprécier de la différence assez minime entre les deux amendements, comme cela a été constaté avec le test de Fisher précédent.

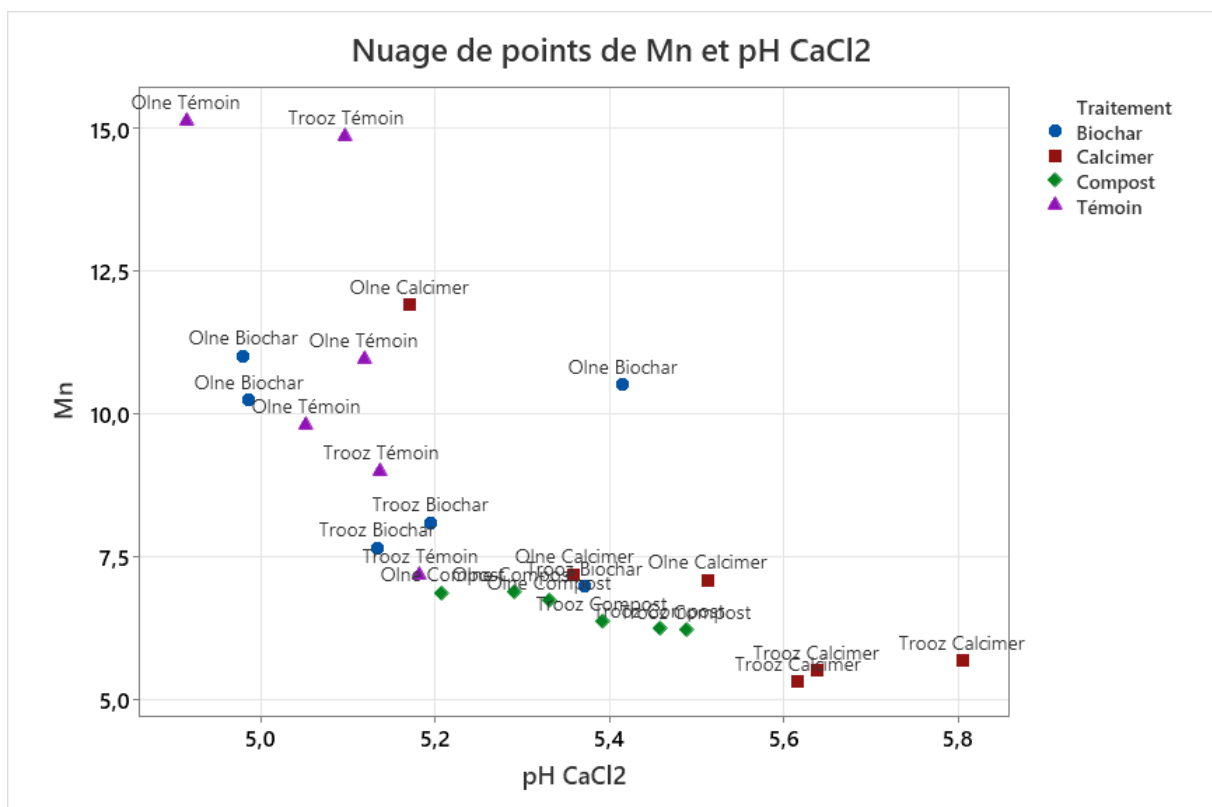


Figure 8 : Variation de la teneur soluble du Mn en fonction du pH

6.2 Effet des amendements sur la laitue

6.2.1 Analyse descriptive des données

Avant de procéder au traitement des données, il est important de notifier une perte importante de la solution de l'échantillon 27 (Trooz Biochar) qui n'a pas permis le dosage de tous les éléments étudiés. Seules les teneurs en cadmium, cuivre, fer et plomb ont pu être mesurées.

De plus, cet échantillon a été analysé par un spectromètre d'absorption atomique alors que les autres solutions ont été mesurées par ICP-OES.

Néanmoins, des comparaisons entre appareils ont confirmé l'égalité des mesures entre les deux appareils et les valeurs ont été conservées.

L'analyse des statistiques descriptives du jeu de données permet d'identifier de fortes variabilités dans certaines mesures, notamment pour les variables zinc et poids (Tableau 12). De plus, le test de Grubbs met en évidence entre 3,7 et 18,5% de valeurs aberrantes, selon les variables (Tableau 13).

Cependant, pour les mêmes raisons évoquées pour le jeu de données des sols, ces valeurs ne seront pas supprimées. Par conséquent, certains les résultats pourraient être biaisés, ce qu'il faudra prendre en compte lors de leur interprétation.

Tableau 12 : Statistiques descriptives des concentrations en ETMs et du poids des laitues (mg/kg de poids frais)

Variables	Nom	Effectif	Moyenne	Ecart-Type	Minimum	Q1	Médiane	Q3	Maximum
Al	Olne Biochar	3	1,10	0,32	0,78	0,78	1,09	1,43	1,43
	Olne Chaux	3	0,81	0,24	0,54	0,54	0,89	1,02	1,02
	Olne Compost	3	0,92	0,45	0,49	0,49	0,89	1,38	1,38
	Olne Témoin	3	0,91	0,28	0,69	0,69	0,82	1,22	1,22
	Trooz Biochar	2	0,91	0,07	0,86	*	0,91	*	0,96
	Trooz Chaux	3	0,81	0,34	0,49	0,49	0,76	1,17	1,17
	Trooz Compost	3	1,08	0,17	0,94	0,94	1,02	1,28	1,28
	Trooz Témoin	3	1,52	1,33	0,46	0,46	1,08	3,01	3,01
As	Olne Biochar	3	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,035	0,03
	Olne Chaux	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Olne Compost	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Olne Témoin	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Trooz Biochar	2	0,02	0,01	0,01	*	0,02	*	0,02
	Trooz Chaux	3	0,01*	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	Trooz Compost	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Trooz Témoin	3	0,04	0,02	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05
Cd	Olne Biochar	3	0,67	0,05	0,62	0,62	0,68	0,71	0,71
	Olne Chaux	3	0,63	0,11	0,55	0,55	0,59	0,75	0,75
	Olne Compost	3	0,51	0,05	0,45	0,45	0,51	0,56	0,56
	Olne Témoin	3	0,68	0,01	0,67	0,67	0,67	0,70	0,70
	Trooz Biochar	3	1,00	0,16	0,81	0,81	10,73	11,05	11,05
	Trooz Chaux	3	0,69	0,12	0,58	0,58	0,68	0,82	0,82
	Trooz Compost	3	0,77	0,27	0,47	0,47	0,88	0,97	0,97
	Trooz Témoin	3	0,89	0,27	0,60	0,60	0,93	1,13	1,13
Cr	Olne Biochar	3	0,12	0,03	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15

	Olne Chaux	3	0,09	0,02	0,08	0,08	0,09	0,11	0,11
	Olne Compost	3	0,14	0,06	0,10	0,10	0,12	0,21	0,21
	Olne Témoin	3	0,10	0,04	0,08	0,08	0,08	0,14	0,14
	Trooz Biochar	2	0,09	0,05	0,06	*	0,09	*	0,13
	Trooz Chaux	3	0,09	0,04	0,05	0,05	0,10	0,11	0,11
	Trooz Compost	3	0,10	0,04	0,06	0,06	0,10	0,14	0,14
	Trooz Témoin	3	0,13	0,06	0,09	0,09	0,09	0,20	0,20
Cu	Olne Biochar	3	0,73	0,20	0,51	0,51	0,79	0,88	0,88
	Olne Chaux	3	0,59	0,06	0,52	0,52	0,60	0,63	0,63
	Olne Compost	3	0,63	0,03	0,61	0,61	0,62	0,66	0,66
	Olne Témoin	3	0,58	0,14	0,42	0,42	0,65	0,66	0,66
	Trooz Biochar	3	0,91	0,04	0,87	0,87	0,91	0,96	0,96
	Trooz Chaux	3	0,72	0,10	0,60	0,60	0,76	0,79	0,79
	Trooz Compost	3	0,75	0,13	0,64	0,64	0,71	0,90	0,90
	Trooz Témoin	3	0,85	0,28	0,60	0,60	0,80	1,14	1,14
Fe	Olne Biochar	3	4,84	0,69	4,10	4,10	4,95	5,46	5,46
	Olne Chaux	3	4,65	0,60	4,16	4,16	4,48	5,32	5,32
	Olne Compost	3	4,63	0,46	4,10	4,10	4,81	4,96	4,96
	Olne Témoin	3	4,75	0,51	4,34	4,34	4,60	5,32	5,32
	Trooz Biochar	3	7,14	2,89	5,24	5,24	5,72	10,46	10,46
	Trooz Chaux	3	3,87	0,69	3,10	3,10	4,09	4,42	4,42
	Trooz Compost	3	4,37	0,75	3,87	3,87	4,00	5,23	5,23
	Trooz Témoin	3	5,37	1,99	3,15	3,15	5,99	6,98	6,98
Mn	Olne Biochar	3	6,23	0,53	5,75	5,75	6,15	6,79	6,79
	Olne Chaux	3	5,84	1,62	4,75	4,75	5,05	7,70	7,70
	Olne Compost	3	5,16	0,39	4,91	4,91	4,96	5,60	5,60
	Olne Témoin	3	7,06	1,86	5,78	5,78	6,21	9,19	9,19
	Trooz Biochar	2	37,45	0,13	36,56	*	37,45	*	38,34

	Trooz Chaux	3	2,08	0,25	1,88	1,88	2,00	2,36	2,36
	Trooz Compost	3	2,74	0,86	1,78	1,78	3,00	3,43	3,43
	Trooz Témoin	3	2,88	1,45	1,64	1,64	2,52	4,48	4,48
Mo	Olne Biochar	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Olne Chaux	3	0,02*	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Olne Compost	3	0,02*	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Olne Témoin	3	0,02*	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Trooz Biochar	2	0,02*	0,00	0,02	*	0,02	*	0,02
	Trooz Chaux	3	0,02*	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Trooz Compost	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Trooz Témoin	3	0,02*	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ni	Olne Biochar	3	0,07	0,02	0,04	0,04	0,08	0,08	0,08
	Olne Chaux	3	0,05	0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
	Olne Compost	3	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
	Olne Témoin	3	0,06	0,01	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07
	Trooz Biochar	2	0,07	0,01	0,06	*	0,07	*	0,08
	Trooz Chaux	3	0,04	0,01	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05
	Trooz Compost	3	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04
	Trooz Témoin	3	0,12	0,09	0,04	0,04	0,11	0,22	0,22
Pb	Olne Biochar	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Olne Chaux	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Olne Compost	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	Olne Témoin	3	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Trooz Biochar	3	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	Trooz Chaux	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Trooz Compost	3	0,01*	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
	Trooz Témoin	3	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02

Zn	Olne Biochar	3	15,64	2,81	12,54	12,54	16,37	18,01	18,01
	Olne Chaux	3	12,98	2,41	11,50	11,50	11,67	15,76	15,76
	Olne Compost	3	11,06	0,39	10,67	10,67	11,07	11,46	11,46
	Olne Témoin	3	14,48	0,40	14,10	14,10	14,44	14,89	14,89
	Trooz Biochar	2	27,90	1,85	26,59	*	27,90	*	29,21
	Trooz Chaux	3	19,02	1,64	17,19	17,19	19,49	20,38	20,38
	Trooz Compost	3	15,79	3,71	11,56	11,56	17,39	18,44	18,44
	Trooz Témoin	3	40,10	23,50	16,90	16,90	39,50	63,80	63,80
Poids frais (g)	Olne Biochar	3	31,92	11,90	18,25	18,25	37,57	39,95	39,95
	Olne Chaux	3	35,99	11,32	27,36	27,36	31,80	48,80	48,80
	Olne Compost	3	35,70	12,52	21,40	21,40	41,00	44,70	44,70
	Olne Témoin	3	30,04	6,40	25,73	25,73	27,00	37,40	37,40
	Trooz Biochar	3	27,70	22,00	4,00	4,00	31,50	47,50	47,50
	Trooz Chaux	3	36,71	3,99	32,67	32,67	36,80	40,65	40,65
	Trooz Compost	3	37,33	4,60	32,80	32,80	37,20	42,00	42,00
	Trooz Témoin	3	25,63	15,06	9,43	9,43	28,26	39,20	39,20

* : < LOD

Tableau 13 : Test de Grubbs sur les données des laitues

Variable aberrante	Nom	Valeur	Données à supprimer (%)
Al	Olné Calcimer	3,01	3,7%
As	Gembloux	0	14,8%
	Olné Biochar	0,03	
	Trooz Compost	0,02	
	Trooz Témoin	0,02	
Cu	Trooz Témoin	0,52	3,7%
Fe	Olné Calcimer	6,98	7,4%
	Trooz Témoin	5,32	
Mo	Gembloux	0,01	18,5%
	Olné Biochar	0,01	
	Olné Compost	0,20	
	Trooz Compost	0,01	
	Trooz Témoin	0,01	
Ni	Trooz Témoin	0,06	3,7%
Pb	Gembloux	0	14,8%
	Olné Biochar	0,02	
	Olné Compost	0,01	

Afin de visualiser les relations existantes entre les variables, une ACP est réalisée.

Les variables faisant l'objet de l'ACP sont les teneurs en micro-éléments ainsi que la biomasse des laitues.

Le tableau des valeurs propres des composantes principales indique que les trois premiers axes ont une valeur supérieure à la moyenne (Tableau 14). Ils doivent donc être retenus pour faire l'ACP.

Ces trois composantes synthétisent 74,3% de la variabilité du jeu de données (Tableau 14).

Les composantes retenues sont représentées dans les deux premiers plans factoriels de la manière suivante : 'axe1- axe2' ; 'axe1 - axe3'.

Tableau 14 : Valeurs propres des composantes principales

	Valeur propre	Variance (%)	Variance cumulée (%)
Composante 1	5,35	44,6	44,6
Composante 2	2,12	17,7	62,3
Composante 3	1,44	12,0	74,3
Composante 4	0,92	7,7	82,0
Composante 5	0,66	5,5	87,5
Composante 6	0,58	4,8	92,3
Composante 7	0,34	2,9	95,2
Composante 8	0,23	1,9	97,1
Composante 9	0,18	1,5	98,6
Composante 10	0,13	1,1	99,7
Composante 11	0,03	0,2	99,9
Composante 12	0,01	0,1	100

La matrice de corrélation montre que le poids est corrélé négativement avec tous les éléments dosés dans les salades, à l'exception du plomb. Ainsi, une augmentation de la biomasse s'accompagnerait généralement d'une baisse de la concentration en éléments.

Une forte corrélation entre le nickel et le zinc ($R=0,91$) est également constatée. Par conséquent, une variation de la teneur du premier devrait également être observée chez le deuxième (Tableau 15).

Tableau 15 : Matrice de corrélation des variables

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Poids
Al	1	0.5353701	0.45412582	0.09454234	0.2122434	0.6447045	0.1086073	-0.0454649	0.78500705	0.16664211	0.7225618	-0.3433432
As	0.53537006	1	0.58899837	0.20389965	0.6324084	0.5957301	-0.1205769	0.30484401	0.79486719	0.59976532	0.79987887	-0.3630481
Cd	0.45412582	0.5889984	1	0.03935429	0.6329897	0.6288744	-0.1192054	0.17942485	0.61503328	0.4608233	0.7532266	-0.1272611
Cr	0.09454234	0.2038996	0.03935429	1	0.3600725	0.3873576	0.07972689	-0.0251453	0.03792353	0.01700953	0.05995031	-0.5989477
Cu	0.21224336	0.6324084	0.6329897	0.36007249	1	0.5580817	-0.4055661	0.36933497	0.39598145	0.37628325	0.56587761	-0.2682185
Fe	0.64470445	0.5957301	0.6288744	0.38735758	0.5580817	1	0.31530798	-0.0591137	0.74098952	0.36407188	0.69595386	-0.4657
Mn	0.1086073	-0.1205768	-0.1192054	0.07972689	-0.4055661	0.315308	1	-0.3332932	0.12810289	-0.0837723	-0.2044979	-0.1825997
Mo	-0.0454649	0.304844	0.17942485	-0.0251453	0.369335	-0.0591137	-0.3332932	1	0.13897341	0.33508313	0.15249567	0.34856345
Ni	0.78500705	0.7948672	0.61503328	0.03792353	0.3959814	0.7409895	0.12810289	0.13897341	1	0.35172205	0.90632798	-0.3224484
Pb	0.16664211	0.5997653	0.4608233	0.01700953	0.3762832	0.3640719	-0.0837723	0.33508313	0.35172205	1	0.40500038	0.02511083
Zn	0.7225618	0.7998789	0.7532266	0.05995031	0.5658776	0.6959539	-0.2044979	0.15249567	0.90632798	0.40500038	1	-0.3172859
Poids	-0.3433432	-0.3630481	-0.1272611	-0.5989477	-0.2682185	-0.4657	-0.1825997	0.34856345	-0.3224484	0.02511083	-0.3172859	1

La première composante résume près de 45% de la variabilité au sein du jeu de données.

Sur le premier axe, toutes les variables sont corrélées positivement, à l'exception du poids et du manganèse. Les variables les plus corrélées à la première composante sont Pb, Cu, Cd, As, Zn, Ni, Al et Fe. Les salades ayant une valeur élevée sur cet axe seront donc riches en ces éléments (Figure 9).

Sur la seconde composante, ce sont le poids, le molybdène, le manganèse et le chrome qui sont les plus corrélés. Les deux premières variables s'opposent aux deux dernières sur cette axe. Par conséquent, une salade avec une biomasse élevée et riche en Mo sera pauvre en Mn et en Cr (Figure 9).

La projection des variables dans le second plan factoriel offre une meilleure représentation du chrome ($\text{Cos}^2_{\text{Dim } 3}=0,59$), qui est corrélée négativement à la troisième composante, avec le cuivre (Figure 10).

Le reste des variables ne sont pas très bien représentées sur le troisième axe, leur interprétation ne serait pas des plus correcte d'autant plus que cet axe n'explique que 12% de la variabilité (Figure 10).

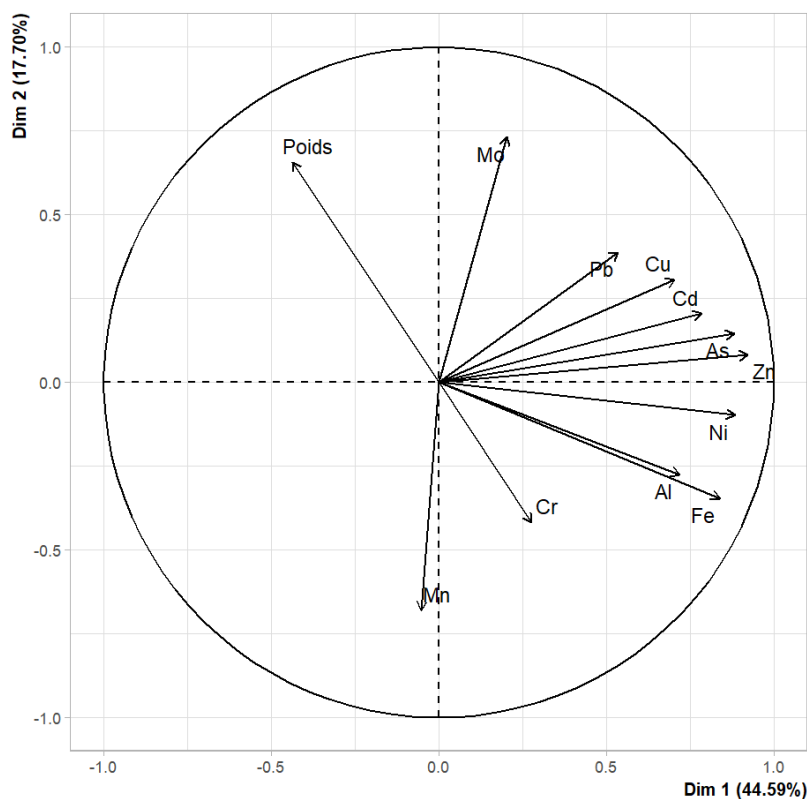


Figure 9 : Cercle de corrélation de l'ACP dans le premier plan factoriel

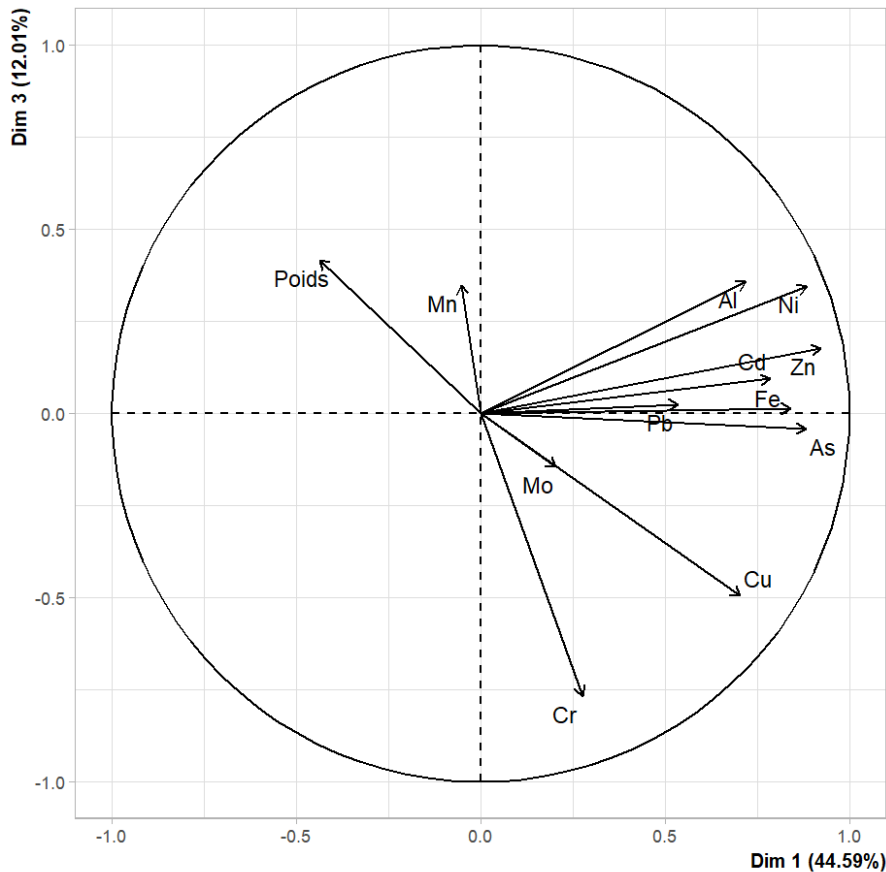


Figure 10 : Cercle de corrélation de l'ACP dans le deuxième plan factoriel

6.2.2 Analyse de la variance des teneurs en éléments dans la laitue

L'analyse de la variance va permettre d'évaluer les effets des amendements sur les caractéristiques des laitues.

Pour ce faire, l'absence d'interactions entre les facteurs 'sol' et 'amendement' devra d'abord être vérifiée. En présence d'interactions, l'ANOVA devra être décomposée en deux analyses de la variance à un facteur fixe (AV1). La décomposition se fait selon en fonction des modalités du facteur sol. Donc, le facteur de l'AV1 sera l'amendement.

Aucune interaction entre les facteurs 'sol' et 'amendement' n'a été observée pour les variables (Tableau 12). De ce fait, une décomposition de l'ANOVA n'est pas nécessaire.

Avec une p-valeur de 0,04, la variable nickel est la seule parmi les 12 testées présentant une variabilité significativement différente de zéro (Tableau 16). L'influence des amendements a donc été vérifiée pour le nickel.

Bien qu'une forte corrélation entre le nickel et le zinc ait été mise en évidence lors de l'ACP, ceci ne s'est pas reflété dans les résultats de l'ANOVA, qui n'a pas indiqué une variation significative la concentration en zinc.

L'effet du facteur sol observé pour certaines variables s'explique par une différence au niveau des caractéristiques des sols (concentration initiale, exploitation des parcelles, etc.).

Tableau 16 : ANOVA sur les données des salades

Variables	p-valeurs de l'ANOVA		
	Interaction A*S	Amendement	Sol
Cadmium	0,53	0,14	0,00**
Zinc	0,20	0,07	0,00**
Aluminium	0,67	0,68	0,55
Fer	0,25	0,16	0,41
Chrome	0,57	0,63	0,48
Manganèse	0,46	0,23	0,00***
Nickel	0,23	0,04*	0,35
Molybdène	0,94	0,37	0,06
Cuivre	0,80	0,25	0,01**
Plomb	1,00	0,43	0,32
Arsenic	0,08	0,13	0,12
Poids	0,96	0,52	0,76

Légende :

* : P-val <0,05 → différence significative

** : P-val <0,01 → différence hautement significative

*** : P-val <0,001 → différence très hautement significative

Afin d'identifier les amendements étant à l'origine de la variation de la teneur en nickel, un test de Dunnett a été réalisé.

Les résultats du test indiquent que le compost présente une moyenne significativement plus faible que le témoin. L'application de cet amendement entrainerait ainsi une diminution importante de la concentration en nickel dans les laitues, comparé aux autres amendements (Figure 11).

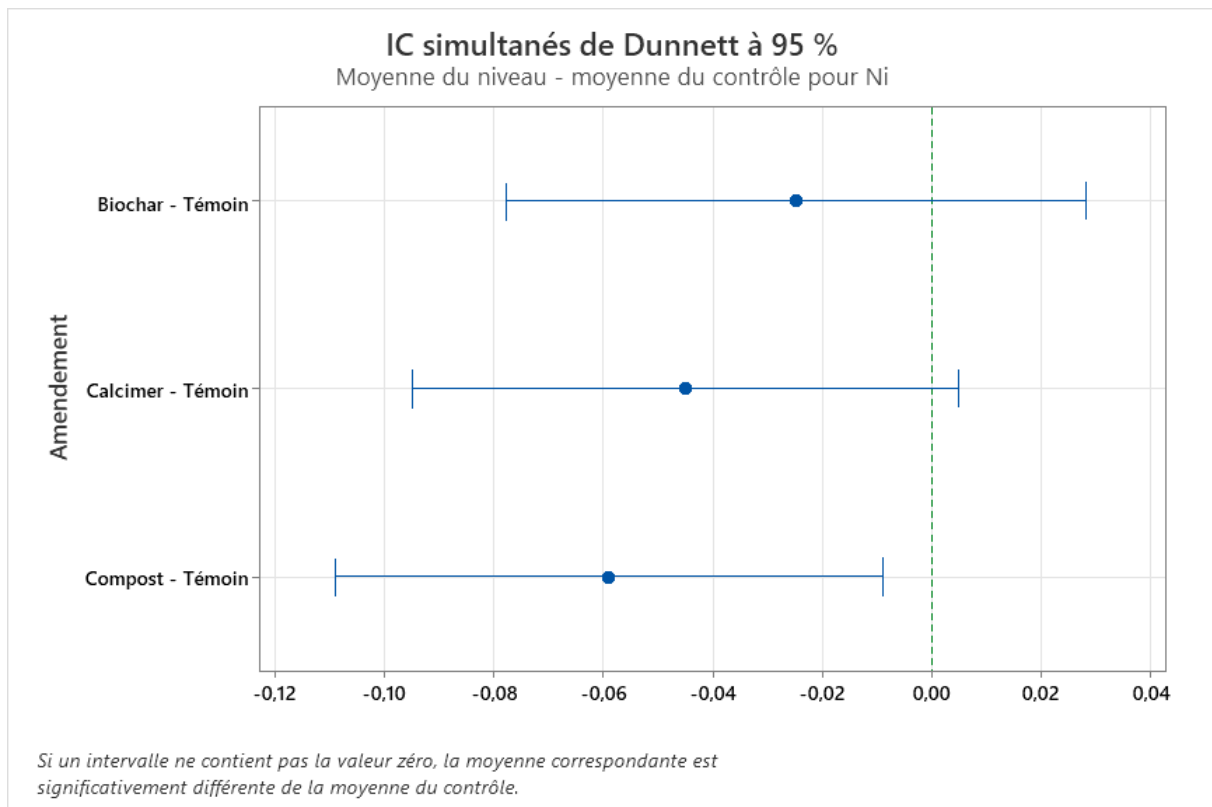


Figure 11 : Test de Dunnett sur le nickel

7 Transfert sol-plante

Pour rappel, les analyses statistiques ont montré que l'utilisation de compost et de calcimer provoquait une diminution de la teneur en cadmium, zinc et manganèse, ainsi qu'une augmentation du pH du sol. Il a aussi été remarqué que le compost entraînait une baisse significative de la concentration en nickel dans la salade.

Les variations en concentrations significatives observées dans le sol n'ont pas été identifiées dans les salades et vice-versa. Cependant, les salades cultivées sur du sol amendé avec du compost ou du calcimer ont une concentration moyenne en Cd, Mn, et Zn plus faible que celles sur sol non amendé (témoin) ou avec du biochar (Tableau 13). La diminution de ces éléments dans le sol s'est donc reflétée au niveau des salades, mais pas de manière suffisamment importante pour être mise en avant par l'ANOVA.

La figure 12 permet de comparer les teneurs en éléments ayant varié significativement dans le sol ou dans les salades.

En-dehors du cadmium, tous les autres éléments mesurés dans la salade sont en quantité plus faible que dans le sol. En effet, les valeurs médianes (Q_2) du cadmium, observées dans les salades sont supérieures à celles quantifiées dans le sol, et ce peu importe le traitement appliqué. Tandis que pour le zinc, le manganèse et le nickel l'inverse est observé (Tableau 13).

En comparaison, pour le sol de référence Gembloux, les teneurs en éléments sont toujours plus élevées dans les salades que dans la solution du sol sauf pour le nickel (Tableau 17).

Dans le cas du cadmium, les teneurs retrouvées dans les laitues sont en moyenne deux fois plus élevées que celles dans les sols pollués (Tableau 17).

Pour le sol de référence Gembloux, les concentrations dans les plantes sont cinq fois plus élevées.

La concentration en cadmium diminue dans le sol avec le calcimer et le compost ce qui est également observé pour la salade. À l'inverse, pour le biochar, les teneurs mesurées dans le sol sont égales à celle du témoin ($Q_{2\text{-témoin}}=0,40$; $Q_{2\text{-biochar}}=0,37$) ; alors qu'au niveau de la laitue, sa teneur est supérieure au témoin ($Q_{2\text{-témoin}}=0,65$; $Q_{2\text{-biochar}}=0,76$). Bien qu'il s'agisse d'une augmentation négligeable (cf. Figure 6 ; Figure 12), il est important de le souligner.

En moyenne, la moitié de la teneur en manganèse soluble des sols amendés est retrouvée dans les feuilles de laitues. Sur les sols pollués sans amendement, cette valeur est plus faible, elle est de 23% (Tableau 17).

Comparativement, les concentrations dans la salade sont presque deux fois plus élevées que les concentrations solubles chez le sol de référence.

Entre 16 et 32% des teneurs solubles en nickel ont été prélevées par les salades contaminées (Tableau 17). En effet, pour le sol et les salades, les traitements 'témoin' et 'biochar' ont les valeurs les plus élevées alors que 'calcimer' et 'compost' sont plus faibles et sensiblement égaux.

A titre de comparaison, le transfert sol-plante est de 43% pour 'Gembloux'.

Les concentrations en zinc mesurées au niveau des sols et des végétaux amendés avec du compost et du biochar sont sensiblement égales. Tandis que pour les traitements 'calcimer' et 'témoin' les concentrations observées dans les salades sont respectivement 15 et 31% plus élevées (Tableau 17).

Pour le sol de référence les salades ont des teneurs cinq fois plus élevées que le sol.

En résumé, les éléments-traces métalliques sont transférés du sol vers la plante de manière plus ou moins importante selon l'élément.

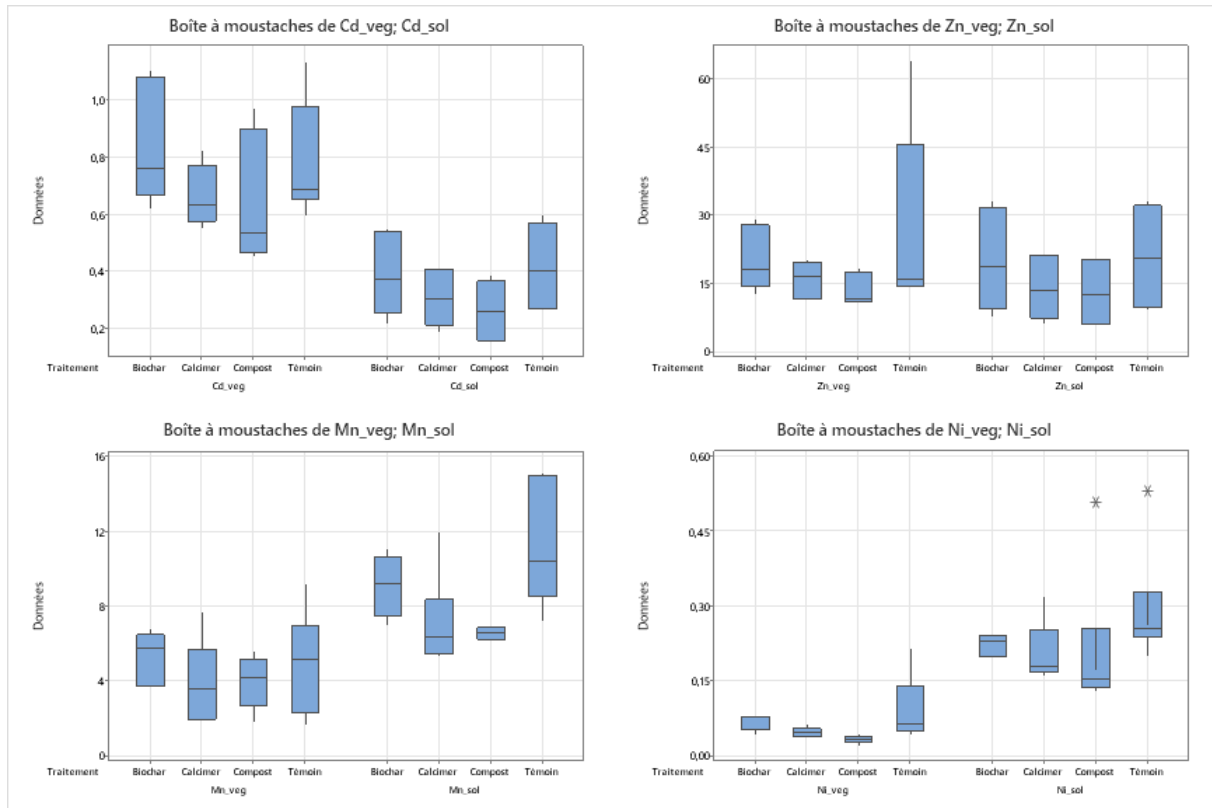


Figure 12 : Boîtes à moustache du Cd, Zn, Mn et Ni pour le sol et les salades(=veg)

Tableau 17 : Rapport plante/sol

	Cadmium	Manganèse	Nickel	Zinc
Gembloux	5	1,79	0,43	5,16
Témoin	1,87	0,23	0,32	1,31
Biochar	2,15	0,58	0,30	1,03
Compost	2,16	0,60	0,16	1,04
Calcimer	2,42	0,56	0,23	1,15

8 Discussion

8.1 Effet des amendements sur les propriétés du sol

Les analyses statistiques ont montré que les concentrations en cadmium, en zinc et en manganèse ont significativement diminué dans le sol, suite à l'utilisation de compost et de calcimer. Par ailleurs, cette diminution s'avère être corrélée avec l'augmentation du pH du sol, ce qui a été confirmé à de nombreuses reprises dans la littérature scientifique (Mawof et al., 2022).

Le pH joue un rôle important dans la spéciation du cadmium, qui est un facteur primordial pour son immobilisation dans la phase solide du sol. Ceci passe par l'adsorption de cations Cd^{2+} sur des oxydes/hydroxydes chargés positivement, principalement d'aluminium, de manganèse ou de fer ; ou une précipitation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Baize et al., 2007 ; Ross, 1994). Cette réaction chimique permet de retenir le cadmium sous une forme très peu échangeable.

Le zinc est un élément essentiel aux plantes, mais devient toxique à de fortes concentrations (Das et al., 1997).

La mobilité du zinc, dépend fortement du pH du sol. En effet, sa solubilité diminue avec l'augmentation du pH, et sa capacité à repasser en solution diminue de façon importante lorsque le pH dépasse 5,5 (Dang et al., 1994 ; Harter, 1983).

De plus, il présente des similarités géochimiques et environnementales avec le cadmium, ce qui peut expliquer leur forte corrélation observée lors de l'ACP (Das et al., 1997). Ces ressemblances font qu'ils entrent en compétition au niveau des sites de sorptions. Dans cette compétition, le zinc est défavorisé face au cadmium, car ce dernier présente plus d'affinité avec le sol pour l'adsorption (Moreira et Alleoni, 2010).

Cependant, ceci ne s'est pas reflété au niveau des résultats. En effet, les quantités retenues dans la phase solide du sol après application des traitements sont équivalentes pour le zinc et le cadmium.

Tout comme le zinc, le manganèse est un oligoélément. Il est présent dans le sol sous forme d'oxyde, échangeable ou est lié à la matière organique. Lorsque le pH du sol augmente, le manganèse passe de sa forme échangeable (Mn^{2+}) à un oxyde qui peut immobiliser des ETMs comme le cadmium, le zinc et le manganèse (Miyata et al., 2007 ; Rengel, 2000 ; Schulte et Kelling, 1999).

Ainsi, une baisse en concentration soluble du manganèse s'accompagnerait d'une diminution d'autres éléments en traces métalliques et d'une augmentation du pH. Ceci concorde avec les résultats obtenus.

Les recherches de Schulte et Kelling (1999) montrent que la matière organique est un facteur influençant la disponibilité du manganèse, en plus du pH. En effet, la teneur échangeable en Mn serait corrélée positivement à celle de la matière organique. Ceci pourrait donc expliquer le fait que le compost est l'amendement qui a globalement été le plus efficace pour réduire les ETMs solubles.

Effectivement, le compost est l'amendement le plus riche en matières organiques, comparé au calcimer et au biochar. La minéralisation de la MO augmente la quantité d'ions hydroxyles et par conséquent le pH. Ces ions hydroxyles sont obtenus par échange de ligands en présence de bases échangeables tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ (Hargreaves et al., 2008). Ces cations jouent un rôle important, car ils permettent l'adsorption des ETMs, dont le cadmium (Sanchez-Martin et Sanchez-Camazano, 1993). Cette adsorption se fait par échange des cations au niveau de la matière organique et des argiles (Gerard, 2000). Il existe donc une corrélation entre la quantité de matière organique d'un amendement et son potentiel d'échange cationique (Levi-Minzi et al., 1976).

Ceci pourrait donc expliquer le fait que le compost a permis d'immobiliser autant d'ETMs que le calcimer mais à un pH plus faible.

Le calcimer est l'amendement qui a contribué à la meilleure augmentation du pH. Ceci concorde avec les recherches de Woldetsadik et al. (2016) qui ont montré que l'utilisation d'amendements calciques permet une plus grande augmentation du pH que d'autres amendements comme le biochar, ou des amendements organiques. L'augmentation du pH se fait grâce à l'interaction des ions CO_3^{2-} avec les molécules d'eau, ce qui libère des ions hydroxyles (Woldetsadik et al., 2016).

Les attentes de performances n'ont pas été satisfaites par tous les amendements.

En effet, le biochar n'a pas montré de résultats concluants concernant sa capacité à réduire les teneurs solubles en ETMs.

Les avis quant à son efficacité dans le monde scientifique sont divergents, selon le matériau qui le compose. Le biochar peut être fabriqué à partir d'une pléthore d'éléments, et selon différents procédés. Par conséquent, ses caractéristiques intrinsèques sont fluctuantes d'un biochar à un

autre. Par exemple, un même biochar peut avoir une CEC différente en fonction de sa température de pyrolyse, ce qui impacte son niveau d'efficacité (Harvey et al., 2011 ; Huff et al., 2014).

Les études réalisées avec du biochar ayant une composition similaire à celle utilisée dans le cadre de ce travail, ne présentent pas encore de résultats probants. En effet, les recherches faites par Mawof et al. (2022), et Basso et al. (2013), avec respectivement, du biochar de paille d'orge et du biochar fabriqué à partir de Bois-Francs ont montré soit aucun effet, soit un effet négligeable sur la capacité à immobiliser les ETMs. Ce qui correspond aux résultats obtenus.

Cependant, l'enrichissement du biochar avec de l'engrais pourrait avoir une incidence sur son efficacité. En effet, les engrais contribuent à la pollution des sols en ETMs, notamment en cadmium (Azzi, 2016).

Les concentrations en cadmium des sols amendés avec du biochar sont globalement restées identiques à celles de leur témoin respectif. Deux hypothèses peuvent expliquer cette situation. Soit la quantité de biochar utilisée était n'était pas suffisante pour exercer une influence sur l'immobilisation du cadmium, soit l'engrais utilisé a eu un effet antagoniste sur son efficacité.

Concernant la seconde hypothèse, il faut savoir que la concentration en éléments traces métalliques, en particulier en cadmium, augmente avec l'utilisation d'engrais chimiques azotés, potassés, ou phosphatés (Azzi, 2016 ; Grant et al., 1998 ; Mitchell, 1997 ; Wyszowski et Brodowska, 2020).

L'engrais utilisé pour l'enrichissement du biochar est principalement composé de potassium et d'azote, puis de phosphore. Ainsi, il renfermerait potentiellement une certaine concentration d'ETMs qui se serait adsorbée au biochar lors de la phase d'incubation, inhibant par conséquent les capacités de rétention du biochar.

Juger de l'impact de l'engrais sur les performances du biochar est compliquée. Idéalement, il aurait fallu ajouter à l'expérience un traitement avec uniquement du biochar, afin d'en déduire l'effet additif de l'enrichissement avec de l'engrais.

8.2 Effet des amendements sur le prélèvement par la laitue

Le nickel est seul élément dont la teneur a varié significativement dans la laitue.

Il s'agit d'un élément essentiel pour les plantes, mais devient toxique lorsqu'il est présent en grande quantité (Brown et al., 1987).

Les concentrations moyennes en nickel dans les sols non pollués varient entre 20 et 30 mg/kg (Holmgren et al., 1993). Avec des teneurs pseudo-totales allant de 21,5 à 32,9 mg/kg, les sols utilisés dans ce travail peuvent être considérés comme étant non- pollués ou très peu pollués.

La quantité absorbée de nickel dépend de sa concentration dans le sol, de son mode de prélèvement et des capacités d'accumulation de la plante (Kozhevnikova et Seregin, 2006 ; Vergnano, 1953).

Tout d'abord, selon l'espèce végétale, le nickel pénètre les racines par diffusion passive ou transport actif (Yusuf et al., 2011). Les articles consultés n'ont pas permis de connaître les préférences de prélèvement du nickel par la laitue, mais Ahmad et Ashraf (2011) affirment que le nickel est principalement prélevé par les plantes par diffusion passive.

Ensuite, la laitue ne fait pas partie des cultures reconnues comme étant hautement accumulatrice en nickel (Prasad, 2005).

Enfin, Vergnano (1953) explique que la quantité de nickel absorbée par la plante dépend de sa concentration sous forme échangeable dans le sol. Cette concentration échangeable peut varier en fonction du pH du sol. Le nickel est majoritaire sous forme soluble (Ni^{2+}) lorsque le pH est en dessous de 6, et est retenu par complexation quand le sol tend vers un pH basique (Uren, 1992).

Par conséquent, l'augmentation du pH du sol entraîne une diminution de l'absorption du nickel au niveau de la plante, ce qui est en concordance avec les résultats de ce travail.

Bien qu'une diminution de la teneur soluble en Ni ait été constaté dans le sol, elle n'est pas d'ordre significative comme ceci est le cas dans les laitues. Parmi les documents scientifiques consultés pour ce travail, aucun n'a permis de justifier les résultats obtenus (une diminution négligeable de la concentration soluble qui entraîne une baisse significative du prélèvement par plante).

Une hypothèse qui peut être formulée, est que ceci peut être causé par les valeurs potentiellement aberrantes contenues dans le jeu de données utilisé. En effet, selon le test de Grubbs, plus de 25% des données relatives au nickel dans le sol sont aberrantes et devraient être supprimés (Annexe : Tableau 18).

En réalisant l'ANOVA sans ces valeurs, une baisse hautement significative de la teneur soluble est constatée, ce qui semble être plus logique avec les résultats observés dans les salades. Cependant, comme cela a été antérieurement expliqué, la décision de ne pas se séparer d'une telle quantité de données a été prise au vu du nombre de répétitions assez faible.

Les amendements utilisés n'ont pas permis de réduire le prélèvement du cadmium.

Malgré l'augmentation du pH du sol par le calcimer et le compost, le prélèvement du cadmium n'a pas baissé. La teneur en cadmium absorbée est supérieure à sa concentration soluble dans le sol. Cependant, il ne s'agit pas d'un cas isolé, certaines études ont mis en évidence une hausse du prélèvement du cadmium lorsque le pH du sol augmentait (Andersson et Siman, 1991 ; Maier et al., 1997 ; Sparrow et al., 1994). De plus, la même tendance a été observée dans le sol de référence Gembloux.

Plusieurs hypothèses expliquant ces résultats peuvent être émises.

Tout d'abord, la quantité de cadmium absorbé dépend de sa concentration dans le sol, de sa spéciation ainsi que de l'espèce végétale (Grant et al., 1998 ; Mench et Baize, 2004 ; Singh et al., 1995).

La concentration soluble du Cd varie selon le pH et l'état de pollution du sol. Le cadmium étant très mobile, il faut un pH suffisamment élevé pour que le cadmium reste lié au complexe de sorption (Eissa et al., 2014 ; Grant et al., 1998). Dans le cas contraire, il peut facilement repasser en solution sous la forme la plus phytodisponible : Cd^{2+} (Grant et al., 1998).

Par déduction, l'augmentation du pH par le calcimer et le compost ne serait pas suffisamment élevée pour que le cadmium soit fortement retenu dans la phase solide du sol. Selon Gerard (2000), il faudrait avoir un pH d'au moins 7,5 pour réduire considérablement la capacité du cadmium adsorbé à redevenir soluble, et par conséquent le rendre moins accessible pour la plante.

La capacité d'accumulation de la plante est également un facteur décisif dans le prélèvement. En effet, Singh et al. (1995) ont montré que pour une même augmentation de pH, une diminution de la concentration en cadmium a été observé chez la carotte et le blé mais pas chez la laitue. Ceci s'explique par le fait que la laitue est une plante hautement accumulatrice en cadmium contrairement aux deux autres cultures (Peijnenburg et al., 2000). Après le prélèvement par les racines, le cadmium est transloqué au niveau des feuilles via le xylème, et s'y accumule tout au long de sa croissance (Mills et al., 2005 ; Verbruggen et al., 2009).

En plus des facteurs précédemment cités, la phytodisponibilité du cadmium est également influencée par sa compétition avec d'autres cations pour les sites de sorption.

Le calcimer - qui a permis la plus grande augmentation du pH - est essentiellement composé de calcium. Son incorporation dans le sol accroît fortement la concentration en ion calcium (Ca^{2+}). S'en suit une compétition entre Ca^{2+} et Cd^{2+} pour les sites de sorption. Faute de sites de sorption

disponibles, une bonne partie des ions cadmium ne peuvent être immobilisés, et dans certains cas, vont être désorbés du complexe argilo-humique et repasser en solution (Grant et al., 1998). Par conséquent, le prélèvement par la plante ne sera pas impacté.

Outre les ions calcium, le cadmium peut également entrer en compétition avec le zinc. Néanmoins, cette compétition n'est pas de la même envergure que celle avec Ca^{2+} (Christensen, 1984).

Le zinc et le cadmium présentent des similarités du point de vue chimique. De ce fait, ils ont des affinités pour les mêmes sites de sorption (Christensen, 1984).

Dans les sols à pH acide, la concurrence entre ces deux éléments en traces à lieu même lorsqu'ils sont en faible concentration. A contrario dans les sols alcalins, la compétition se produit uniquement en cas de fortes concentrations (Ming et al., 2016).

En sol acide, la concentration soluble de Cd augmente pour une concentration constante de zinc. Ceci s'explique par le fait que le cadmium est plus mobile que le zinc et est donc est moins facilement retenu dans la phase solide du sol (Naidu et al., 1994). Ainsi, le prélèvement du cadmium par la laitue n'est pas perturbé, ce qui peut justifier les résultats obtenus.

Concernant le zinc, les expérimentations de Ming et al. (2016) montrent que sa sorption n'est pas influencée la présence de cadmium.

La quantité de zinc prélevée par la laitue n'a pas variée avec l'utilisation des amendements. Sa concentration foliaire est équivalente à sa concentration soluble dans les sols pollués.

Certains chercheurs affirment que la quantité prélevée de zinc dépend de sa concentration soluble dans le sol et cette dernière dépend du pH, de la composition du sol, de la texture, de la CEC et des teneurs en carbone et en phosphore du sol, entre autres (Ernst et Nelissen, 2000 ; Loosemore et al., 2004 ; Sauvé et al., 2000).

La phytodisponibilité du zinc est fortement réduite lorsque le sol tend vers un pH alcalin (Jacquat et al., 2008). Partant de ce fait, il apparait que l'ensemble des conditions n'ont pas été remplies afin de pouvoir observer une diminution du prélèvement du zinc.

La diminution significative du manganèse soluble dans le sol ne s'est pas reflétée au niveau des salades.

Le manganèse est un élément essentiel aux processus biochimique et physiologique des plantes, mais peut devenir toxique à de fortes concentrations (Li et al., 2010 ; Marschner, 1995).

Plusieurs facteurs influencent son prélèvement : le pH, les teneurs en matière organique, en fer et en cuivre, le potentiel redox, la CEC, etc. (Meek et al., 1968 ; Trebien et al., 2011 ; Walter, 1988).

La quantité de manganèse absorbé par les laitues cultivées sur sol non pollué et équivalente à celle des laitues cultivées sur sols pollués, alors que les concentrations solubles des sols pollués sont significativement plus élevés que le sol de référence.

La biodisponibilité du manganèse augmente lorsque le pH du sol diminue (Khabaz-Saberi et al., 2006). Partant de ce fait, la concentration en Mn des laitues devrait être plus élevée sur sol pollué, ce qui n'a pas été observé.

Une hypothèse permettant d'expliquer ce résultat est que la laitue posséderait des mécanismes d'évitement permettant de réguler l'absorption du manganèse, de telle sorte qu'elle ne prélève que ce dont elle a besoin.

Le manganèse est prélevé par la plante sous la forme Mn^{2+} à partir de la solution du sol, où il est à l'état le plus stable et soluble (Goulding, 2016 ; Stumm et Morgan, 1996). D'après Alejandro et al. (2020), cette absorption est régulée par des transporteurs spécifiques. Leur identification ainsi que les informations relatives leur fonctionnement ne sont pas encore suffisamment connus.

Cependant, il a été identifié chez le riz un transporteur 'OsNRAMP3' qui par son activation ou sa désactivation, peut simuler ou inhiber le prélèvement de Mn^{2+} en fonction de sa concentration dans le sol, ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus (Yamaji et al., 2013).

9 Conclusion

Les amendements sont des outils intéressants à utiliser pour la réhabilitation des sols contaminés en ETMs. Ils ne nécessitent pas d'excavation et sont moins coûteux que d'autres techniques.

Parmi les amendements utilisés dans le cadre de ce travail, le compost et le calcimer se sont montrés les plus efficaces dans la réduction de la teneur soluble en cadmium. Cette rétention serait principalement causée par l'augmentation du pH du sol, qui s'avère être très hautement significative avec ces deux amendements.

En plus du Cd, les concentrations solubles en zinc et en manganèse ont significativement diminué dans le sol.

Les variations significatives observées dans le sol ne se sont pas reflétées dans les salades. En effet, pas de diminution significative du Cd, du Zn ou du Mn, mais une baisse importante de la teneur en nickel a été constaté avec le traitement 'compost'.

La caractéristique accumulatrice en ETMs de la laitue ainsi que le pH du sol restant dans des valeurs acides, seraient les principales raisons expliquant ces résultats.

L'absence de résultats dans l'immobilisation des ETMs avec le biochar pourrait être causée par son enrichissement avec l'engrais. A l'avenir, il serait intéressant d'analyser les teneurs pseudo-totales de l'engrais, et de reconduire l'expérimentation en ajoutant une modalité biochar sans enrichissement, afin d'évaluer l'impact de l'engrais sur l'efficacité du biochar.

Etant donné que ce travail a été réalisé sur une courte durée, il s'avère également intéressant d'étudier l'effet des amendements dans le temps, et la réponse du sol suite à l'arrêt de l'utilisation de ces amendements.

10 Bibliographie

- Ahmad, Mahtab et al. 2014. « Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review ». *Chemosphere* 99: 19-33.
- Ahmad, Muhammad Sajid Aqeel, et Muhammad Ashraf. 2011. « Essential Roles and Hazardous Effects of Nickel in Plants ». In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, éd. David M. Whitacre. New York, NY: Springer New York, 125-67. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-0668-6_6 .
- Alejandro, Santiago, Stefanie Höller, Bastian Meier, et Edgar Peiter. 2020. « Manganese in Plants: From Acquisition to Subcellular Allocation ». *Frontiers in Plant Science* 11: 300.
- Alloway, Brian J., éd. 2013. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3rd ed. Dordrecht, Netherlands ; New York: Springer.
- Alloway, Brian J., Andrew P. Jackson, et Hilary Morgan. 1990. « The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources ». *Science of The Total Environment* 91: 223-36.
- Andersson, Arne, et Gyula Siman. 1991. « Levels of Cd and Some Other Trace Elements in Soils and Crops as Influenced by Lime and Fertilizer Level ». *Acta Agriculturae Scandinavica* 41(1): 3-11.
- Azzi, Valérie. 2016. « Les apports des métaux traces par les fertilisants chimiques phosphatés dans les sols libanais : investigation sur leur devenir et leur transfert ». Université Paul Sabatier - Toulouse III ; Université Libanaise. <https://theses.hal.science/tel-01535848>.
- Baize, Denis. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols: France*. Paris: Institut national de la recherche agronomique.
- Baize, Denis, Hocine Bourennane, et Claudy C Jolivet. 2007. « Oxydes de manganèse et rétention du cadmium et autres métaux ». Présenté à Journées Nationales de l'Étude des Sols, Angers, France.
- Baize, Denis, et Martine Tercé. 2002. *Les éléments traces métalliques dans les sols: approches fonctionnelles et spatiales*. Paris: Institut national de la recherche agronomique.
- Basso, Andres S. et al. 2013. « Assessing Potential of Biochar for Increasing Water-holding Capacity of Sandy Soils ». *GCB Bioenergy* 5(2): 132-43.
- Beesley, Luke, Eduardo Moreno-Jiménez, et Jose L. Gomez-Eyles. 2010. « Effects of Biochar and Greenwaste Compost Amendments on Mobility, Bioavailability and Toxicity of Inorganic and Organic Contaminants in a Multi-Element Polluted Soil ». *Environmental Pollution* 158(6): 2282-87.
- Bert, Valérie, et Annabelle Deram. 1999. *Guide des phytotechnologies: utilisation des plantes dans la dépollution et la réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds guide des biotechnologies*. Lille: EDA, Environnement et développement alternatif.
- Boisson-Gruppen, Jolanda. 1999. « Réhabilitation des sols pollués en éléments tracés par des

- amendements minéraux : faisabilité et durabilité d'après la mobilité des éléments et la phytotoxicité du sol ». phdthesis. Institut National Polytechnique de Lorraine. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750561>.
- Bolan, N. S. et al. 2008. « Manipulating bioavailability to manage remediation of metal-contaminated soils ». In *Developments in Soil Science*, Chemical Bioavailability in Terrestrial Environment, éd. A. E. Hartemink, A. B. McBratney, et Ravendra Naidu. Elsevier, 657-78. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166248107320278>.
- Brown, Patrick H., Ross M. Welch, et Earle E. Cary. 1987. « Nickel: A Micronutrient Essential for Higher Plants ». *Plant Physiology* 85(3): 801-3.
- Chen, Ming et al. 2015. « Bioremediation of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Petroleum, Pesticides, Chlorophenols and Heavy Metals by Composting: Applications, Microbes and Future Research Needs ». *Biotechnology Advances* 33(6): 745-55.
- Christensen, T.H. 1984. « Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium ». *Water, Air and Soil Pollution* 21: 105-14.
- Dang, Y. P., R. C. Dalal, D. G. Edwards, et K. G. Tiller. 1994. « Zinc Buffer Capacity of Vertisols ». *Soil Research* 32(6): 1231-42.
- Das, P., S. Samantaray, et G.R. Rout. 1997. « Studies on Cadmium Toxicity in Plants: A Review ». *Environmental Pollution* 98(1): 29-36.
- Dechamps, Caroline, et Pierre Meerts. 2003. « La phyto-rémediation : Panacée pour l'environnement ou menace pour la biodiversité ? » *Les Naturalistes belges* 84: 135-48.
- D.G.R.N.E. 2000. *Rapport annuel des réseaux de mesure de la qualité de l'air en Région wallonne*.
- Eissa, Mamdouh. 2014. « Phytoextraction of nickel, lead and cadmium from metals contaminated soils using different field crops and EDTA ». *World Applied Sciences Journal* 32.
- Ernst, W.H.O, et H.J.M Nelissen. 2000. « Life-Cycle Phases of a Zinc- and Cadmium-Resistant Ecotype of *Silene Vulgaris* in Risk Assessment of Polymetallic Mine Soils ». *Environmental Pollution* 107(3): 329-38.
- Fidel, Rivka B., David A. Laird, Michael L. Thompson, et Michael Lawrinenko. 2017. « Characterization and quantification of biochar alkalinity ». *Chemosphere* 167: 367-73.
- Gerard, Emilie. 2000. « Caractérisation du cadmium phytodisponible des sols par des méthodes isotopiques ». Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Goulding, K. W. T. 2016. « Soil Acidification and the Importance of Liming Agricultural Soils with Particular Reference to the United Kingdom » éd. Amarilis De Varennes. *Soil Use and Management* 32(3): 390-99.

- Gouvernement wallon. 2018. *1er mars 2018 - Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols*.
- Graitson, E; 2005. « Inventaire et caractérisation des sites calaminaires en Région wallonne ». *Natura Mosana* 58: 83-124.
- Grant, C. A., W. T. Buckley, L. D. Bailey, et F. Selles. 1998. « Cadmium Accumulation in Crops ». *Canadian Journal of Plant Science* 78(1): 1-17.
- Gruie, Elisabeth. 2022. « Pollution des terres : la menace qui plane sur l'agriculture en région Liégeoise. » *Ceinture Aliment-Terre Liégeoise*. <https://www.catl.be/2022/01/31/pollution-des-terres-la-menace-qui-plane-sur-lagriculture-en-region-liegeoise/>.
- Hargreaves, J, M Adl, et P Warman. 2008. « A Review of the Use of Composted Municipal Solid Waste in Agriculture ». *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123(1-3): 1-14.
- Harter, R.D.R., et R Naidu. 1995. « Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils ». *Adv. Agron.* 55: 219-264.
- Harter, Robert D. 1983. « Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel ». *Soil Science Society of America Journal* 47(1): 47-51.
- Harvey, Omar R., Bruce E. Herbert, Roy D. Rhue, et Li-Jung Kuo. 2011. « Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry ». *Environmental Science & Technology* 45(13): 5550-56.
- Herath, I. et al. 2015. « Immobilization and Phytotoxicity Reduction of Heavy Metals in Serpentine Soil Using Biochar ». *Journal of Soils and Sediments* 15(1): 126-38.
- Holmgren, G.G.S., M.W. Meyer, R.L. Chaney, et R.B. Daniels. 1993. « Cadmium, Lead, Zinc, Copper, and Nickel in Agricultural Soils of the United States of America ». *Journal of Environmental Quality* 22(2): 335-48.
- Hooda, Peter S. 2010. *Trace Elements in Soils*. Chichester, West Sussex: Wiley.
- Huang, Mei et al. 2016. « Compost as a Soil Amendment to Remediate Heavy Metal-Contaminated Agricultural Soil: Mechanisms, Efficacy, Problems, and Strategies ». *Water, Air, & Soil Pollution* 227(10): 359.
- Huff, Matthew D., Sandeep Kumar, et James W. Lee. 2014. « Comparative Analysis of Pinewood, Peanut Shell, and Bamboo Biomass Derived Biochars Produced via Hydrothermal Conversion and Pyrolysis ». *Journal of Environmental Management* 146: 303-8.
- IBI. 2015. « Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar 7 That Is Used in Soil ». https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final2.pdf.
- IMPENS, R., J. FAGOT, et C. AVRIL. 1991. « Gestion des sols contaminés par les métaux lourds (synthèse bibliographique) ». *Annales de Gembloux* 97: 235-76.

- Jacquat, Olivier et al. 2008. « Formation of Zn-Rich Phyllosilicate, Zn-Layered Double Hydroxide and Hydrozincite in Contaminated Calcareous Soils ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(20): 5037-54.
- Jaishankar, Monisha et al. 2014. « Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals ». *Interdisciplinary Toxicology* 7(2): 60-72.
- Järup, Lars. 2003. « Hazards of Heavy Metal Contamination ». *British Medical Bulletin* 68(1): 167-82.
- Jensen, Thomas. 2010. « SOIL pH AND THE AVAILABILITY OF PLANT NUTRIENTS ». *IPNI Plant Nutrition TODAY* (No. 2).
- Kabata-Pendias, Alina. 1993. « Behavioural properties of trace metals in soils ». *Applied Geochemistry* 8: 3-9.
- Kabata-Pendias, Alina, et Henryk Pendias. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, Fla: CRC Press.
- Kästner, Matthias, et Anja Miltner. 2016. « Application of Compost for Effective Bioremediation of Organic Contaminants and Pollutants in Soil ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 100(8): 3433-49.
- Ketterings, Quirine, Shaw Reid, et Renuka Rao. 2007. « Cation Exchange Capacity (CEC) ». *Cornell University Cooperative Extension*. <http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>.
- Khabaz-Saberi, H., T. L. Setter, et I. Waters. 2006. « Waterlogging Induces High to Toxic Concentrations of Iron, Aluminum, and Manganese in Wheat Varieties on Acidic Soil ». *Journal of Plant Nutrition* 29(5): 899-911.
- Kocasoy, Günay, et Zeynep Güvener. 2009. « Efficiency of Compost in the Removal of Heavy Metals from the Industrial Wastewater ». *Environmental Geology* 57(2): 291-96.
- Leng, Li-jian et al. 2015. « Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge ». *Fuel Processing Technology* 129: 8-14.
- Levi-Minzi, R., G. F. Soldatini, et R. Riffaldi. 1976. « CADMIUM ADSORPTION BY SOILS ». *Journal of Soil Science* 27(1): 10-15.
- Li, Qing et al. 2010. « Effects of Manganese-Excess on CO₂ Assimilation, Ribulose-1,5-Bisphosphate Carboxylase/Oxygenase, Carbohydrates and Photosynthetic Electron Transport of Leaves, and Antioxidant Systems of Leaves and Roots in Citrus Grandisseedlings ». *BMC Plant Biology* 10(1): 42.
- Li, Yin-Ming, Rufus L. Chaney, Albert A. Schneiter, et Burton L. Johnson. 1996. « Effect of Field Limestone Applications on Cadmium Content of Sunflower (*Helianthus Annuus* L.) Leaves and Kernels ». *Plant and Soil* 180(2): 297-302.
- Li, Yin-Ming, Rufus L. Chaney, Albert A. Schneiter, et Jerry F. Miller. 1995. « Genotype Variation in Kernel Cadmium Concentration in Sunflower Germplasm under Varying

- Soil Conditions ». *Crop Science* 35(1): 137-41.
- Liang, Meina et al. 2021. « Applications of Biochar and Modified Biochar in Heavy Metal Contaminated Soil: A Descriptive Review ». *Sustainability* 13(24): 14041.
- Loosemore, Nancy, Anne Straczek, Philippe Hinsinger, et Benoît Jaillard. 2004. « Zinc Mobilisation from a Contaminated Soil by Three Genotypes of Tobacco as Affected by Soil and Rhizosphere pH ». *Plant and Soil* 260(1/2): 19-32.
- Maier, N.A. et al. 1996. « Effect of current-season application of calcitic lime on soil pH, yield and cadmium concentration in potato (*Solanum tuberosum* L.) tubers ». *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 47. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01985716>.
- Marschner, Horst. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2nd edition. London San Diego: Academic Press.
- Mawof, Ali et al. 2022. « Barley Straw Biochar and Compost Affect Heavy Metal Transport in Soil and Uptake by Potatoes Grown under Wastewater Irrigation ». *Sustainability* 14(9): 5665.
- Meek, B. D., A. J. MacKenzie, et L. B. Grass. 1968. « Effects of Organic Matter, Flooding Time, and Temperature on the Dissolution of Iron and Manganese from Soil in Situ ». *Soil Science Society of America Journal* 32(5): 634-38.
- Mench, Michel, et Denis Baize. 2004. « Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces : mesures pour réduire l'exposition ». *Courrier de l'environnement de l'INRA* 52: 31-56.
- Meuser, Helmut. 2010. *18 Contaminated Urban Soils*. Dordrecht: Springer Netherlands. <http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-9328-8>.
- Mills, Rebecca F. et al. 2005. « The Plant P_{1B}-type ATPase AtHMA4 Transports Zn and Cd and Plays a Role in Detoxification of Transition Metals Supplied at Elevated Levels ». *FEBS Letters* 579(3): 783-91.
- Ming, Hui et al. 2016. « Competitive Sorption of Cadmium and Zinc in Contrasting Soils ». *Geoderma* 268: 60-68.
- Mitchell, L.G. 1997. « Solubility and phytoavailability of cadmium in soils treated with nitrogen fertilizers ». University of Manitoba.
- Miyata, Naoyuki, Yukinori Tani, Masahiro Sakata, et Keisuke Iwahori. 2007. « Microbial Manganese Oxide Formation and Interaction with Toxic Metal Ions ». *Journal of Bioscience and Bioengineering* 104(1): 1-8.
- Morais, Simone, Fernando Garcia E Costa, et Maria De Lourdes Pereir. 2012. « Heavy Metals and Human Health ». In *Environmental Health - Emerging Issues and Practice*, éd. Jacques Oosthuizen. InTech. <http://www.intechopen.com/books/environmental-health-emerging-issues-and-practice/heavy-metals-and-human-health>.
- Moreira, Cindy Silva, et Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni. 2010. « Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems ». *Scientia*

Agricola 67(3): 301-7.

- Morel, J.L. 1997. « Bioavailability of Trace Elements to Terrestrial Plants ». *Soil Ecotoxicology* 6: 142-67.
- Naidu, R. et al. 1996. « Cadmium adsorption and transport in variable charge soils: a review ». *J. Environ. Qual.* 26.
- Naidu éd. 2008. *Chemical bioavailability in terrestrial environments*. Amsterdam ; Boston: Elsevier.
- Naidu, R., N.S. Bolan, R. S. Kookana, et K.G. Tiller. 1994. « Ionic-strength and pH Effects on the Sorption of Cadmium and the Surface Charge of Soils ». *European Journal of Soil Science* 45(4): 419-29.
- Peijnenburg, W. et al. 2000. « Quantification of Metal Bioavailability for Lettuce (*Lactuca Sativa* L.) in Field Soils ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39(4): 420-30.
- Prasad, Majeti Narasimha Vara. 2005. « Nickelophilous plants and their significance in phytotechnologies ». *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17(1): 113-28.
- Ramade, François. 2009. *Éléments d'écologie: écologie fondamentale*. 4e éd. Paris: Dunod.
- Rengel, Z. 2000. « Manganese Uptake and Transport in Plants ». In *Manganese and Its Role in Biological Processes*, Metal ions in biological systems, New York: Marcel Dekker, 57-87.
- Rieuwerts, John S. 2007. « The Mobility and Bioavailability of Trace Metals in Tropical Soils: A Review ». *Chemical Speciation & Bioavailability* 19(2): 75-85.
- Ross, Sheila, éd. 1994. *Toxic metals in soil-plant systems*. Chichester, West Sussex, England ; New York: Wiley.
- Sanchez-Martin, M.J., et M. Sanchez-Camazano. 1993. « Adsorption and mobility as a consequence of sewage sludge disposal. » *J. Environ. Qual* 22: 732-737.
- Sauvé, Sébastien, William Hendershot, et Herbert E. Allen. 2000. « Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter ». *Environmental Science & Technology* 34(7): 1125-31.
- Schadeck, Stéphane, Vincent Vanderheyden, et Jean-François Kreit. 2007. *Pollution locale des sols en Région wallonne*. SITEREM.
- Schulte, E E, et K A Kelling. 1999. « Soil and Applied Manganese ». <http://corn.agronomy.wisc.edu/Management/pdfs/a2526.pdf>.
- Seregin, I. V., et A. D. Kozhevnikova. 2006. « Physiological Role of Nickel and Its Toxic Effects on Higher Plants ». *Russian Journal of Plant Physiology* 53(2): 257-77.
- Sethi, P. K., Dinesh Khandelwal, et Nitin Sethi. 2006. « Cadmium Exposure: Health Hazards of Silver Cottage Industry in Developing Countries ». *Journal of Medical Toxicology*

2(1): 14-15.

- Sharma, Honey, Neetu Rawal, et Blessy Mathew. 2015. « The characteristics, toxicity and effects of cadmium ». *International Journal of nanotechnology and nanoscience* 3: 1-9.
- Shuman, L. M. 1986. « Effect of Ionic Strength and Anions on Zinc Adsorption by Two Soils ». *Soil Science Society of America Journal* 50(6): 1438-42.
- Singh, B.R., R.P. Narwal, A.S. Jeng, et Å. Almas. 1995. « Crop Uptake and Extractability of Cadmium in Soils Naturally High in Metals at Different pH Levels ». *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26(13-14): 2123-42.
- Sparrow, La, Aa Salardini, et J Johnstone. 1994. « Field Studies of Cadmium in Potatoes (*Solanum Tuberosum* L.). III. Response of Cv. Russet Burbank to Sources of Banded Potassium ». *Australian Journal of Agricultural Research* 45(1): 243.
- Sposito, Garrison. 1984. *The surface chemistry of soils*. New York : Oxford [Oxfordshire]: Oxford University Press ; Clarendon Press.
- Stumm, Werner, et James J. Morgan. 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York: Wiley.
- Stumm. 2012. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons.
- Szolnoki, Zs., A. Farsang, et I. Puskás. 2013. « Cumulative Impacts of Human Activities on Urban Garden Soils: Origin and Accumulation of Metals ». *Environmental Pollution* 177: 106-15.
- Trebiën, D.O.P. et al. 2011. « Environmental Factors Affecting Chromium-Manganese Oxidation-Reduction Reactions in Soil ». *Pedosphere* 21(1): 84-89.
- Tribolet, Bastien. 2023. « Le biochar “Phoenix Terra” ».
- Union Européenne. 2001. *RÈGLEMENT (CE) No 466/2001 DE LA COMMISSION du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires*.
- Union Européenne. 2006. *RÈGLEMENT (CE) No 1881/2006 DE LA COMMISSION du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires*.
- Union Européenne. 2014. *RÈGLEMENT (UE) No 488/2014 DE LA COMMISSION du 12 mai 2014 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans les denrées alimentaires*.
- Union Européenne. 2021a. *RÈGLEMENT (UE) 2021/1317 DE LA COMMISSION du 9 août 2021 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en plomb dans certaines denrées alimentaires*.
- Union Européenne. 2021b. *RÈGLEMENT (UE) 2021/1323 DE LA COMMISSION du 10 août 2021 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs*

maximales en cadmium dans certaines denrées alimentaires.

- Union Européenne. 2023. *RÈGLEMENT (UE) 2023/915 DE LA COMMISSION du 25 avril 2023 concernant les teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires et abrogeant le règlement (CE) no 1881/2006.*
- Uren, N.C. 1992. « Forms, Reactions, and Availability of Nickel in Soils ». In *Advances in Agronomy*, Elsevier, 141-203.
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065211308609372>.
- Vanobberghen, Fanny. 2010. « La phytoremédiation en Wallonie : Evaluation du potentiel d’assainissement des sols contaminés en métaux lourds. » Université libre de Bruxelles.
- Verbruggen, Nathalie, Christian Hermans, et Henk Schat. 2009. « Mechanisms to Cope with Arsenic or Cadmium Excess in Plants ». *Current Opinion in Plant Biology* 12(3): 364-72.
- Vergnano, O. 1953. « Action of nickel on plants in serpentine soils ». *Nuovo giron. botan. ital* 60: 109-183.
- Walter, Karl H. 1988. « Manganese Fertilizers ». In *Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on ‘Manganese in Soils and Plants’ Held at the Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event*, Developments in Plant and Soil Sciences, éd. Robin D. Graham, Robert J. Hannam, et Nicholas C. Uren. Dordrecht: Springer Netherlands, 225-41.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-2817-6_16.
- Wang, Mingming et al. 2018. « Review on Utilization of Biochar for Metal-Contaminated Soil and Sediment Remediation ». *Journal of Environmental Sciences* 63: 156-73.
- Weber, Kathrin, et Peter Quicker. 2018. « Properties of biochar ». *Fuel* 217: 240-61.
- Woldetsadik, Desta et al. 2016. « Effects of Biochar and Alkaline Amendments on Cadmium Immobilization, Selected Nutrient and Cadmium Concentrations of Lettuce (*Lactuca Sativa*) in Two Contrasting Soils ». *SpringerPlus* 5(1): 397.
- Wyszkowski, Mirosław, et Marzena S. Brodowska. 2020. « Content of Trace Elements in Soil Fertilized with Potassium and Nitrogen ». *Agriculture* 10(9): 398.
- Yamaji, Naoki et al. 2013. « A Node-Based Switch for Preferential Distribution of Manganese in Rice ». *Nature Communications* 4(1): 2442.
- Yusuf, M., Q. Fariduddin, S. Hayat, et A. Ahmad. 2011. « Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 86(1): 1-17.
- Zambon, Ilaria et al. 2016. « An Innovative Agro-Forestry Supply Chain for Residual Biomass: Physicochemical Characterisation of Biochar from Olive and Hazelnut Pellets ». *Energies* 9(7): 526.

11 Annexes

SOLS : Avant expérimentation

Tableau 18 : Teneur pseudo-totale en éléments des sols (par eau régale)

	Olne	Trooz	Gembloux
As (ppm)	8.8	16.5	8.4
Cd (ppm)	1.8	5.0	0.6
Co (ppm)	12.8	13.8	8.9
Cr (ppm)	30.8	32.3	38.9
Cu (ppm)	24.0	32.5	86.1
Mn (ppm)	575	1180	664
Mo (ppm)	0.96	0.77	0.67
Na (ppm)	145	157	218
Ni (ppm)	29.3	32.9	21.5
P (ppm)	923	1060	1609
Pb (ppm)	66	156	70
Zn (ppm)	270	757	189
Al (%)	2.02	1.94	1.55
Ca (ppm)	2198	2658	6554
Fe (%)	2.20	2.68	1.87
K (ppm)	4477	2926	2736
Mg (ppm)	4169	3457	2818

Tableau 19 : Teneur pseudo-totale en éléments des amendements (par eau régale)

	Biochar	Calcaire	Compost
As (ppm)	0.6	3.0	6.9
Cd (ppm)	0.23	0.44	0.69
Co (ppm)	0.64	0.36	4.82
Cr (ppm)	3.6	6.0	25.0
Cu (ppm)	7.3	6.7	31.4
Mn (ppm)	216	77	747
Mo (ppm)	0.11	0.27	1.22
Na (ppm)	158	2545	669
Ni (ppm)	2.2	1.8	16.5
P (ppm)	2284	2676	3350
Pb (ppm)	1.0	2.7	24.1
Zn (ppm)	63	30	178
Al (%)	0.04	0.08	1.12
Ca (ppm)	7172	269270	30183
Fe (%)	0.03	0.14	1.30
K (ppm)	8297	11847	3713
Mg (ppm)	740	17685	3619

Tableau 20 : Nombre de semis effectués par pots

Pots	Nom	1 Semis	2 Semis	3 Semis	4 Semis
1	Olne Témoin	X	X		
2	Trooz Compost	X			
3	Olne Biochar	X	X		
4	Trooz Témoin	X			
5	Olne Compost	X			
6	Trooz Témoin	X	X		
7	Trooz Calcimer	X			
8	Olne Calcimer	X			
9	Trooz Témoin	X	X	X	X
10	Olne Calcimer	X	X		
11	Trooz Compost	X			
12	Olne Biochar	X			
13	Olne Témoin	X			
14	Olne Biochar	X	X		
15	Olne Compost	X			
16	Gembloux	X			
17	Gembloux	X			
18	Olne Calcimer	X			
19	Olne Calcimer	X			
20	Trooz Biochar	X			
21	Gembloux	X			
22	Trooz Calcimer	X			

23	Trooz Biochar	X	
24	Trooz Calcimer	X	
25	Trooz Compost	X	
26	Olne Témoin	X	X
27	Trooz Biochar	X	

Plan d'analyse

1. Plan d'expérimentation
2. Objectif :
 - a. Déterminer s'il y a une différence significative entre les pH (CaCl₂) des sols en fonction de l'amendement utilisé et comparer avec le pH initial des 3 sols
 - b. Déterminer s'il y a une différence significative entre les teneurs en traces métalliques dans les salades selon l'amendement utilisé et comparer avec les salades témoin
 - c. Déterminer s'il y a une différence significative entre les teneurs en traces métalliques dans le sol selon l'amendement utilisé et comparer avec le sol témoin
3. Observations :
 - a. pH
 - b. poids
 - c. éléments solubles du sol
 - d. Dosage des éléments présents dans la salade
4. Facteurs
 - a. Amendement : fixe, qualitatif, 4 modalités (calcimer, biochar, compost, témoin)
 - b. Sol : fixe, qualitatif, 2* modalités (Trooz, Olne)
 - * :le sol témoin Gembloux ne sera pas pris en compte du fait qu'il n'a pas reçu d'amendements

Nbre de répétitions/objet : 3
5. Unité expérimentale : 1 pot de culture
6. Dispositif complètement aléatoire
7. Modèle d'analyse : AV2 croisée fixe
 - 1.1.1 Conditions d'application :
 1. Échantillons aléatoires, simples et indépendants → supposé
 2. Populations normales → Ryan & Joiner (Min 10 observations/pop)
 - 6 observations/pop pour le facteur amendement → la normalité sera supposée
 - 12 observations/pop pour le **facteur sol** → **faire le test**
 3. Populations de même variance → Test de Levene (min 3 observations/pop → ok)

Figure 13 : Plan des analyses statistiques

SOLS : après expérimentation

Tableau 21 : Valeurs propres des composantes de l'ACP et leur part de variance

	Valeur propre	Proportion de la variance (%)	Variance cumulée (%)
Composante 1	2,53	25,30	25,30
Composante 2	2,35	23,49	48,80
Composante 3	2,02	20,24	69,04
Composante 4	1,08	10,82	79,86
Composante 5	0,72	7,22	87,08
Composante 6	0,66	6,64	93,72
Composante 7	0,42	4,18	97,90
Composante 8	0,19	1,92	99,82
Composante 9	0,02	0,17	99,99
Composante 10	0,00	0,01	100,00

Tableau 22 : Qualité de représentation des variables de l'ACP

	Composante 1	Composante 2	Composante 3	Composante 4
As	1,30E-01	1,09E-01	1,92E-01	1,25E-01
Cd	5,36E-01	4,44E-02	3,45E-01	4,70E-02
Co	5,15E-02	2,01E-01	5,81E-01	1,41E-01
Cr	8,36E-02	2,66E-01	2,88E-02	1,50E-01
Cu	5,73E-01	6,65E-02	2,04E-03	8,77E-02
Mn	1,93E-01	4,56E-01	7,87E-02	6,14E-04
Mo	2,14E-30	1,54E+05	1,78E-30	5,09E-31
Ni	5,86E-02	5,17E-01	3,19E-01	8,49E-02
Pb	2,43E-01	4,71E-02	5,97E-02	3,53E-01

Zn	5,51E-01	1,66E-02	3,59E-01	4,26E-02
pH	1,11E-01	6,25E-01	5,79E-02	5,11E-02

Tableau 23 : Corrélation des variables avec les composantes principales

	Composante 1	Composante 2	Composante 3	Composante 4
As	-0,36	0,33	-0,44	0,35
Cd	0,73	0,21	-0,59	0,22
Co	0,23	0,45	0,76	0,38
Cr	0,29	-0,52	0,17	0,39
Cu	0,76	0,26	0,05	-0,30
Mn	-0,44	0,68	-0,28	0,02
Ni	0,24	0,72	0,56	0,29
Pb	0,49	0,22	0,24	-0,59
Zn	0,74	0,13	-0,60	0,21
pH	0,33	-0,79	0,24	0,23

Tableau 24 : Comparaison des moyennes des sols (Test de Dunnet)

Cadmium Olne

amendement	N	Moyenne	Groupement
Témoin (contrôle)	3	0,27	A
Biochar	3	0,25	A
Calcimer	3	0,21	
Compost	3	0,16	

Cadmium Trooz

amendement	N	Moyenne	Groupement
Témoin (contrôle)	3	0,56	A
Biochar	3	0,52	A
Calcimer	3	0,40	
Compost	3	0,37	

Zinc Olne

amendement	N	Moyenne	Groupement
Témoin (contrôle)	3	9,86	A
Biochar	3	9,42	A
Calcimer	3	7,32	
Compost	3	5,93	

Zinc Trooz

amendement	N	Moyenne	Groupement
Témoin (contrôle)	3	31,90	A
Biochar	3	30,50	A
Calcimer	3	20,58	
Compost	3	19,89	

Manganèse

amendement	N	Moyenne	Groupement
Témoin (Contrôle)	6	11,16	A
Biochar	6	9,08	A
Calcimer	6	7,11	
Compost	6	6,54	

pH CaCl2

amendement	N	Moyenne	Groupement
Témoin (Contrôle)	6	5,08	A
Calcimer	6	5,52	
Compost	6	5,36	
Biochar	6	5,18	A

NB : Les moyennes non étiquetées avec la lettre A sont significativement différentes de la moyenne du niveau de contrôle.

LAITUES

Tableau 25 : Qualité de la représentation des variables

	Composante 1	Composante 2	Composante 3	Composante 4	Composante 4
Al	0,52	0,08	0,13	0,06	6,73e-02
As	0,78	0,02	0,00	0,01	1,70e-02
Cd	0,62	0,04	0,01	0,00	1,53e-01
Cr	0,08	0,17	0,59	0,03	2,80e-02
Cu	0,50	0,09	0,24	0,01	2,80e-02
Fe	0,70	0,12	0,00	0,03	1,38e-02
Mn	0,00	0,46	0,12	0,34	2,71e+03
Mo	0,04	0,54	0,02	0,07	2,59e+05
Ni	0,78	0,01	0,12	0,00	3,99e+04
Pb	0,29	0,15	0,00	0,30	4,83e+04
Zn	0,85	0,01	0,03	0,07	6,17e+00
Poids	0,19	0,43	0,17	0,02	8,47e+02

Tableau 26 : Test de Dunnet pour la variable nickel

Amendement	Effectif	Moyenne (mg/kg)	Groupement
Témoin (Contrôle)	6	0,09	A
Biochar	5	0,07	A
Calcimer	6	0,05	A
Compost	6	0,03	

Tableau 27 : Statistiques descriptives du Cd, Zn, Mn et Ni mesurés dans le sol et dans les laitues (mg/kg)

Variable	Traitement	Effectif	Moyenne	Minimum	Q1	Médiane	Q3	Maximum
Cd_sol	Biochar	6	0,39	0,22	0,26	0,38	0,54	0,55
	Calcimer	6	0,31	0,19	0,21	0,31	0,41	0,41
	Compost	6	0,27	0,16	0,16	0,26	0,37	0,39

	Témoin	6	0,42	0,27	0,27	0,41	0,57	0,60
	Gembloux	3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cd_veg	Biochar	6	0,83	0,62	0,67	0,76	1,08	1,10
	Calcimer	6	0,66	0,55	0,58	0,63	0,77	0,82
	Compost	6	0,64	0,45	0,47	0,54	0,90	0,97
	Témoin	6	0,78	0,60	0,65	0,69	0,98	1,13
	Gembloux	2	0,05	0,04	/	0,05	/	0,05
Mn_sol	Biochar	6	9,08	6,97	7,48	9,17	10,64	11,01
	Calcimer	6	7,11	5,30	5,45	6,38	8,36	11,91
	Compost	6	6,54	6,20	6,23	6,55	6,86	6,87
	Témoin	6	11,16	7,18	8,54	10,39	14,94	15,14
	Gembloux	3	2,05	1,88	1,88	1,92	1,92	2,35
Mn_veg	Biochar	5	5,23	3,66	3,75	5,75	6,47	6,79
	Calcimer	6	3,96	1,88	1,97	3,56	5,72	7,70
	Compost	6	3,95	1,78	2,70	4,17	5,12	5,60
	Témoin	6	4,97	1,64	2,30	5,13	6,95	9,19
	Gembloux	2	3,68	3,46	/	3,68	/	3,90
Ni_sol	Biochar	6	0,22	0,20	0,20	0,23	0,24	0,24
	Calcimer	6	0,21	0,16	0,17	0,18	0,25	0,32
	Compost	6	0,21	0,13	0,14	0,16	0,26	0,51
	Témoin	6	0,29	0,20	0,24	0,26	0,33	0,53
	Gembloux	3	0,07	0,06	0,06	0,06	0,08	0,08
Ni_veg	Biochar	5	0,07	0,04	0,05	0,08	0,08	0,08
	Calcimer	6	0,05	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06
	Compost	6	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04
	Témoin	6	0,09	0,04	0,05	0,06	0,14	0,22
	Gembloux	2	0,03	0,03	/	0,03	/	0,03

Zn_sol	Biochar	6	19,96	7,76	9,62	18,73	31,72	32,97
	Calcimer	6	13,95	6,20	7,42	13,58	21,26	21,27
	Compost	6	12,91	5,67	5,96	12,59	20,24	20,37
	Témoin	6	20,88	9,31	9,68	20,59	32,17	33,18
	Gembloux	3	0,76	0,69	0,69	0,77	0,83	0,83
Zn_veg	Biochar	5	20,54	12,54	14,45	18,01	27,90	29,21
	Calcimer	6	16,00	11,50	11,63	16,48	19,71	20,38
	Compost	6	13,43	10,67	10,97	11,51	17,65	18,44
	Témoin	6	27,26	14,10	14,35	15,88	45,55	63,85
	Gembloux	2	3,92	3,63	/	3,92	/	4,20