

Estimation de la biodisponibilité des éléments nutritifs contenus dans les produits résiduaires organiques

Jean Claude Fardeau

Ce document se situe dans le cadre de l'analyse des stratégies de gestion des résidus organiques en vue de leur recyclage en agriculture. Il concerne tous les résidus organiques, qu'ils proviennent de l'agriculture, de productions agro-industrielles, de décharges municipales ou de l'industrie. La revue proposée est focalisée sur l'estimation de la biodisponibilité des éléments chaque fois que des produits organiques seront appliqués sur ou dans les sols. Les termes : biodisponibilité, élément nutritif, composés organiques résiduels, sol, recyclage et gestion sont les mots-clé de ce document.

L'aspect mythique de la matière organique est si fort dans l'inconscient humain que même le Vatican prit du temps, et de l'argent pour organiser en son temps, un symposium intitulé "Matière Organique et fertilité des sols" (Anonyme, 1968). Le titre suffit à résumer la pensée collective qui continue de faire régulièrement la une des journaux écologiques. Néanmoins, quels que soient les aspects historiques, mythiques et passionnels de la matière organique, Liebig, il y a 150 ans, démontrait que les plantes n'avaient absolument pas besoin de la matière organique des sols pour assurer leur croissance et leur développement. Les végétaux croissent, sans composés organiques, aux dépens de composés minéraux ioniques prélevés dans le sol, les seuls qu'ils sont en mesure de consommer, et de CO₂ atmosphérique à partir desquels ils synthétisent, grâce aux fabuleux mécanismes photosynthétiques, l'ensemble des

Cette publication constitue une synthèse de travaux de recherche orientés sur la notion de biodisponibilité des éléments. Elle fait suite à une communication présentée à l'occasion du colloque RAMIRAN à Rennes en 1998. Ingénieur agronome, l'auteur a tout d'abord travaillé au CEA dès 1964 dans un service de Radioagronomie dont l'objet était de développer des méthodes à mettre au service de l'agriculture, en faisant appel aux isotopes et aux rayonnements.

Au cours de plus de trente années de recherche au CEA, il a travaillé pour la mise au point des méthodes faisant appel aux traceurs isotopiques pour comprendre comment était utilisé le phosphore des engrais phosphatés. Ensuite il a utilisé de nombreux traceurs pour aborder les problèmes des pollutions d'origine agricole. Depuis 1998, Jean Claude Fardeau a rejoint l'INRA au département Environnement et Agronomie.

composés organiques qui leur sont nécessaires et qui assurent ensuite la survie de l'ensemble du règne animal. Plus tard, cette matière organique néoformée sous forme de récoltes, de résidus de récolte, d'animaux ou de leurs déjections, retourne dans l'environnement.

Il semble important de rappeler qu'à l'opposé, les animaux, et les hommes, ne peuvent pas croître, vivre et se multiplier sans composés organiques. De plus ils ne peuvent pas vivre sans rejeter dans l'environnement une fraction, parfois importante des composés organiques qu'ils ont consommés et transformés par processus métaboliques. Il n'y a pas de vie animale et humaine possible sans une production de résidus organiques. Ces incontournables résidus portent les noms de fumier, lisier, résidus municipaux, compost ou boues de station d'épuration des eaux usées. Pour éviter de trouver à nos cotés, dans nos lieux de vie, des quanti-

Jean Claude Fardeau
Département
Environnement et
Agronomie
INRA
Route de Saint Cyr
78026 Versailles
Cedex

1. Élément

nutritif : élément chimique strictement nécessaire à la croissance et au développement des plantes.

2. Élément

biodisponible : élément présent dans le sol et susceptible d'entrer dans les organismes vivants, quels qu'ils soient, puis de participer à leur métabolisme.

tés croissantes de résidus organiques, une partie de ces composés reviennent à leur point de départ : les champs des agriculteurs. Mais les composés organiques, ou les éléments nutritifs contenus dans les composés organiques *sensu stricto* ou dans les structures organiques tels les résidus de récolte ou les cellules de bactéries présentes dans les boues de station d'épuration, ne sont pas assimilables, biodisponibles, pour les végétaux. Les éléments minéraux doivent être libérés dans le milieu sol par minéralisation des composés organiques. Les sols recèlent une très grande diversité de micro-organismes (Eliott et Coleman, 1988 ; Beare *et al.*, 1995 ; Brussard *et al.*, 1997), connus pour leur capacité à minéraliser, ou à hydrolyser, des composés organiques. Ce faisant, ils permettent la libération des éléments nutritifs (1) sous leur forme ionique, c'est-à-dire assimilable par les végétaux. C'est pourquoi, finalement, les composés organiques peuvent être épandus et enfouis dans les sols sans crainte de voir la matière organique s'accumuler. Cette propriété des sols, avec leurs micro-organismes, a été appelée par le passé "pouvoir épurateur" des sols. Tout permet d'imaginer que cette expression fort médiatique a été imaginée pour justifier, consciemment ou non, le rejet de ses résidus loin des milieux de vie humains. Cette expression est ambiguë et certainement trop optimiste : les micro-organismes ont seulement la propriété de transformer certains éléments en les faisant passer d'une forme assimilable, potentiellement toxique dans certains cas, à une autre forme théoriquement neutre ou bénéfique pour notre environnement.

L'observation de la planète démontre que cette vue un peu trop optimiste a parfois transformé les champs de nos agriculteurs et les forêts qui nous entourent en poubelles. A l'opposé de ce jugement, force est de constater que chaque fois que ces résidus organiques quittent les villes pour rejoindre les champs cultivés ils contribuent à compenser les exportations d'éléments nutritifs, inévitable tribut à la production agricole. Cette opération assure alors un recyclage d'éléments nutritifs non renouvelables tels le phosphore et le potassium, et participe à un développement plus durable qu'il ne l'est parfois actuellement (Biswas, 1994). Le choix du management des résidus organiques nécessite réflexion, l'aspect économique immédiat n'étant qu'une des données du problème.

Biodisponibilité et mobilité des éléments nutritifs ou des éléments potentiellement toxiques : Concepts.

La définition de la biodisponibilité (2) et le concept sur lequel repose cette définition, sont considérés comme troubles par la majorité des scientifiques de la science du sol et de l'agronomie (Naidu *et al.*, 1997) et encore bien plus pour les autorités chargées de la réglementation.

La biodisponibilité est la propriété d'un élément d'être potentiellement assimilable, puis assimilable

Lorsque cette propriété concerne les végétaux, on parle souvent de phytodisponibilité. Un composé, ou un élément, est biodisponible lorsqu'il est en mesure d'entrer, quel que soit le mécanisme d'entrée, dans un cycle biologique et ce, qu'il contribue, ou non, au métabolisme. Ainsi, dans ce contexte, la biodisponibilité correspond à l'ensemble des mécanismes fournissant des éléments nutritifs aux organismes vivants, principalement les végétaux. C'est pourquoi, en suivant Barber (1995), un élément assimilable sera celui présent dans un pool d'ions du sol et qui pourra se déplacer jusqu'à la racine durant la croissance de la plante, si la racine est à proximité. La mobilité est l'aptitude d'un élément à être transféré d'un compartiment à un autre compartiment d'un système sol-solution du sol tandis que la biodisponibilité est seulement la propriété de quitter un compartiment du sol pour être transféré vers la plante.

On trouve dans la littérature une confusion permanente entre le concept de biodisponibilité et son approche expérimentale (Naidu *et al.*, 1997). Cette confusion doit, à tout prix, être évitée tant elle entraîne de malentendus. La biodisponibilité, comme le définit le suffixe "ité" indique une potentialité, une aptitude de l'élément nutritif à entrer dans les racines après avoir quitté les phases solides des sols. Cette aptitude, comme toutes potentialités, est totalement indépendante de sa réalisation, c'est-à-dire de son extraction du sol par les plantes. C en tant que CO₂, N, P, K, S, Ca, Mg et les 13 autres oligo-éléments considérés comme essentiels à la croissance des plantes selon Marschner (1995), sont pleinement inclus dans cette définition *sensu stricto*. D'une manière un peu élargie, la biodisponibilité doit être considérée comme la propriété que possède n'importe quel

élément, essentiel ou non, de pénétrer dans les racines puis de s'intégrer au métabolisme, à tort ou à raison. C'est pourquoi ce document aborde également le cas d'éléments tels que Ni, Zn, Cr... , potentiellement toxiques (PTEs) pour les plantes, le règne animal ou les humains (Smith, 1996 ; Morel, 1997).

La biodisponibilité d'un élément dans un sol doit être caractérisée par, au moins, trois facteurs : un facteur intensité, I_x ; un facteur quantité, Q_x et un facteur capacité (3) Cap_x (White et Beckett, 1964 ; Barber, 1995). Ces facteurs sont généralement déduits de données expérimentales obtenues par analyse des sols. Le facteur intensité n'est rien d'autre que le potentiel chimique des ions, en quelque sorte leur réactivité dans le milieu. Il doit illustrer la "pression" des ions sur les racines. C'est pourquoi le paramètre expérimental représentatif de ce facteur est la concentration, ou l'activité des ions, cette caractéristique étant déduite de la précédente par la prise en compte d'un coefficient d'activité. La concentration des ions dans la solution du sol est d'ailleurs le premier facteur explicatif des prélèvements des éléments par les plantes (Barber, 1995). Le facteur quantité doit représenter la quantité d'élément présente au potentiel mesuré dans la solution du sol. Le facteur capacité a pour objet de décrire l'aptitude du sol à fournir à la plante, ou plus généralement à la solution du sol s'il y a lessivage, les éléments analysés.

Le concept de biodisponibilité est référencé par rapport à une possibilité de prélèvement par la plante. Le prélèvement dépend du temps. Les trois facteurs proposés dans le passé, à savoir, intensité, quantité et capacité ne font jamais référence au temps et ne renseignent pas sur l'effet du temps sur les cinétiques de libération des ions. Il y a donc un manque entre l'objectif et sa réalisation. Il importe donc de compléter les trois premiers facteurs par un supplémentaire qui permettrait de faire apparaître l'effet du temps.

Biodisponibilité des éléments "nutritifs" ou "toxiques" : sa détermination

Une description complète et exacte de la biodisponibilité nécessiterait de comprendre tous les mécanismes qui contrôlent les flux d'éléments

nutritifs depuis les particules de sol, quelles soient minérales, organiques ou organo-minérales, vers la solution du sol et ultérieurement jusqu'aux racines (Barber, 1995). Malheureusement, actuellement, seulement quelques uns des mécanismes sont certains (Loneragan, 1997). Dans les systèmes sol-plantes, les éléments nutritifs, et probablement d'autres éléments, n'entrent dans les racines que sous forme ionique. Les ions ne peuvent exister, pour les milieux compatibles avec la vie, que dans l'eau : c'est pourquoi la solution du sol est la voie de passage obligée pour les éléments entre les particules de sol et les racines. C'est pourquoi l'analyse et la connaissance de propriétés particulières des éléments dans la solution du sol sont en mesure de nous renseigner sur le devenir et la biodisponibilité des éléments, qu'ils soient nutritifs ou potentiellement toxiques.

■ Dans quel milieu et à quel moment déterminer la biodisponibilité en présence de déchets organiques ?

Chaque fois que l'on va appliquer sur ou dans un sol un déchet organique recelant des éléments nutritifs intéressants pour les cultures, les végétaux prélèveront les éléments dans les deux sources disponibles : l'apport et le sol. La biodisponibilité d'un élément peut donc dans ce cas là être apprécié dans : (i) le résidu organique, (ii) le sol, (iii) le mélange sol-résidus organiques. Deux raisons majeures justifient certainement une réponse unique et universelle face à ces trois possibilités. Tout d'abord les paramètres descriptifs de la biodisponibilité ne sont pas additifs. Deuxièmement, quel que soit le déchet organique choisi, celui-ci va réagir avec les constituants des sols. *Ipsa facto*, la biodisponibilité des éléments, tant dans l'ajout que dans le sol, est modifiée. C'est pourquoi le seul choix raisonnable consiste à effectuer des analyses de biodisponibilité sur les mélanges sol-résidus organiques et à comparer le résultat à la biodisponibilité de chaque élément dans le sol.

■ Biodisponibilité : méthodes de détermination

Quel que soit l'élément, il n'y a jamais de corrélations stables, lorsque l'on passe d'un sol à l'autre, entre la quantité totale d'un élément et la quantité prélevée par une plante en pot ou en champ durant une période culturale ou bien le supplément de prélèvement en présence d'une fertilisa-

3. Le facteur "capacité" doit représenter l'aptitude du sol à limiter les variations du facteur intensité (la concentration) lorsque le facteur quantité varie sous l'influence soit des apports, soit des prélèvements par les plantes, soit encore des modifications physico-chimiques induites par la vie microbienne tellurique.

tion avec cet élément. Ce fait suffit à démontrer que chaque élément est présent dans le sol sous de nombreuses formes chimiques, de nombreuses espèces, ce qui peut justifier des études de spéciation. La spéciation la plus utile, et la plus prometteuse pour tendre vers une agriculture durable et un environnement de qualité, est à coup sûr celle que tout agronome souhaite réaliser en pouvant distinguer l'élément disponible de l'élément non disponible (dans un passé très proche on utilisait le terme assimilable).

Pour choisir, et surtout tenter de continuellement améliorer, les méthodes d'estimation de la biodisponibilité, il importe de conserver en mémoire les mécanismes déjà largement démontrés suivants :

- Les éléments nutritifs, et toxiques, entrent dans les plantes pour participer au métabolisme uniquement sous forme ionique.

- Les prélèvements dépendent du temps.

- A l'exception de C, N et S, le destin des éléments nutritifs semble contrôlé par des processus d'adsorption-désorption et de dissolution-cristallisation.

- Le devenir des éléments nutritifs tel C via CO_2 , N et S, dépend essentiellement de la vie microbienne des sols. C'est pourquoi les mécanismes par lesquels les éléments inclus dans la matière végétale synthétisée retournent à l'état minéral sont des mécanismes associés au fonctionnement des micro-organismes. Ils sont donc dépendants de tous les facteurs qui influencent la vie microbienne. Il s'agit de l'eau, de la température, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction (rH_2), du contenu en sources énergétiques, c'est-à-dire des composés organiques biodisponibles pour les micro-organismes.

Les méthodes d'évaluation de la biodisponibilité sont les suivantes :

Extraction physique ou chimique

Cette approche de la biodisponibilité est celle des analyses de routine. Elle a été imaginée par Daubeny (1845). Elle repose sur quelques hypothèses qu'il est bon de rappeler de temps à autres : (i) un composé chimique va extraire une forme physico-chimique définie ; (ii) la forme extraite est assimilable, ou inassimilable ; (iii) il y a une corrélation significative entre la quantité extraite

par un réactif donné et la quantité du même élément prélevé dans des conditions agro-pédo-climatiques données. Ce dernier critère élimine, avec ce que nous avons dit, l'extraction de l'élément total. Les limites conceptuelles de ce type d'approche sont connues : (i) seul un facteur, le facteur quantité, parmi les trois nécessaires, quantité, intensité et capacité, est accessible par cette voie ; (ii) les extractions chimiques perturbent parfois de manière hautement significative les propriétés de rétention des sols et produisent des "bugs" liés aux propriétés d'absorption des constituants du sol (Nirel et Morel, 1990) ; (iii) les extractions chimiques sont moins sélectives qu'annoncé. Ainsi, par exemple, quand un extractant basique est utilisé, celui-ci extrait simultanément des formes organiques et des formes minérales dont la séparation est toujours une épreuve (iv) une extraction unique va correspondre à une "photographie" de l'état du système. Une photographie est une représentation statique qui ne pourra jamais rendre compte du devenir d'un système ultérieurement. Néanmoins les extractions chimiques continuent d'être pratiquées en analyses de routine pour la majorité des éléments.

La méthode d'échange isotopique des ions

Théorie

Les méthodes d'extraction modifient très souvent de manière significative les propriétés d'adsorption des surfaces des constituants des sols ; il en résulte des réadsorptions des éléments extraits durant une première phase et de ce fait, ces méthodes peuvent parfois fournir des résultats erronés concernant les quantités d'éléments extractibles. Il était du plus haut intérêt de développer des méthodes susceptibles de décrire la biodisponibilité des éléments sans avoir à extraire l'élément sous analyse. Cet objectif peut être atteint en faisant appel à la **méthode des cinétiques d'échange isotopiques des ions nutritifs**.

L'objet majeur de cette technique est de déterminer la taille et les propriétés cinétiques des éléments constitutifs d'un pool, ou d'un compartiment (4), dans un système complexe à plusieurs compartiments sans avoir à extraire du système complexe aucun compartiment, c'est-à-dire sans provoquer aucun déséquilibre dans le système (Shiple et Clark, 1972 ; Frossard et Sinaj, 1997). Schématiquement, la méthode consiste, en pre-

4. Ces deux termes équivalents définissent un ensemble d'ions, de molécules ou de particules ayant des propriétés cinétiques homogènes, c'est à dire des aptitudes à se déplacer dans un système complexe à la même vitesse. Pendant un temps donné, tous les éléments constitutifs d'un pool parcourraient statistiquement des distances identiques.

nant garde à quelques contraintes théoriques et pratiques permettant de maintenir le système en état stationnaire, à injecter un isotope traceur dans un pool donné, puis à suivre, au fil du temps, comment le traceur quitte ce pool. L'analyse mathématique de la cinétique de transfert de l'isotope traceur, c'est-à-dire de la diminution au cours du temps de la quantité de radioactivité présente dans le compartiment d'injection, renseigne sur l'organisation des ions échangeables et sur leur aptitude à se déplacer entre les phases solides et la solution, plus généralement à se déplacer d'un pool à un autre (Shipley et Clark, 1972).

Résultats

Ce type d'expérience a été pratiqué de nombreuses fois pour les ions phosphate dans des systèmes sol-solution de sol en état stationnaire ou dans des systèmes sol-solution ou sol-plantes en état dynamique. Toutes permettent d'obtenir les mêmes conclusions résumées comme suit :

– L'analyse de la cinétique d'échange isotopique des ions phosphate démontre que les ions phosphate échangeables sont présents dans un système à nombreux "compartiments".

– Chaque compartiment peut être décrit par son aptitude, son temps moyen au sens mathématique, à être transféré depuis les constituants des sols jusqu'à la solution du sol.

– Les différents compartiments sont organisés au sein d'un ensemble mamellaire. On y trouve un ensemble central, constitué de la totalité des ions en solution et de certains ions présents sur les phases solides, irriguant la totalité des autres compartiments.

– Chacun de ces compartiments est caractérisé par sa vitesse moyenne de transfert vers la solution du sol (Fardeau *et al.*, 1996).

Ainsi, le phosphore isotopiquement échangeable peut être décrit au moyen :

– d'un facteur intensité I , qui est représenté par la concentration du P sous forme d'ions phosphate présents dans la solution du sol. Son expression est, par exemple, des mgP L^{-1} .

– d'un facteur quantité Q qui est estimé en analyse de "routine" isotopique comme la quantité de P échangeable en 1 minute. Son expression est, par exemple, des mgP kg^{-1} ;

– d'un facteur capacité, rapport des deux précédents, et sera, *ipso facto*, exprimé en L kg^{-1} . La valeur de ce paramètre représente le volume de solution qui peut être obtenu à partir d'une suspension de sol à la concentration observée dans la solution du sol.

– lorsque I et Q varient du fait d'apports ou de prélèvements, il existe une relation stable, pour un sol donné, entre le facteur quantité, Q , et le facteur intensité, I . Q et I sont reliés mathématiquement par une fonction puissance : $Q = a I^b$ (Morel *et al.*, 1995). Les paramètres a et b sont caractéristiques des propriétés d'un sol qui varient lorsque les propriétés physico-chimiques d'adsorption varient. *A contrario* lorsque ces deux paramètres ont été modifiés dans un sol, il est possible de conclure que les propriétés du sol ont été affectées par les traitements subis par le sol.

De plus, la comparaison des compositions isotopiques des ions phosphate dans la solution de sol à celles des plantes ayant crû sur des sols dont le phosphore isotopiquement échangeable avait été marqué par échange isotopique, a permis de démontrer l'identité du phosphore assimilable et du phosphore isotopiquement échangeable (Morel et Plenchette, 1994). C'est pourquoi les variables descriptives du phosphore isotopiquement échangeable sont alors celles permettant de décrire le phosphore biodisponible en raison de cette identité entre formes échangeables et formes assimilables.

Enfin, la méthode d'échange isotopique permet d'atteindre un facteur supplémentaire : le facteur temps, un paramètre indispensable en matière de nutrition des plantes. Ce facteur temps peut être soit schématisé en terme de compartiments dont l'aptitude à rejoindre la solution du sol sera dépendante du temps, soit en terme de flux moyen de transfert, exprimé en $\text{mgP (kg sol)}^{-1}\text{mn}^{-1}$, entre la phase liquide et les constituants des sols. Ce type de résultat, valable pour tous les sols, illustre l'absence de frontière nette entre les formes assimilables et les formes si lentement assimilables qu'elles pourraient être considérées comme inassimilables.

Extension du concept et de la méthode à d'autres éléments

La même technique a été utilisée, simultanément dans des systèmes sol-solution de sol et dans des

systèmes sol-plantes, pour le potassium, le fer, le nickel, et le zinc (Frossard et Sinaj, 1997 ; Echevarria *et al.*, 1997). Les conclusions déduites de l'ensemble de ces expériences sont identiques à celles dressées pour les ions phosphate : les ions biodisponibles, phytodisponibles, sont les ions isotopiquement échangeables. La caractérisation physico-chimique de ces derniers permet de disposer de paramètres caractérisant les éléments biodisponibles dont le destin est contrôlé majoritairement par des mécanismes physico-chimiques. Sont donc exclus de ce type de démarche N et S.

Conclusion sur la méthode d'échange isotopique des ions

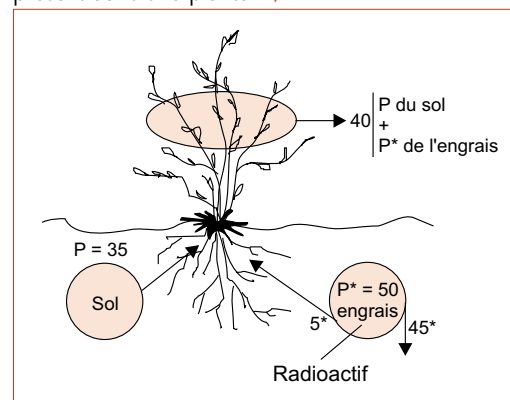
Les méthodes d'extraction physique ou chimique possèdent des limites d'utilisation, et des frontières puisqu'elles changent d'un pays à l'autre. Elles résultent de corrélations établies entre un résultat d'extraction obtenu dans une situation particulière, ce qui interdit *a priori* toute extension à des milieux différents. A la différence de ces méthodes et de ces limites, la méthode des cinétiques d'échanges isotopiques repose sur un processus physique universel qui n'a pas de frontières : le mouvement Brownien. Cette approche doit donc être considérée comme universelle (Naidu *et al.*, 1997). C'est pourquoi elle est une méthode de référence qui peut être utilisée pour tester la capacité d'une méthode d'extraction à extraire des sols le maximum de l'élément assimilable et le minimum de l'élément non assimilable (encadré 1).

Appréciation de la contribution des déchets organiques à l'assimilabilité d'un élément donné

Les sous produits organiques comme les boues de station d'épuration des eaux usées, les fumiers de ferme ou les lisiers de porcs peuvent accroître la biodisponibilité des éléments dans les sols, après épandage, parce que : (i) le déchet contient, dès son application, soit de l'élément déjà biodisponible, soit de l'élément libéré par minéralisation de ces composés organiques ; (ii) le déchet, du fait de son contenu de matières organiques, voire son pH, accroît la biodisponibilité de l'élément préexistant dans le sol en influant sur l'aptitude des particules de sols à libérer les éléments (Thien et Myers, 1992). Dans ces situations, la contribution de chacune des sources nutritives, à

savoir sol ou déchet, ne peut pas être déterminée par la seule analyse des prélèvements de l'élément dans des essais au champ ou en pots. La seule approche explicative passe par l'utilisation du marquage isotopique d'une des deux sources : le sol (figure 1) ou le déchet (Fardeau *et al.*, 1996). Dans la mesure où les ions isotopiquement échangeables d'un système sol-plante sont les ions biodisponibles, le marquage le plus aisé à réaliser est souvent celui de ces ions isotopiquement échangeables. Il permet, en tous les cas, de tester n'importe quel produit résiduaire (Fardeau *et al.*, 1996). Pour éviter les expériences en pots de culture avec des isotopes, il est également possible, puisque les ions isotopiquement échangeables des systèmes sol-plantes sont les mêmes que ceux des systèmes sol-solution de sol, de limiter les déterminations aux systèmes sol-solution de sol. Cette technique a été largement utilisée pour prévoir la contribution d'une source donnée, en compétition avec une autre, à la nutrition des cultures (Morel et Fardeau, 1991).

Figure 1. - Principe de l'utilisation de phosphore radioactif pour identifier l'origine du phosphore présent dans une plante. ▼



Etudes de cas

Les déchets organiques sont l'objet de ce document. En raison de leur très grande variabilité, liée à leurs origines (i) : agriculture, sous forme de résidus de récolte, fumiers, lisiers, (ii) villes, sous forme de résidus grossiers ou de boues de station d'épuration des eaux usées produites en faisant appel à une infinité de traitements industriels, (iii) industries, sous forme par exemple de cendres de bois, et en raison du grand nombre d'éléments essentiels concernés, environ 20 (Loneragan, 1997), une liste exhaustive des ré-

sultats est impossible et illusoire (Sharpley et Smith, 1995 ; Bril et Salomons, 1990). Par contre, il est possible de présenter quelques exemples particulièrement représentatifs.

Potassium

Les ions potassium ne sont jamais liés à des composés organiques, à l'exception bien connue, et exploitée, d'un réactif chimique : le tétraphénilborate. Ainsi le potassium est présent essentiellement sous sa forme ionique dans la majorité des déchets organiques, tels les résidus de culture, les composts, les boues de station d'épuration, les lisiers, les urines ou les fumiers de ferme (Bernal *et al.*, 1993a ; Martinez, 1994). Ainsi, dès que les parois cellulaires des organismes vivants se relâchent à leur mort, le potassium interne rejoint la solution du sol (Japenga et Harmsen, 1990). C'est pourquoi le potassium appliqué avec des déchets organiques doit être considéré, et comptabilisé, comme un engrais potassique (Castillon, 1994), et risqué, comme un engrais, le lessivage (Martinez, 1994) chaque fois que les apports sont significativement supérieurs aux possibilités de prélèvements des cultures. Il faut donc que les agriculteurs considèrent que la paille, ou des résidus de récolte comme les verts de betterave, sont le premier des engrais potassiques pour la culture qui suit l'enfouissement de ces résidus culturaux.

Phosphore

P peut être un facteur limitant des rendements des cultures au champ, mais il peut aussi être fortement impliqué, en compagnie de l'azote nitrique dans les processus d'eutrophisation des eaux de surface. P doit être considéré comme une ressource non renouvelable ; à ce titre il doit être recyclé au maximum. C'est pourquoi son devenir a fait, de longue date, l'objet de très nombreuses études. Dans le domaine de la valeur agronomique du phosphore dans les déchets organiques, les résultats majeurs peuvent être résumés comme suit :

P dans les résidus de cultures : le pourcentage d'utilisation du phosphore contenu dans les résidus de culture, dans les 3 à 6 mois qui suivent leur enfouissement, est du même ordre de grandeur que celui des engrais phosphatés solubles dans l'eau. C'est pourquoi la quantité du phosphore présent dans les résidus de culture doit être prise en compte dans les bilans à l'échelle du champ, de la ferme et du pays.

Encadré 1

Les méthodes isotopiques, même si elles sont plus chères que les méthodes d'extraction, sont des méthodes beaucoup plus indicatives et plus fiables que les méthodes classiques physico-chimiques et sont nettement plus appropriées pour la prise en compte des interactions du milieu.

S'agissant de la caractérisation des produits organiques, il est très important de faire la différence entre le comportement d'un produit seul et le comportement de ce produit dans un milieu avec d'autres éléments qui interagissent. Ainsi, *a fortiori* si les intrants sont des composés organiques, le comportement d'un intrant dépend au moins autant des caractéristiques physico-chimiques et surtout biologiques des sols, que des intrants eux-mêmes !

Cette remarque, que chacun peut connaître dans son domaine propre, est une limite forte à l'analyse des produits seuls, tant leur devenir est dépendant du sol qui les reçoit !

Le problème est bien connu pour l'azote (que mesurer pour savoir ce qui va évoluer ?), pour le carbone (impossible de trouver un indice carbone qui soit réellement fonctionnel !), pour P nous le décrivons dans ce document. Et pourquoi en serait-il autrement pour les autres éléments ?

P des déjections animales : le P contenu dans les déjections animales a pour origine les aliments ingérés. Ceux-ci contiennent : (i) du phosphore minéral présent sous forme ionique, soit sous forme associée à du calcium, ces composés pouvant être constitutifs des aliments ou ajoutés dans l'alimentation à l'état de phosphate bicalcique, (ii) du phytate de Ca-Mg, un composé organique sensu stricto (Cromwell, 1992). La majeure partie du P ingéré est rejetée dans les fèces sans modification de la forme chimique. Cependant dans tous les sols qui reçoivent des déjections animales, c'est essentiellement la teneur du phosphore minéral qui augmente, et non celle du phosphore organique (Robinson *et al.*, 1995). Le phytate de Ca-Mg est le plus souvent rapidement hydrolysé par les micro-organismes du sol au moyen d'exoenzymes, ce qui a pour conséquence une libération dans le milieu sol de phosphate minéral. La conséquence en est que la biodisponibilité du P contenu dans les déjections animales est réellement du même ordre de grandeur que celle des phosphates minéraux solubles-eau (Bernal *et al.*, 1993b). Ainsi les quantités de P à apporter aux cultures, sous forme de déjections animales, ne devraient pas être supérieures à celles recommandées sous forme minérale. Chaque fois que du phosphore provenant des déjections animales est appliqué aux sols en quantité significativement

supérieure à celle nécessaire à la satisfaction des besoins des cultures, le contenu du phosphore biodisponible dans le sol croît considérablement, quel que soit le type de sol (Coppenet et al., 1993 ; Fardeau et Martinez, 1996). Les risques d'eutrophisation des milieux aquatiques environnant sont alors considérablement accrus, l'azote et le phosphore facilement assimilables étant "fournis" simultanément avec ce type d'apports.

P des boues résiduaires de station d'épuration : la biodisponibilité du phosphore présent dans les boues de station d'épuration est fonction du type de traitement industriel des eaux. Dans les boues biologiques, le P est soit sous forme ionique, soit inclus dans les cellules des bactéries responsables de l'épuration. Le P de ces boues est alors aussi assimilable que celui de n'importe quel résidu constitué d'organismes vivants : il doit être considéré comme équivalent aux formes solubles-eau. Chaque fois qu'un traitement industriel, tel un chaulage à pH 11.5, l'addition de sels de fer et/ou d'aluminium, et/ou un chauffage assurant une stérilisation, s'ajoute à l'épuration biologique, la concentration des ions phosphate dans les solutions des boues diminue, malgré une augmentation de la teneur du P total : P devient de moins en moins assimilable pour les plantes. Il y a, en France, depuis 10 ans un accroissement continu des teneurs en P dans les boues en raison de l'utilisation croissante des procédés de déphosphatation ; mais simultanément la biodisponibilité du phosphore présent dans les boues diminue. Cette observation illustre qu'en matière de gestion de l'environnement, de recyclage toujours souhaitable dans le cas de ressources non renouvelables et de développement durable, nous devons faire des choix qui vont représenter des compromis entre des situations, dont aucune n'est parfaite. Ce qui permet de comprendre pourquoi les choix d'un moment peuvent être différents de ceux d'une autre période. Dans le cas du phosphore et des eaux nous avons le devoir de choisir entre une eau très propre, dans laquelle les risques d'eutrophisation seront presque nuls, et l'obtention dans les boues d'une forme de phosphore peu ou très peu disponible pour les plantes ; ou bien à l'opposé du phosphore très disponible dans les boues et une eau où les risques d'eutrophisation seront très grands. Cet exemple permet d'illustrer le combat d'intérêt entre les eaux de surface et les champs cultivés,

ou plus exactement entre ceux qui gèrent l'un et l'autre.

P dans les composts et les produits des décharges municipales : la biodisponibilité de P dans les composts est généralement nettement inférieure à celle du P des boues résiduaires (Faisse, 1996 ; Traoré, 1998).

P dans les résidus industriels : le bois est parfois utilisé pour produire de la chaleur et/ou de l'énergie, par exemple dans l'industrie de la pâte à papier. Dans un tel cas les cendres contiennent beaucoup de P et de K. La disponibilité de P des cendres est généralement très faible ; le chauffage a pour conséquence la précipitation de formes minérales de phosphore très peu solubles, donc très peu utilisables par les végétaux.

P dans les os : les os sont directement originaires des processus biotiques. Ils ont été les premiers engrais phosphatés reconnus. Mais la disponibilité du P présent dans les os est très basse : les ions phosphate sont inclus dans un composé qui doit être très bien cristallisé, donc très résistant, l'apatite, pour éviter que les os ne se brisent de notre vivant. C'est pourquoi les os étaient collectés pour être dissous dans l'acide sulfurique : ce fut la naissance de l'industrie des engrais phosphatés solubles-eau.

Quoi qu'il en soit, la disponibilité du P décroît, comme dans le cas des engrais P minéraux, lorsque le temps de contact entre le P appliqué sous forme de résidus organiques et les constituants des sols croît (Larsen, 1974 ; Traoré, 1998).

Azote

Les déchets organiques peuvent contenir de l'azote minéral, essentiellement de l'ammonium. Cette forme est directement assimilable par les végétaux. Mais l'azote présent sous forme organique, qui représente en général la très grande majorité de l'azote dans les déchets organiques, est inassimilable par les plantes. ***Il devient biodisponible sous l'action des minéralisations, fruit de l'action des micro-organismes des sols.***

La vitesse de minéralisation, qui dépend de très nombreux facteurs, dont la température et la teneur en eau, contrôle le destin de l'azote organique dans les sols et sa transformation en azote phytodisponible. L'isotope ¹⁵N a souvent été utilisé pour suivre le cheminement de l'azote originaire de boues résiduaires ou d'autres composés

organiques (Fardeau et al., 1976 ; Béline et al., 1998). Beaucoup plus récemment, il a commencé à être utilisé pour mesurer, dans le cas du lisier de porc, la contribution de deux processus importants à la production de gaz à effet de serre : la volatilisation d'ammoniac et la dénitrification avec apparition de N_2O (Chadwick et al., 1998). Lorsque le lisier est appliqué sur les sols en juin et en octobre, sans être enfoui, environ 6 % de l'apport sont volatilisés, 23 % deviennent N_2O , c'est-à-dire un gaz à effet de serre particulièrement redoutable, et 12 % sont réellement dénitrifiés en N_2 .

Oligo-éléments

Le devenir des oligo-éléments, et plus particulièrement le sort vis-à-vis du vivant de certains d'entre eux, les éléments en traces potentiellement toxiques (PTEs), est de plus en plus étudié en raison des risques induits pour l'ensemble des être vivants, voire plus généralement pour la biodiversité (Morel *et al.*, 1997). Les conclusions trouvées dans la littérature à leur sujet sont souvent contradictoires. On peut lire d'une part que la matière organique fixe les métaux lourds et *ipso facto* les rend inassimilables et d'autre part que les oligo-éléments sont plus aisément libérés dans le milieu sol en présence de matière organique, et de ce fait deviennent assimilables pour les mêmes végétaux (Smith, 1996). On a observé que l'application de biosolides, puisque tel est le nom "*up-to-date*" des déchets organiques solides (Sloan *et al.*, 1997), ou de lisiers de porcs à des doses élevées, accroît de manière hautement significative les quantités de Cd, Cu et Zn qui peuvent être extraites au moyens de réactifs conventionnels (Coppenet *et al.*, 1993 ; L'Herroux *et al.*, 1997). Mais il arrive que, même lorsque les quantités d'oligo-éléments extraites augmentent, les quantités prélevées par les plantes restent invariantes (Cabral *et al.*, 1998). Ce type d'approche expérimentale présente l'inconvénient de ne pas être en mesure de rendre compte de la contribution des apports organiques aux variations de disponibilité des éléments, c'est-à-dire d'expliquer l'origine des variations observées. S'agit-il, par exemple, de modification de la biodisponibilité des éléments natifs dans le sol ou bien de prélèvements à partir des composés organiques apportés ?

Les isotopes ont parfois été utilisés pour analyser le devenir des PTEs (Fardeau *et al.*, 1976). Quelles que soient les difficultés réglementaires d'uti-

lisation des isotopes émetteurs gamma, souvent plus difficiles à résoudre que la mise en place de conditions expérimentales évitant tous risques !, la méthode d'échange isotopique est souvent une technique qui permet d'obtenir rapidement des informations sur le comportement de l'élément étudié. Elle est très souvent beaucoup plus rapide et beaucoup moins contraignante au niveau analytique que les techniques faisant appel aux dosages chimiques (Echevarria, 1996 ; Echevarria *et al.*, 1997). Ainsi, en utilisant la méthode de échanges isotopiques sur des échantillons prélevés dans le dispositif Solépur (Martinez, 1994), on a démontré que les apports massifs de lisiers augmentaient de manière très significative les quantités de zinc biodisponible et sa biodisponibilité (Frossard et Sinaj, 1997). Le plus souvent, le facteur capacité, c'est-à-dire l'aptitude du sol à renouveler instantanément l'élément dans la solution du sol, diminue quand la quantité disponible croît. Mais, dans le cas particulier de ce sol traité avec le lisier, le facteur capacité pour Zn croît bien que la quantité biodisponible ait également crû. Dans ce dispositif expérimental de moyenne durée, le léger chaulage, associé à l'apport automatique de calcium avec le lisier, a plus augmenté le facteur capacité que ne l'a diminué l'accroissement de la teneur du Zn biodisponible. Ce résultat illustre, s'il en était encore nécessaire, la difficulté de prévoir, les effets d'apports de résidus organiques tant les interactions entre éléments sont nombreuses. Finalement, comme pour P (Morel *et al.*, 1994), des pratiques agricoles peuvent modifier le devenir de certains oligo-éléments plus qu'il n'est possible de le faire avec des apports ou des prélèvements de ces éléments. En conséquence, dans les études à conduire avec des résidus organiques, il n'est plus possible de limiter ses observations à un seul élément. Le multifactoriel doit être la règle.

■ *Gestion d'autres types de résidus organiques*

Effluents agro-alimentaires

Ce type d'effluents a fait l'objet de très nombreuses observations. C'est même l'utilisation sur les terres de ce type d'effluents qui a conduit à la notion quelque peu erronée de "pouvoir épurateur du sol". En fait il s'agit dans tous les cas d'effluents contenant principalement des composés organiques, généralement très fermentescibles.

C'est pourquoi leur épandage a le plus souvent pour conséquence, *in fine*, une production de nitrates parfois située à contre temps des besoins des cultures.

Résidus industriels organiques

Il est absolument exclu dans ce document de faire quelles que recommandations que se soient pour ce type de résidus, chaque industrie, chaque process industriel, produisant des résidus dont les composés carbonés sont très variés et n'ont pas obligatoirement un quelconque intérêt pour l'agriculture. Il s'agit dans ce cas d'analyse au cas par cas.

Stratégies de gestion de déchets organiques et besoins de connaissances pour le futur proche

Dans le passé, même assez récent, "l'Homme" transportait ses déchets organiques et ses résidus personnels, résultat de son propre métabolisme, vers les champs des fermiers, parfois aussi vers les rivières ! mais tout d'abord loin de chez lui ! Ce management, cette pratique ancestrale, a été le premier recyclage "naturel". Il était évident, pratiqué hors de toutes connaissances et fût longtemps considéré comme une aubaine. Désormais à l'échelle de la planète, certaines ressources nécessaires à la production de nourriture font naître quelques inquiétudes. Certaines de ces ressources, tel le phosphore dont le cycle passe par le fond des mers et dure environ 10^6 à 10^7 années, doivent être considérées comme non renouvelables à l'échelle de l'Homme. C'est pourquoi, un recyclage, dans les sols, de la majorité de nos déchets organiques qui contiennent la majorité des éléments nutritifs prélevés à l'occasion des récoltes dans le sol pour assurer la production de nourriture, doit être conseillé. Fait intéressant et utile : cette méthode de "dépôt – reprise" est la moins onéreuse ! Mais le contenu, rapporté à la matière sèche, dans les déchets organiques de quelques éléments, tels certains éléments « Trace Potentiellement Toxiques » (PTEs), est supérieur à celui des sols qui reçoivent ces déchets. La conséquence en est un accroissement de leurs teneurs dans les horizons cultivés.

L'estimation de la phytodisponibilité des éléments nécessiterait une compréhension totale de l'ensemble des mécanismes impliqués dans les trans-

ferts entre les constituants des sols et les cultures (Barber, 1995). En appliquant ce principe au cas des résidus organiques, les principaux acquis sont les suivants :

– Ces déchets contiennent des éléments sous forme minérale et organique.

– Le destin des composés minéraux est identique à celui des mêmes éléments apportés sous forme d'engrais minéraux. Il est fonction de la même compétition entre les composants des sols et les plantes.

– Les micro-organismes des sols sont la clé du recyclage des éléments nutritifs (Coleman *et al.*, 1983 ; Elliott et Coleman, 1988, Kucey *et al.*, 1989 ; Thien et Myers, 1992 ; Brussard *et al.*, 1997). Pour devenir assimilables les éléments présents dans les déchets organiques doivent d'abord être libérés des structures biologiques, telles les cellules, et/ou être hydrolysés. Cette étape peut être, au moins à l'échelle de l'année qui suit l'épandage et/ou l'enfouissement, un facteur limitant pour la libération et la transformation de l'azote. Mais pour la majorité des autres éléments, leur disponibilité est finalement souvent légèrement supérieure après passage à travers la vie.

Peut-on imaginer qu'une amélioration des méthodes actuelles d'estimation de la biodisponibilité des éléments et oligo-éléments permettrait d'améliorer la gestion des déchets organiques ? La réponse est évidemment OUI. L'utilisation des teneurs totales des PTEs est l'application du principe sociétal de précaution ; il ne fait qu'illustrer certaines de nos méconnaissances, et /ou la difficulté à faire passer dans les faits des connaissances acquises non instantanément rentables, c'est-à-dire qui n'accroissent pas systématiquement le PIB.

Le concept de biodisponibilité est désormais bien explicité et permet d'accroître nos connaissances sur la biodisponibilité des éléments nutritifs et/ou toxiques. Ainsi les méthodes isotopiques permettent de donner vie à ce concept et fournissent des outils pour transformer ce concept en données chiffrées. Il a en particulier permis de démontrer, quel que soit l'élément, l'existence d'un continuum entre les formes mobiles et les formes immobiles, c'est-à-dire entre les formes assimilables et celles qui ne le sont que très très lentement.

Néanmoins, malgré ces progrès cognitifs : les méthodes d'analyse de routine, utilisées pour transformer le concept de biodisponibilité en réalité quantifiée, restent des méthodes très grossières par rapport aux besoins indispensables pour une gestion durable de l'environnement ; il est en effet difficile, en raison des habitudes désormais centenaire de passer d'un langage de quantité d'éléments à des formulations décrivant une aptitude des éléments à se mouvoir de la phase solide à la phase liquide en fonction du temps. Le temps est une des dimensions que nous maîtrisons la plus mal !!! Une évolution des méthodes de routine appliquées à l'estimation de la biodisponibilité des éléments, introduisant les nouveaux concepts, est nécessaire pour améliorer la gestion des engrais et des déchets recyclés en milieu agricole. Tel est le besoin prioritaire pour le futur proche.

Les déchets organiques doivent-ils être appliqués aux sols au seul prétexte qu'ils contiennent des éléments nutritifs biodisponibles, en particulier dans les situations où les quantités disponibles et leur disponibilité peuvent déjà satisfaire les besoins des cultures ? La réponse la plus élégante est de dire : NON. Si l'on répond OUI dans de telles situations, de telles pratiques ont pour conséquence une pollution des eaux de nappes par les nitrates (Cheverry, 1992) et des eaux de surface par ruissellement entraînant P et N (Robinson et al., 1995). Ces faits illustrent que la gestion des déchets organiques, quelles que soient leurs origines, requiert de connaître non seulement la disponibilité des éléments dans les déchets, mais obligatoirement celle de ces éléments dans les sols récepteurs de ces déchets. Tel est le second impératif qui concerne en priorité les pays développés. □

Résumé

Les composés organiques résiduaux tels les fumiers de bovins ou de volailles, le lisier de porcs ou de bovins, les boues résiduaux de station d'épuration, les composts et les mélanges de tous ces produits, rejoignent les parcelles agricoles. Parfois, du fait d'une addition accidentelle, dans les boues de station d'épuration par exemple, ces matières recèlent des éléments qui doivent être considérés comme toxiques pour les organismes vivants.

La question majeure concerne l'effet des divers éléments contenus dans ces résidus. Il est de la première importance de disposer d'outils permettant de caractériser et quantifier la biodisponibilité pour les cultures des différents éléments présents dans ces résidus. Une des méthodes les plus efficaces consiste à utiliser des isotopes traceurs des éléments. En effet, quand une culture prélève des éléments dans deux sources nutritives, le sol et le résidu, le marquage de l'une ou l'autre des sources permet de connaître, dans la plante, l'origine de l'élément. Des expériences peuvent être réalisées avec ^{15}N , ^{32}P , ^{45}Ca , ^{56}Fe , ^{65}Zn , ^{109}Cd et ^{63}Ni , voire avec quelques autres isotopes.

Ce document de synthèse présente des exemples concernant principalement le phosphore. La biodisponibilité du phosphore du fumier de ferme et des lisiers est très proche de celle du phosphore des engrais phosphatés solubles dans l'eau, tel le "superphosphate triple" (TSP) ou le "phosphate diamonique 18-46". La biodisponibilité du phosphore des boues résiduaux dépend d'abord du processus industriel utilisé pour traiter les eaux afin qu'elles puissent être rendues à l'environnement sans conduire à l'eutrophisation des fleuves ou rivières qui les reçoivent. Plus l'eau est "nettoyée", moins le phosphore est biodisponible pour les plantes. Un exemple du devenir du zinc contenu dans le lisier est également présenté et illustre les multiples interactions existantes entre les intrants, en particulier organiques, et les constituants des sols.

Abstract

Wastes organic compounds as manure, slurries, sewage sludge, composts and mixture of such biosolids reach the soils of farmer fields. Sometimes, due to unintentional applications, sewage sludge receive undesirable chemical elements or compounds, some of them being toxic for living organisms.

The main question concerns the effects of the various elements of these biosolid. It is of first interest to develop experimental tools able to characterize et quantify the bioavailability of the various components for crops, mainly edible parts of the crops. One of the most efficient method is utilizing tracer isotopes of each element. As a matter of fact, when a crop takes up a nutrient from to nutritive sources, the soil and the wastes, isotopic labeling of the two sources allows determining, in the crop, the origin of the nutrients. Experiments have been, along time, with ^{15}N , ^{32}P , ^{40}K , ^{45}Ca , ^{65}Zn , ^{109}Cd , ^{63}Ni and finally a lot of isotopic tracers.

This method was greatly applied for phosphorus and nitrogen. Phosphorus bioavailability of manure and slurries is near that of water-soluble inorganic P fertilizer as triple super phosphate (TSP) or diammonium phosphate (18-46). Bioavailability of P in sewage sludges depends on the chemical processes applied to the sludges and water. More water is clean, less available is the phosphorus of the wastes. An example, concerning Zn, shows that of nutrients derived from organic wastes depends on a lot of interactions taking place between the residues applied to soils and the soils components.

Bibliographie

ANONYMOUS, 1968. *Study week on organic matter and soil fertility*. Pontificia Academia Scientiarum. John Wiley. New-York.

BARBER, SA, 1995. *Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach*. John Wiley and Sons, New-York.

BEARE, MH, COLEMAN, DC, CROSSLEY, DA, HENDRIX, PF, ODUM, EP, 1995. *A hierarchical approach to evaluating the significance of soil biodiversity to biochemical cycling*. Plant and Soil, 170 : p. 5-22.

BÉLINE, F, MARTINEZ, J., MAROL, C., GUIRAUD, G., 1998. *Nitrogen transformations during anaerobically stored ^{15}N -labelled pig slurry*. Bioresource Technol. 64 : p. 83-88.

BERNAL, MP, LAX, A., ROIG, A., 1993a. *The effect of pig slurry on exchangeable potassium in calcareous soils*. Biol. Fert. Soils, 16 : p. 169-172.

BERNAL, MP, ROIG, A., GARCIA, D., 1993b. *Nutrient balances in calcareous soils after application of different rates of pig slurry*. Soil Use and Management, 9, 1, p. 9-14.

BISWAS, MR, 1994. *Agriculture and environment: a review, 1972-1992*. Ambio, 23, 3, p. 192-197.

BRIL, J., SALOMONS, W., 1990 *Chemical composition of animal manure: a modelling approach*. Neth. J. Agric. Sci., 38, p. 333-351.

BRUSSARD, L., ET al., 1997. *Biodiversity and ecosystem functioning in soil*. Ambio, XXVI, 8, p. 563-570.

CABRAL, F, VASCONCELOS, E., CORDOVIL, CM., 1998. *Effets of solid phase from pig slurry on soil and wheat micronutrient's content*. RAMIRAN, 1998. p. 507-516. Cemagref Éditions.

CASTILLON, P., 1994. *Contribution des apports organiques à la fertilisation phosphatée et potassique des prairies*. Fourrages, 139, p. 279-292.

CATROUX, G., GERMON, J.C., GRAFFIN, PH., 1974. *L'utilisation du sol comme système épurateur*. Ann. Agron., 25, p. 2-3, p. 179-193.

- CHADWICK, DR, VAN DER WEERDEN, MARTINEZ, J., PAIN, BF, 1998. *Nitrogen transformations and losses following pig slurry applications to a natural soil filter system (Solepur process) in Brittany, France*. J. agric. Engng. Res., 69, p. 85-93.
- CHEVERRRY, C., 1992. *Les pollutions sur le terrain : l'exemple de la Bretagne*. C. R. Acad. Agric. Fr., 78, 7, p. 57-64.
- COLEMAN, DC, REID, CPP, COLE, CV, 1983. *Biological strategies of nutrient cycling in soil systems*. Adv. Ecol. Res., p. 1-55.
- COPPENET, M., GOLVEN, J., SIMON, J.C., LE CORRE, L., LE ROY, M., 1993. *Evolution chimique des sols en exploitation d'élevage intensif : exemple du Finistère*. Agronomie, 13 : p. 77-83.
- CROMWELL, GL, 1992. *The biological availability of phosphorus in feedstuffs for pigs*. Pig news and information. 13, 2, p. 75-78.
- DAUBENY, 1845. *On the distinction between the dormant and active ingredients of the soil*. J. R. Agric. Soc. England. 7 : p. 237-245.
- ECHEVARRIA, G., 1996. *Contribution à la prévision des transferts sol-plantes des radionucléides*. Thèse INPL. Nancy.
- ECHEVARRIA, G., KLEIN, S., FARDEAU, J.C., MOREL, J.L., 1997. *Mesure de la fraction assimilable des éléments en traces du sol par la méthode des cinétiques d'échange isotopique : cas du nickel*. C R Acad. Sci. Paris, t.324, série II a, p. 221-227
- ELIOTT, ET, COLEMAN, DC, 1988. *Let the soil work for us*. Ecological bulletins, 39 : p. 23-32.
- FAÏSSE, C., 1996. *Approche de la valeur fertilisante phosphatée des composts*. Mémoire Ingénieur Agronome. INPL-ENSAIA Nancy.
- FARDEAU, J.C., GUIRAUD, G., MAROL, C., 1996. *The role of isotopic techniques on the evaluation of the agronomic effectiveness of P fertilizers*. Fert. Res., 45 : p. 101-109.
- FARDEAU, J.C., GUIRAUD, G., JAPPÉ, J., LLIMOUS, G., 1976. *Epanrages de boues résiduaux : répercussions sur l'azote du sol et le prélèvement par du ray-grass de Cd, Cr, Hg et Zn*. In: *Soil organic matter studies*. IAEA/SM-211/75. Wien. p. 259-264.
- FARDEAU, J.C., MARTINEZ, J., 1996. *Epanrages de lisiers : conséquences sur le phosphore biodisponible et sur la concentration de quelques cations dans la solution du sol*. Agronomie, 16, p. 153-166.
- FROSSARD, E., SINAJ, S., 1997. *The isotope exchange kinetic technique: a method to describe the availability of inorganic nutrients. Applications to K, P, S and Zn*. Isotopes, Environ. Health Studies. 33 : p. 61-77.
- JAPENGA, J., HARMSEN, K., 1990. *Determination of mass balances and ionic balances in animal manure*. Neth. J. Agric. Sci., 38, p. 353-367.
- KUCEY, RMN, JANZEN, HH, LEGETT, ME, 1989. *Microbially mediated increases in plant available phosphorus*. Adv. Agron.
- LARSEN, S., 1974. *Food*. Neth. J. agric. Sci., 22, p. 270-274.
- L'HERROUX, L., LE ROUX, S., APPRIOU, P., MARTINEZ, J., 1997. *Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France)*. Environmental pollution. 97, 2, p. 119-130.
- LONERAGAN, J.F., 1997. *Plant nutrition in the 20th and the perspectives for the 21st century*. Plant Soil. 196 : p. 163-174.
- MARSCHNER, H., 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. Acad Press. New-York.
- MARTINEZ, J., 1994. *Nutrient accumulation in soil from intensive pig slurry applications*. In: *Animal waste Management*. Escorna network. Hall JE (ed) FAO, Rome p. 129-135.

- MOREL, C., FARDEAU, J.C., 1991. *Phosphorus bioavailability of fertilizers: a predictive laboratory methods*. Fert. Res., 28 : p. 1-9.
- MOREL, C., PLENCHETTE, C., 1994. *Is the isotopically exchangeable phosphate of a loamy soil the plant available P?* Plant Soil, 158 : p. 287-297.
- MOREL, C., BLASKIEWITZ, J., FARDEAU, J.C., 1995. *Phosphorus supply to plants by soils with variable phosphorus exchange*. Soil Science. 160, 6, p. 423-430.
- MOREL, C., TIESSEN, H., MOIR, J.O., STEWARD, JWB, 1994. *Phosphorus transformations and availability under cropping and fertilization assessed by isotopic exchange*. Soil Sci Soc. Am. J., 58 : p. 1439-1445.
- MOREL, J.L., 1997. *Bioavailability of trace elements to terrestrial plants*. In: *Soil Ecotoxicology*. Tarradas J, Bitton G, Rossel D (eds). Lewis Publishers. New-York. p. 141-176.
- MOREL, J.L., BITTON, G., SCHWARTZ, C., SCHIAVON, M., 1997. *Bioremediation of soils and waters contaminated with micropollutants: which role for plants?* In: *Ecotoxicology: responses, biomarkers and risks assessment*. SOS publications, Far Haven, NJ, USA. p. 37-74.
- NAIDU, R., ROGERS, S., GUPTA, VVSR, KOOKANA, RS, BOLAN, NS, ADRIANO, D., 1997. *Bioavailability of metals in the soil-plant environment and its potential role in risk assessment: an overview*. In: *Fourth conference on the Biochemistry of trace elements*. Clark Kerr Campus, Berkeley, Ca. USA. p. 757-758.
- NIREL, PMV, MOREL, FMM, 1990. *Pitfalls of sequential extractions*. Wat. Res., 24, 8, p. 1055-1056.
- ROBINSON, JS, SHARPLEY, AN, SMITH, SJ, 1995. *The effect of animal manure applications on the forms of soil phosphorus*. Steele K (ed) In: *Animal waste and the land-water interface*. CRC-Lewis Publishers New-York. p. 43-48.
- SHARPLEY, AN, SMITH, SJ, 1995. *Nitrogen and phosphorus forms in soils receiving manure*. Soil Science. 159, 4, p. 253-258.
- SHIPLEY, A., CLARK, RE, 1972. *Tracer in vivo kinetics. Theory and applications*. Academic press. New York.
- SLOAN, JJ, DOWDY, RH, DOLAN, MS, LINDEN, DR, 1997. *Long-term effects of biosolids applications on heavy metal bioavailability in agricultural soils*. J. Environ. Qual., 26 : p. 966-974.
- SMITH, SR, 1996. *Factors influencing the bioavailability of PTEs to crop plants*. In: *Agricultural Recycling of sewage sludge and the environment*. Cab International. Oxon. UK. p. 59-79.
- THIEN, SJ, MYERS, R., 1992. *Determination of bioavailable phosphorus in soil*. Soil Sci. Soc. Am. J., 56 : p. 814-818.
- TRAORÉ, O., 1998. *Etude de la valeur fertilisante phosphatée des composts*. Thèse EPFZ n°12903. Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich. 114 p.
- WHITE, RE, BECKETT, PHT, 1964. *Studies on the phosphate potential of soils*. III. The pool of labile inorganic phosphate. Plant Soil, 21 : p. 253-282.