

Influence du glyphosate et de l'AMPA sur l'extractibilité des éléments traces dans les sols contaminés et non contaminés

Bemelmans, N. (1), Arbalestrie, B. (1), Agnan, Y. (1)

(1) *Earth and Life Institute, Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

Le glyphosate est un herbicide à large spectre qui est largement utilisé en agriculture. Il agit par inhibition de la biosynthèse de acides aminés aromatiques dans la plante (Pline et al. 2002) et agit en pénétrant dans la plante au niveau des feuilles. Dans les produits commerciaux (Roundup, Glyfall plus, *etc.*), des additifs sont ajoutés afin d'augmenter l'activité herbicide, entre autres par la facilitation du passage à travers la cuticule. Le glyphosate commercial a généralement une concentration de $360 \text{ g}_{\text{glyphosate}} \cdot \text{L}^{-1}$ avant sa dilution par les agriculteurs pour obtenir une concentration permettant la pulvérisation d'une masse totale de glyphosate par unité de surface réglementée (souvent de l'ordre de $3,6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$). Le glyphosate est considéré comme non persistant dans l'environnement (DT_{50} de 16 jours en laboratoire à $20 \text{ }^\circ\text{C}$), cependant la demi vie effective en champ dépend des conditions environnementales (températures, teneur en eau, activité microbienne, teneur en carbone organique, *etc.*). Cependant, son principal produit de dégradation—l'acide aminométhylphosphonique (AMPA)—est davantage persistant dans le sol (DT_{50} de 234 jours en laboratoire à $20 \text{ }^\circ\text{C}$; PPDB¹). Au vu de la forte utilisation du glyphosate, il est avec l'AMPA le résidu le plus présent dans les sols agricoles européens (Silva et al. 2019). Du point de vue structural, le glyphosate possède trois fonctions acides (phosphonate, carboxylique et amine secondaire) qui ont respectivement un pKa de 2,6, 5,6 et 10,6 ce qui, pour la majorité des sols agricoles, lui confère deux charges négatives et une charge positive favorisant la formation de complexes.

Les activités humaines causent des contaminations diverses dans les sols, en particulier les sols agricoles. En plus de la problématique pesticides, la contamination aux éléments traces, définis par une faible teneur naturelle, représente un réel enjeu. Bien que certains soient indispensables pour assurer des fonctions métaboliques, ils sont tous toxiques à plus ou moins forte concentration. La présence et leur forme chimique dépend du matériau parental, des processus pédogéniques et des activités humaines. En effet, les éléments traces sont apportés par voie atmosphérique depuis l'industrie et le transport, mais également déposés directement par l'usage de fertilisants, l'apport de matières organiques exogènes ou l'application de pesticides minéraux comme la bouillie bordelaise. Le transfert de ces éléments traces du sol vers l'eau est le principal processus de l'exposition des organismes vivants à ces contaminants. Pourtant, la mobilité des éléments traces dans les agroécosystèmes est contrôlée par une variété de facteurs

¹ <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>

(solubilité de l'élément, conditions redox et pH, *etc.*), mais également leur capacité à interagir avec des composés organiques tels que les pesticides. Il a en effet été montré que la présence de glyphosate influence la mobilité des éléments traces du sol vers l'hydrosystème (Barrett and McBride 2006) ce qui questionne sur les modifications de disponibilités d'éléments toxiques en présence de pesticides (Mertens et al. 2018) ou de perte de fertilité par lixiviation des éléments nutritifs (Kaur et al. 2017). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact du glyphosate (pur ou produit formulé) et de son métabolite principal (AMPA) sur le transfert des éléments traces dans des sols agricoles non contaminés ou contaminés.

Quatre sols contrastés de Wallonie (Belgique) ont été considérés : Vieux-Sart, Sainte-Walburge, Bressoux, Aubange. Le sol de Vieux-Sart est un sol limoneux non contaminé ($pH_{H_2O} = 6,48$, $CEC = 11,1 \text{ cmol}_c \text{ g}^{-1}$). Le sol de Sainte-Walburge est un sol limoneux modérément contaminé ($pH_{H_2O} = 7,75$, $CEC = 15,2 \text{ cmol}_c \text{ g}^{-1}$). Le sol de Bressoux est un sol limoneux fortement contaminé ($pH_{H_2O} = 6,97$, $CEC = 26,9 \text{ cmol}_c \text{ g}^{-1}$). Le sol d'Aubange est un sol fortement naturellement contaminé ($pH_{H_2O} = 7,75$, $CEC = 20,8 \text{ cmol}_c \cdot \text{g}^{-1}$). Contrairement aux sols de Vieux-Sart et Aubange les sols de Sainte-Walburge et Bressoux ont une haute teneur en carbone total (respectivement 11 et 16 %) issue de résidus de charbonnage. Les sols ont été séchés à l'air et tamisés à 2 mm. Un aliquote a été broyé puis digéré par une attaque triacide pour une analyse totale par ICP-MS.

Cinq grammes de sol ont été mélangés à 25 mL de solution extractante, cinq modalités ont été testées qui diffèrent par la solution extractante. Ces cinq solutions sont : un contrôle à l'eau Milli-Q, le glyphosate à 20 mg L^{-1} , le glyphosate à 100 mg L^{-1} , le glyphosate formulé à 100 mg L^{-1} et l'AMPA à 100 mg L^{-1} . Le tube est placé sur une table agitatrice pendant 2 h (à 150 bpm). Le temps écoulé, le tube est centrifugé 25 min à 4 000 rpm et filtré avec un Acrodisc® en Nylon (porosité de $0,45 \mu\text{m}$). Un aliquote de 1 mL est dilué 10 fois et acidifié à 2 % pour quantification des éléments traces à l'ICP-MS alors que deux autres aliquotes de 2 mL sont conservés pour respectivement mesurer le pH et la concentration en glyphosate et l'AMPA à l'HPLC.

Les résultats des extractions à Vieux-Sart montrent des différences d'extractibilités en éléments traces selon la modalité testée (Fig. 1). L'ajout de 100 mg L^{-1} de glyphosate augmente l'extractibilité de Cu, Zn et As (respectivement 2, 3 et 3,2 fois) par rapport au contrôle, contrairement à Mo. Quand seuls 20 mg L^{-1} de glyphosate sont présents, une extractibilité identique ou intermédiaire est observée alors que le glyphosate est proportionnellement plus adsorbé que lorsqu'il est appliqué à 100 mg L^{-1} . A 20 mg L^{-1} le complexe d'échange n'est pas saturé en glyphosate. L'extractibilité des éléments considérés est identique ou supérieure avec du glyphosate formulé qu'avec du glyphosate standard à même concentration. Or, la concentration en glyphosate restant dans la solution après l'extraction est la plus élevée lorsque le glyphosate est formulé ce qui suggère que le coformulant joue un rôle par l'induction d'une moindre adsorption du glyphosate, ou de façon directe par chélation des éléments traces. Pour l'AMPA on constate qu'à 100 mg L^{-1} seul As voit son extractibilité augmenter ce qui peut être lié à la présence de l'AMPA sous forte de groupements anioniques chargés négativement.

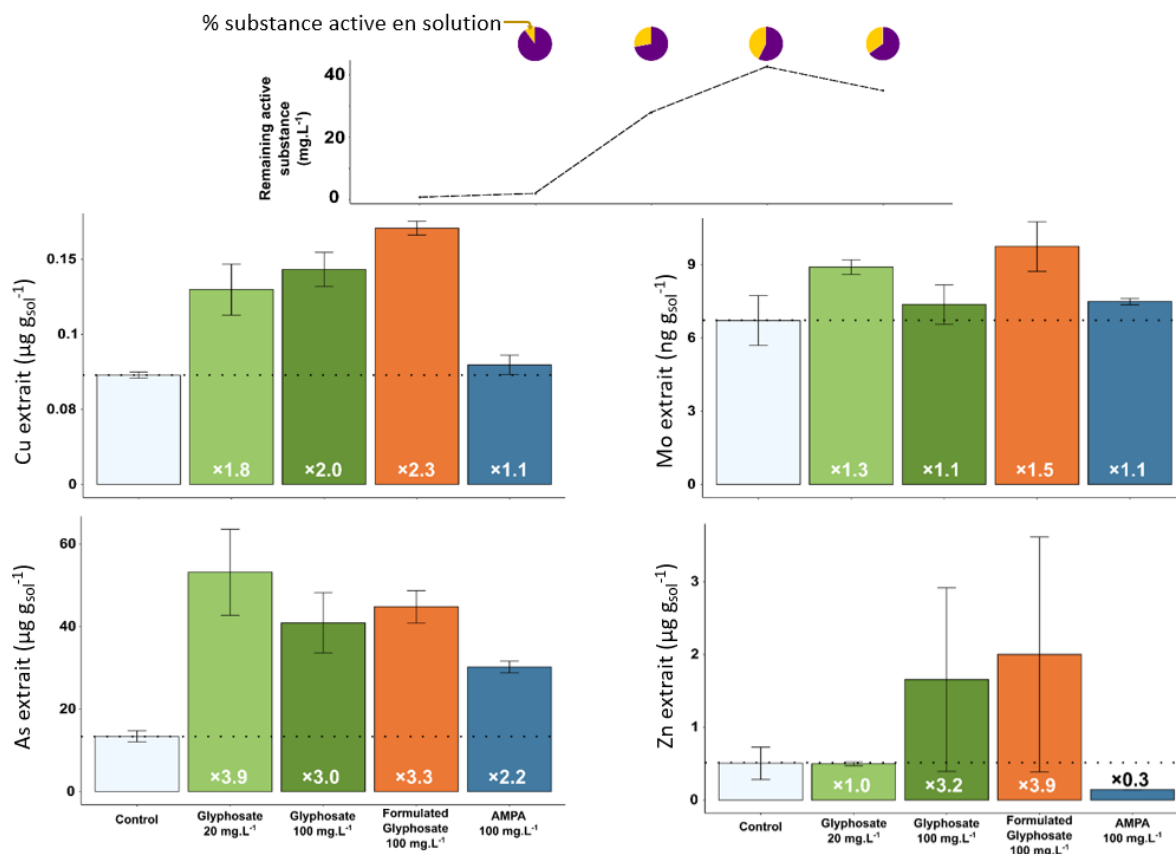


Figure 1 : Extractibilité de Cu, Mo, As et Zn dans le sol de Vieux-Sart selon 5 modalités d'extraction et substance active restante en solution après extraction, en concentration et en proportion

Lorsque l'on compare les différents sols testés (Fig. 2), il apparaît qu'à Sainte-Walburge et à Bressoux le glyphosate (formulé ou non) augmente la mobilité de Cu de façon importante (jusqu'à respectivement 4,7 et 10 fois), particulièrement à 100 mg L⁻¹. Dans le sol naturellement contaminé d'Aubange, seul le glyphosate formulé semble augmenter l'extractibilité des éléments traces. Le sol où l'adsorption de glyphosate est la moins forte est celui de Sainte-Walburge qui a des résultats proches de celui de Bressoux et ce, en dépit de la haute teneur en carbone organique de ces deux sols. Aubange montre la plus forte adsorption du glyphosate alors que le sol de Vieux-Sart apparaît comme un intermédiaire. Cette dynamique est cohérente avec l'augmentation de l'extractibilité causée par le glyphosate. Une autre façon d'interpréter les variations d'extractibilité selon les sols est le prisme de la contamination : les sols où l'extractibilité de Cu est la moins augmentée par le glyphosate étant les sols non contaminés anthropiquement (Aubange et Vieux-Sart) alors que le glyphosate a un effet jusqu'à 4 fois plus important dans les deux autres sols.

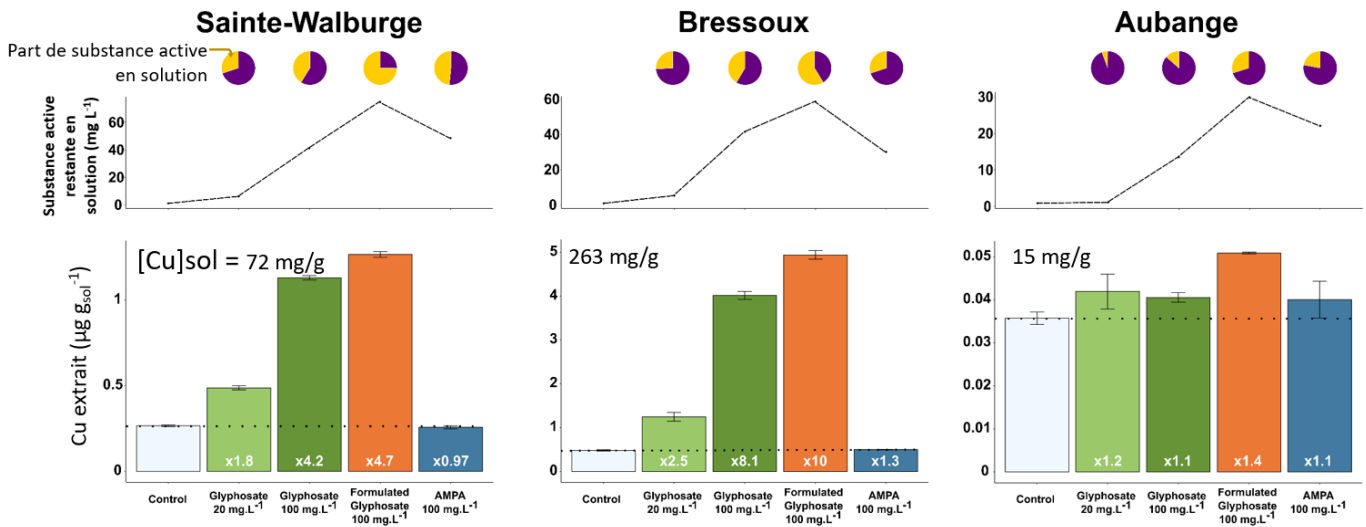


Figure 2 : Extractibilité de Cu, dans les sols de Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange selon 5 modalités d'extraction et substance active restante en solution après extraction, en concentration et en proportion

Pour tous les éléments à Marbaix, le rapport entre la masse de l'élément qui est extrait divisé par la masse totale du même élément dans le sol (ce qu'on appelle potentiel d'extractibilité), est augmenté en présence de 100 mg L⁻¹ de glyphosate (Fig. 3). Vieux-Sart est le seul sol pour lequel on observe cela. Dans les autres sols, seul certains éléments comme Cu montrent leur extractibilité plus élevée. Un moindre effet du glyphosate est observé à Aubange.

Pour tous les sols sauf Marbaix les éléments montrent leur potentiel d'extractibilité globale plus importante en présence de glyphosate formulé qu'en présence de glyphosate standard. Pour tous les sols, l'AMPA semble avoir peu d'effets positifs sur l'extractibilité des éléments traces, excepté sur celle de As ; à l'inverse un effet négatif est observable pour certains éléments dans certains sols. On peut attribuer les différences entre les sols à plusieurs facteurs : le contenu en carbone organique et la capacité favorisant l'adsorption des substances actives, la mobilité des éléments dans le sol. Les éléments des sols contaminés anthropiquement ont plus tendance à être sur le complexe d'échange étant donné qu'ils ont des sources exogènes, alors que dans les sols qui n'ont pas de contamination d'origine anthropique, les éléments traces sont en grande partie dans des minéraux primaires et ne peuvent donc être libérés que par le processus d'altération. De manière générale, on observe que les éléments dont le potentiel d'extractibilité sont les plus élevés par le glyphosate sont aussi souvent les plus mobiles. L'AMPA, quant à lui, influence peu d'éléments au niveau de leur potentiel d'extractibilité de façon consistante dans les différents sols, mais on observe une baisse de ce potentiel pour certains éléments suggérant une diminution de leur mobilité dans les sols en présence d'AMPA et donc un plus grande non disponibilités des contaminants.

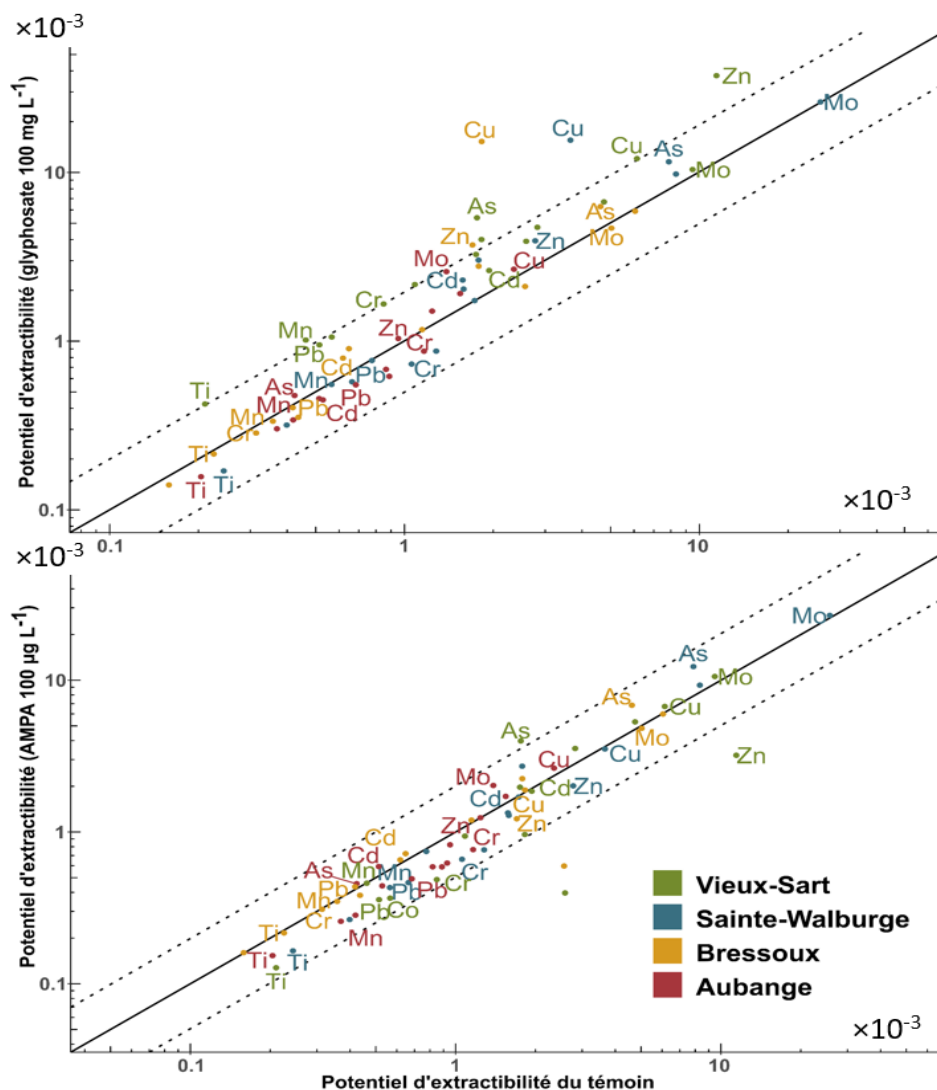


Figure 3 : Variation des potentiels d'extractibilité des éléments pour les modalités glyphosate 100 mg L⁻¹ et AMPA 100 µg L⁻¹ en fonction de leur potentiel d'extractibilité dans le contrôle

Le potentiel impact environnemental de l'augmentation de mobilité des éléments traces induite par le glyphosate met en évidence un effet amplifié du phénomène de libération des éléments en solution dans les sols déjà contaminés. Si maintenant on analyse l'effet au regard des concentrations étudiées, on remarque que celles-ci sont intermédiaires entre celles appliquées lors de la pulvérisation et les concentrations qui peuvent être retrouvées dans une solution de sol (mesures réalisées suite à une pulvérisation au printemps 2021). Il est donc probable qu'un effet soit observable sur le terrain, particulièrement dans les premiers centimètres du sol d'autant plus que c'est l'utilisation de produits formulés qui prévaut. Au sujet de l'AMPA, un effet moins important est attendu du fait de sa moindre influence observée sur la mobilité des éléments traces. De plus l'AMPA n'étant pas appliqué mais produit par dégradation du glyphosate, il ne peut jamais être présent en forte concentration.

Barrett K. A., McBride M. B., 2006. Trace Element Mobilization in Soils by Glyphosate. *Soil Sci Soc Am J* 70, 1882–1888.

Kaur S., Kumar V., Chawla M., Cavallo L., Poater A., Upadhyay N., 2017. Pesticides Curbing Soil Fertility: Effect of Complexation of Free Metal Ions. *Front Chem* 5, 43.

Mertens M, Höss S, Neumann G, Afzal J., Reichenbecher W., 2018. Glyphosate, a chelating agent—relevant for ecological risk assessment? *Environ Sci Pollut Res* 25, 5298–5317.

Pline W. A., Wilcut J. W., Duke S. O., Edmisten K. L., Wells R., 2002. Tolerance and Accumulation of Shikimic Acid in Response to Glyphosate Applications in Glyphosate-Resistant and Nonglyphosate-Resistant Cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *J Agric Food Chem* 50, 506–512.

Silva V., Mol H. G. J., Zomer P., Tienstra M., Ritsema C. J., Geissen V., 2019. Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of The Total Environment* 653, 1532–1545.