

12 AVRIL 2022
WEBINAIRE



**Oligo-éléments et contaminants
métalliques en agriculture :**
quelles réponses face
aux enjeux agronomiques,
sanitaires, environnementaux ?

www.comifer.asso.fr

I – Eléments traces en agriculture : de quoi parle-t-on ?

Définitions

Présentations des notions de base

Animatrice :
Valérie Sappin-Didier - Chercheur - INRAE

Animateur Chat :
Matthieu Bravin - Chercheur - Cirad

- **Généralité sur les oligo-éléments et contaminants métalliques**

(Définitions, cycle des ET, phytodisponibilité...)

Laurence Denaix - Chercheur - INRAE UMR ISPA (Interactions Sol Plante Atmosphère)

- **Etat de la réglementation sur les ETM**

Camille Béchaux - Chargée de mission matières fertilisantes - DGAL-MAA

- **Les analyses sur les sols (analyse de terre) et sur les végétaux par les laboratoires d'analyses**

Annie Guérin - Responsable technique "Spectrométrie" INRAE - LAS d'Arras

- Laboratoire d'Analyse des Sols -

Pierre Masson - Directeur de l'USRAVE, Unité de Services et de Recherche en Analyses Végétales

et Environnementales - INRAE

- **Quelle analyse, pourquoi, pour qui, les interrogations ?**

Valérie Sappin-Didier - Chercheur - INRAE UMR ISPA (Interactions Sol Plante Atmosphère) -

Equipe Biogéochimie des éléments traces

I – Éléments traces en agriculture : de quoi parle-t-on ?

- **Quelle analyse, pourquoi, pour qui, les interrogations ?**

Valérie Sappin-Didier - Chercheur - INRAE UMR ISPA

Choix d'une analyse d'ETM dans le sol ?

Concernant la mesure **des ETM** dans un sol, laboratoires d'analyses proposent plusieurs types d'analyses.

- Exemple Analyse de sol :*
- ETM totaux extrait HF, non HF, l'eau régale, pas d'indication ...
 - ETM Extraits au CaCl_2 0.01 mol/l, NH_4NO_3 , EDTA, DTPA, Tamm ...

Quelle analyse choisir ? Quelle méthode ??

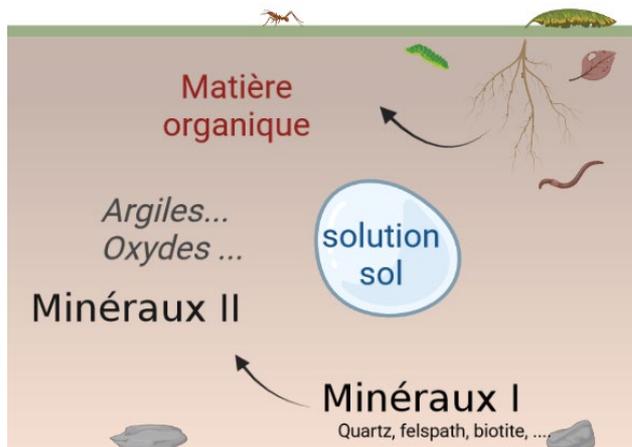
Objectif de la présentation : Comprendre l'action des extractants chimiques
Aider dans choix des analyses

Pourquoi réaliser une analyse sol, végétal?

En fonction de l'objectif, le choix de l'analyse (et la méthode) peut être différente.

- Demande :**
- Outil d'aide à la décision pour conduire la fertilisation des sols
 - Qualité d'un sol / contamination, pollution
 - Critère réglementaire (qualité sanitaire végétaux, épandage d'amendement dans sol, ...)
 - Suivi d'un essai
 - Expertise du transfert sol-plante, accumulation ETM dans végétal, ...
 -

Localisation des ETM dans le sol



ETM dans tous les compartiments du sol

Analyse totale des ETM dans le sol

Minéralisation (passage en solution) avant le dosage

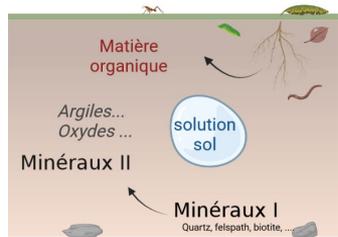
« Milieu acide sous haute pression »
« Méthode interne inspirée des normes AFNOR »

...

HF (acide fluorhydrique + autres acides)
Eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)

?

Analyse des ETM totaux dans le sol



Objectif de la minéralisation : Dissoudre composés organiques et minéraux

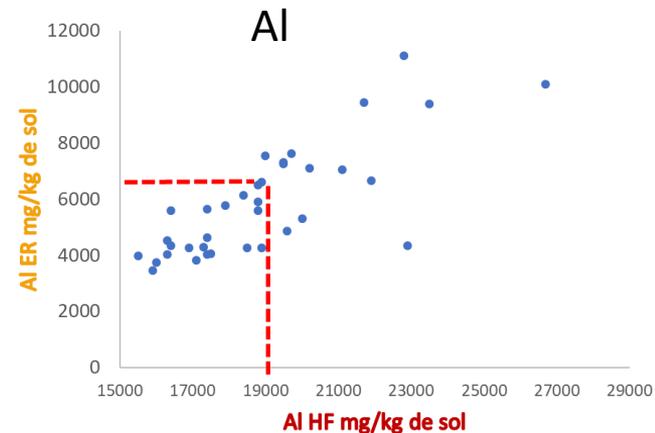
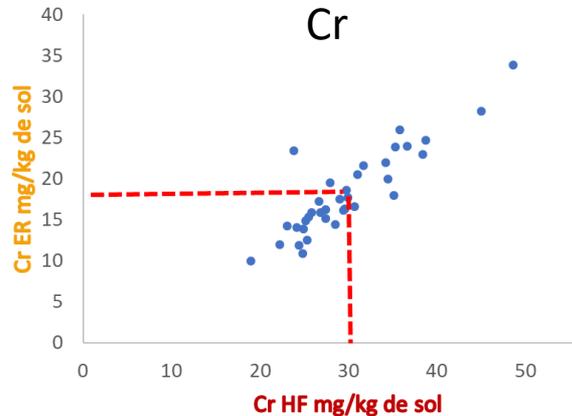
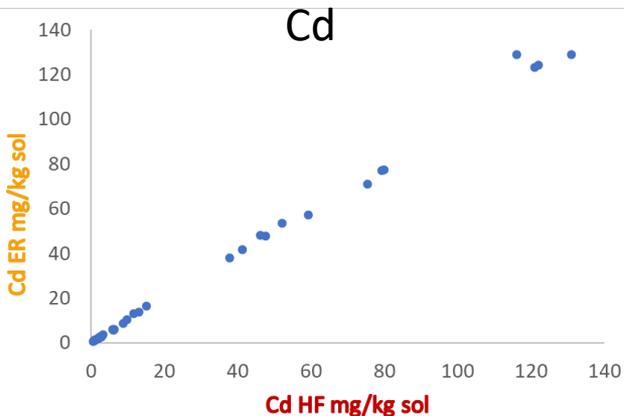
HF : mise en solution complète du sol, même composés réfractaires (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ...) (ISO 14869)

Eau Régale : mise en solution complète du sol, sauf composés réfractaires (ISO 11466)

Analyse des ETM totaux dans le sol



Analyse comparative HF/Eau Régale sur sols ayant reçu des amendements organiques



Cd : apporté au sol avec les amendements

Cr et Al : principalement dans les minéraux initiaux du sol

Sappin-Didier et al.

A quoi confronter les mesures ?

Sols :

Réglementation sol : n'existe pas

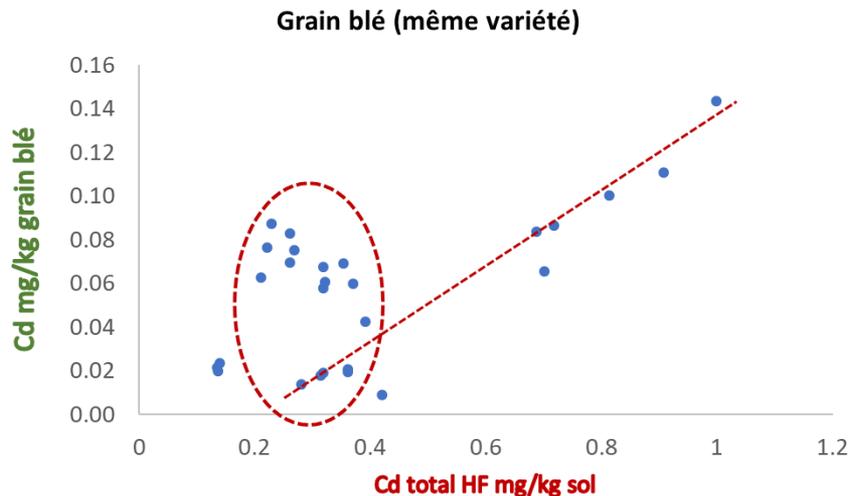
- À un historique ?
- Base de donnée ? RMQS, Fond pédogéochimique local, BDAT,
- Utilisation de la norme Boue (Arrêté du 08/01/98, décret n° 97-1133 du 08/12/97; Normes AFNOR NF-44-051, 095)

Végétaux :

- Réglementation (Attention aux unités : exprimé dans réglementation en MF et résultats données en MS) (EC 1323/2021, EC 1327/2021)
- Données de référence (base personnelle, ?)

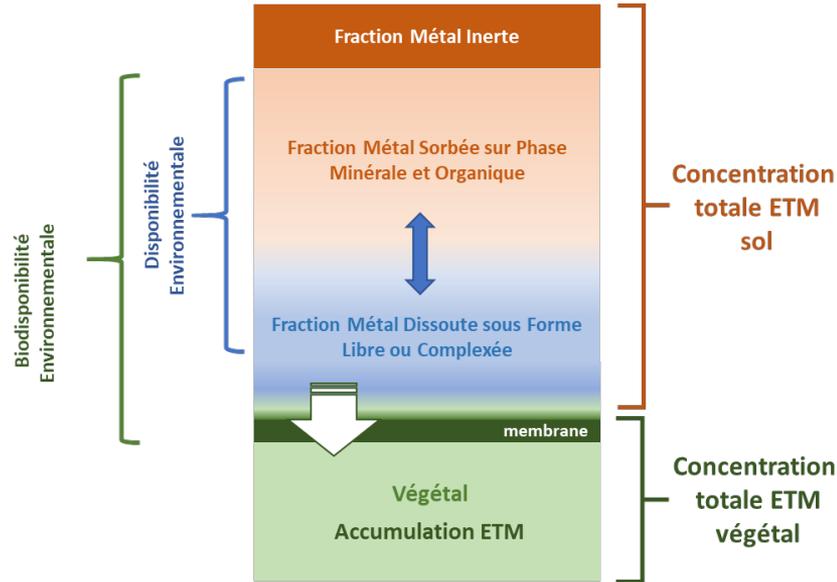
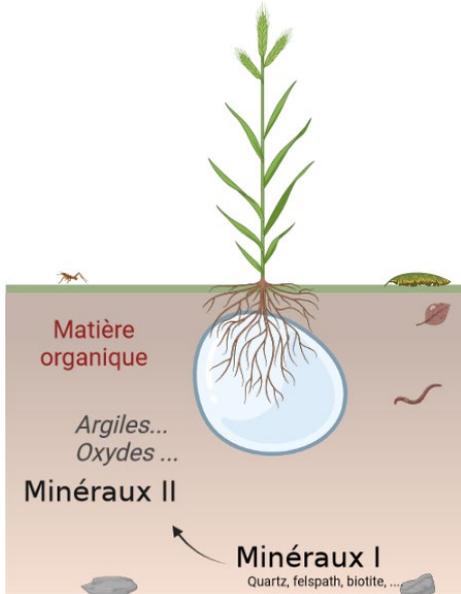
Analyse des ETM totaux dans le sol

Analyse ETM totaux = pas toujours un bon indicateur de la biodisponibilité, du transfert sol-plante, d'une accumulation dans un végétal,



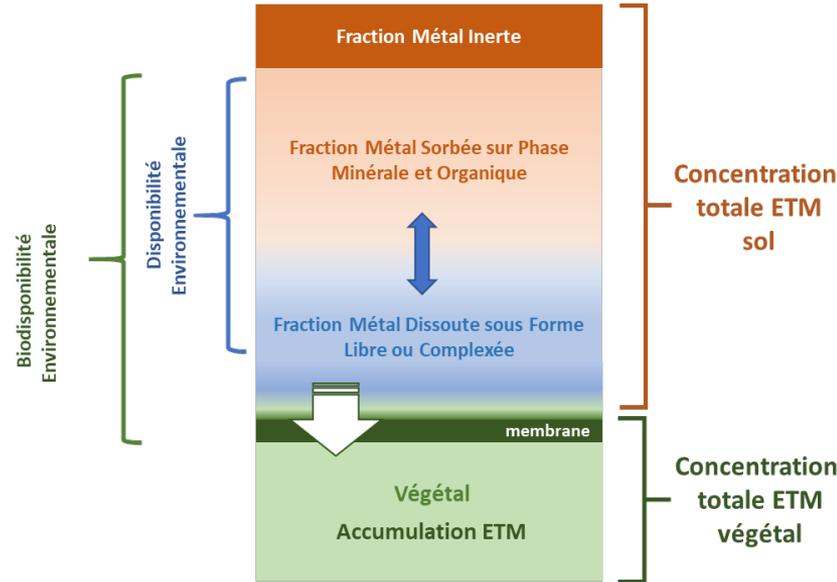
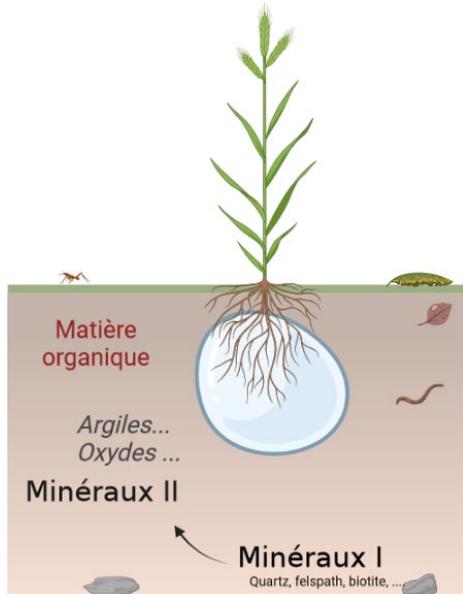
Viala., 2018

Concept de Biodisponibilité



(D'après Lanno et al. 2004; ISO 17402, 2008)

Concept de Biodisponibilité

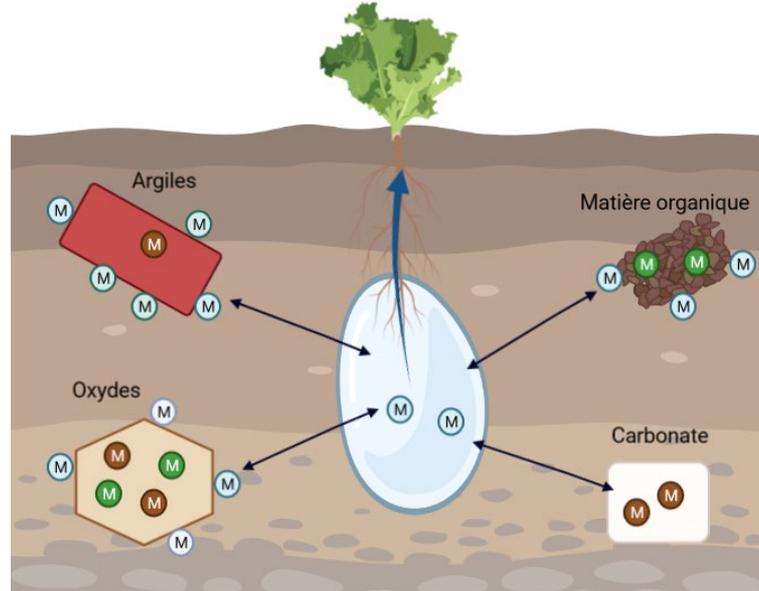


Quelle est la quantité d'ETM susceptible transféré dans la solution du sol, puis absorbée et accumulée dans un végétal ?

Comment la mesurer ?

(D'après Lanno et al. 2004; ISO 17402, 2008)

Mécanismes transfert sol-solution du sol



Mécanismes transfert sol-solution du sol

Echange sol-solution

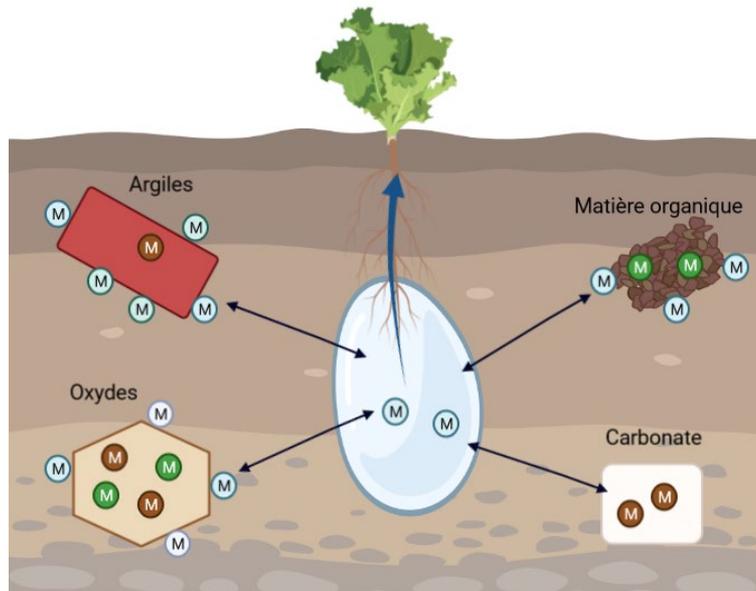
Argiles, oxydes, MO



→ CEC - Cations échangeables
= Acétate d'ammonium
Chlorure de cobaltihexammine

→ ETM Extractibles
= Sels neutres CaCl_2 (NEN 5704)
 NH_4NO_3 (DIN ISO 19730)
...

ETM : solubles + échangeables

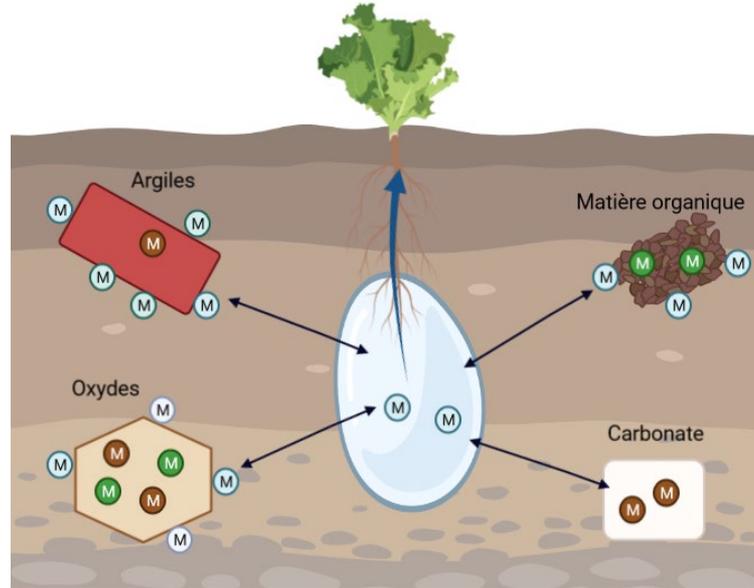


Mécanismes transfert sol-solution du sol

Echange sol-solution Argiles, oxydes, MO



ETM : solubles + échangeables



Complexation Oxydes, MO



ETM Extractibles

= Complexant EDTA (BCR)
 DTPA ...

ETM : solubles + échangeables +
 complexés + acidification

Mécanismes transfert sol-solution du sol

Echange sol-solution
 Argiles, oxydes, MO

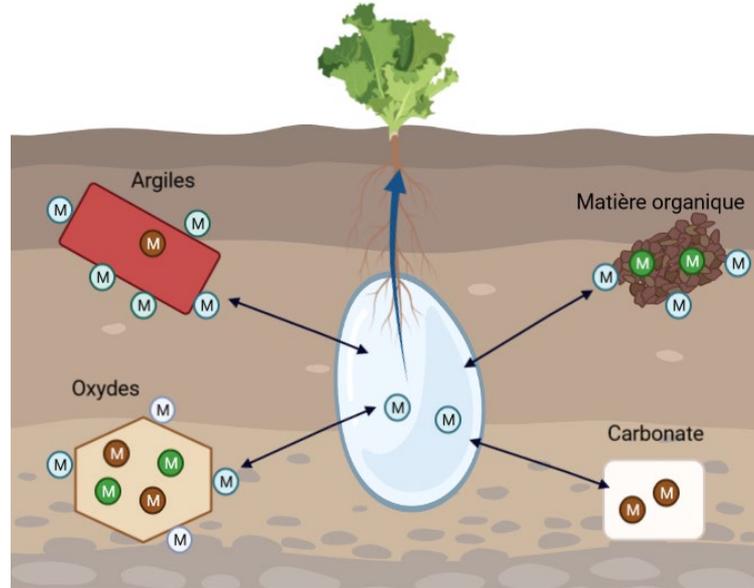


ETM : solubles + échangeables

Complexation
 Oxydes, MO



ETM : solubles + échangeables + complexés + acidification



Dissolution minérale



Oxydes = Extraction Tamm
 Acétate d'ammonium + acide oxalique

Carbonates = Extraction acide

ETM : solubles + échangeables + acidification

Mécanismes transfert sol-solution du sol

Echange sol-solution

Argiles, oxydes, MO



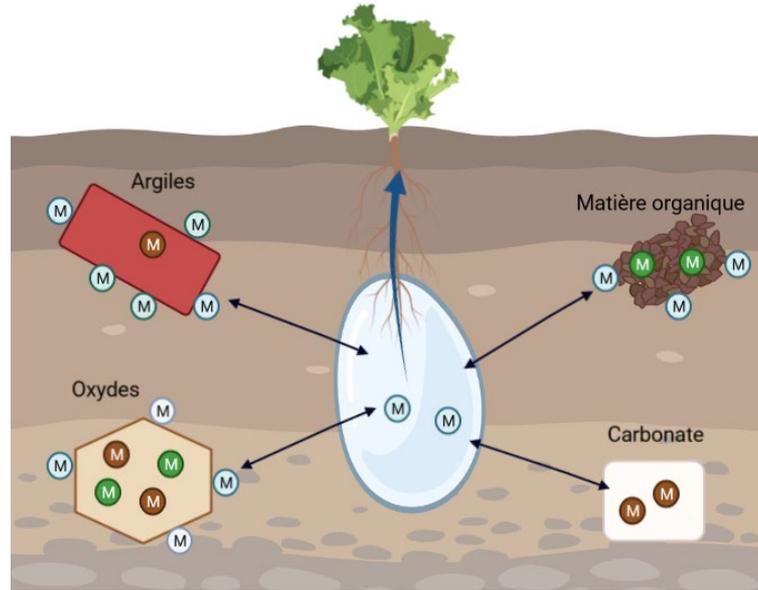
ETM : solubles + échangeables

Dissolution minérale



Oxydes = Extraction Tamm
 Acétate d'ammonium + acide oxalique

Carbonates = Extraction acide



ETM : solubles + échangeables + acidification

Complexation

Oxydes, MO



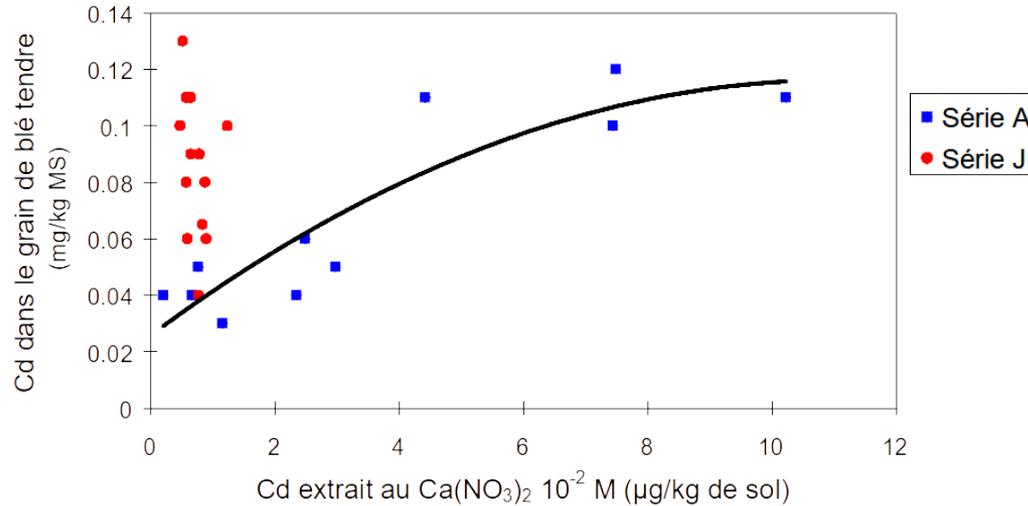
ETM : solubles + échangeables + complexés + acidification

Solubilisation par acidification légère

Oxydes, MO, argiles, carbonates

= Acide acétique
 HNO₃ dilué

ETM Extractibles



Série A : sols sableux, acide

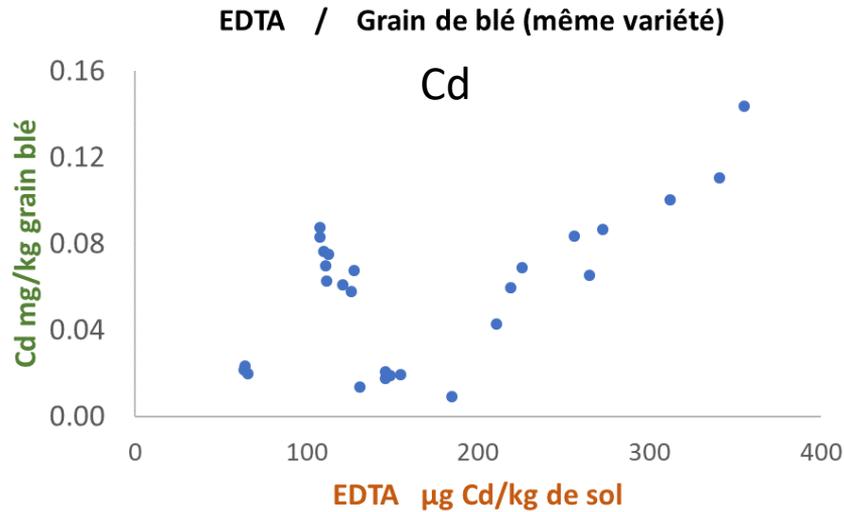
Série J : sols argilo-calcaire

≠ pH

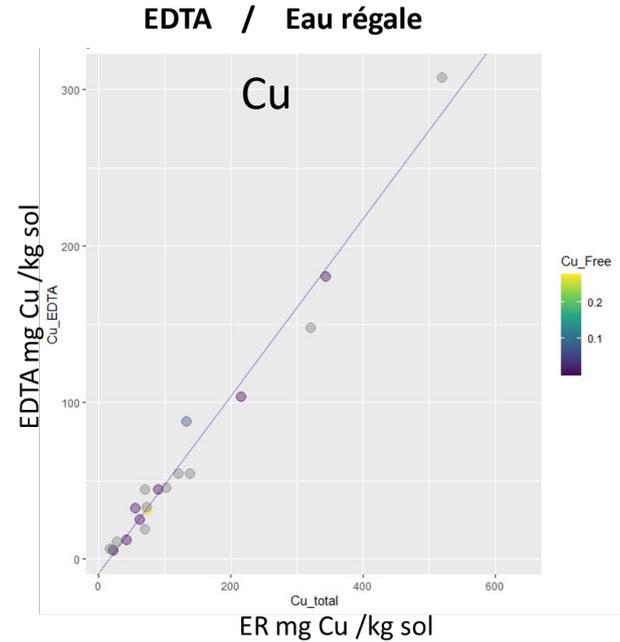
Programme Aspitet, Quasar

Sappin-Didier et al., 2001

ETM Extractibles



Viala., 2018



Méthode AFNOR (NF X 31-120)
 Blonde!, 2021

A la recherche du GRAAL

Difficile de trouver l'extractant chimique qui répondra à la demande :

- Concentration ETM disponible environnementalement,
- Mesure ETM accumulé dans un végétal
- Diagnostic de fertilité

Car : Sols très différents, paramètres pédogéochimiques variables (pH, ...), origine des ETM variables, prélèvement ETM très variables /espèces, variétés,

Mise au point d'autres méthodes, d'autres indicateurs, modèles statistiques, modèles de risque,

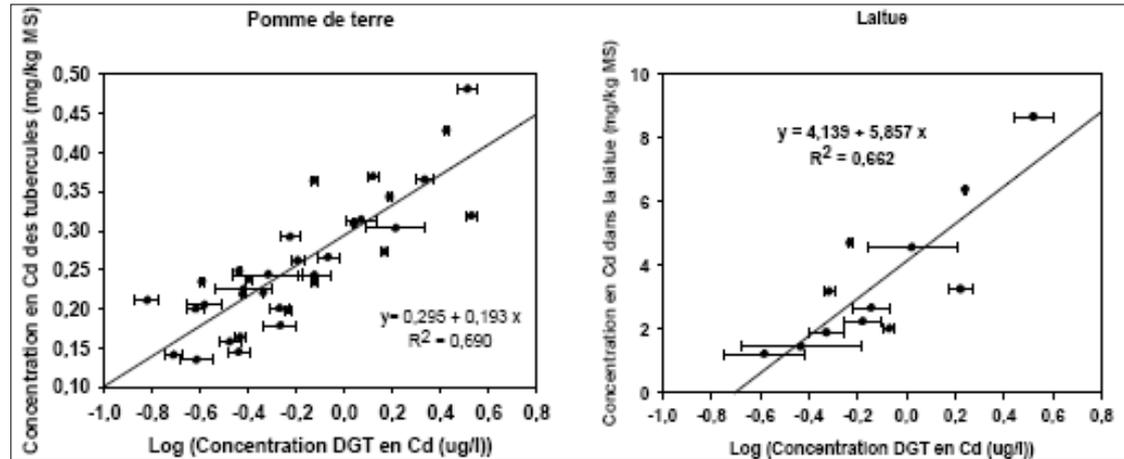
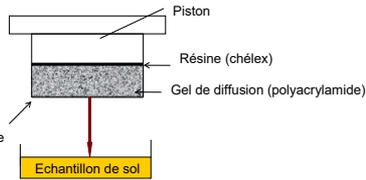
- comprendre les mécanismes: recherche
- afin de proposer des indicateurs = laboratoire d'analyse : simple, peu de paramètre à mesurer

Autres méthodes : DGT



Dispositif de gradient de diffusion en couche mince ("Diffusive Gradient in Thin film", DGT)

- DGT agit comme un puit et estime la disponibilité du métal.
- Simule les mécanismes de prélèvement du métal par le système racinaire.



V. Sappin, L. Denaix

Prédire accumulation dans récoltes

Modélisation statistique

Meilleur modèle à 4 paramètres :

$$\log_{10}(\text{Cd}_{\text{grain}}) = 1.39 + 0.43^{***} \log_{10}(\text{Cd}_{\text{ss}}) - 0.30^{***} \log_{10}(\text{Calcaire}) + 1.15^{***} \log_{10}(\text{CEC}) - 0.60^{***} \log_{10}(\text{MnO})$$

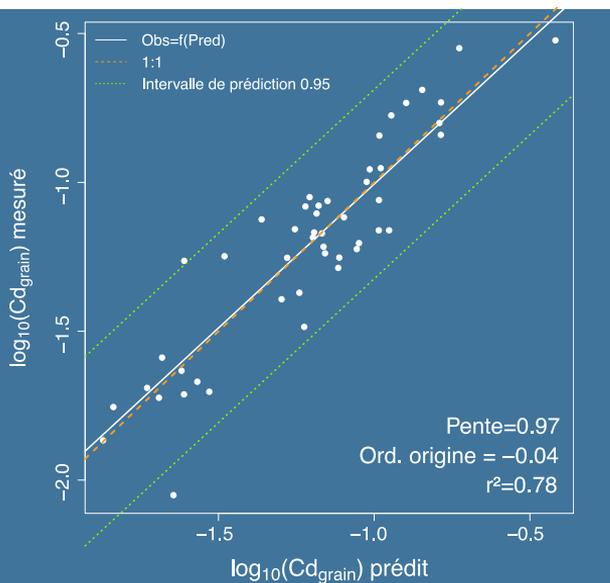
Cd_{ss} : Concentration d'exposition

Calcaire : Effet pH

CEC : Surface d'échange favorisant le prélèvement

MnO : Phase de sorption spécifique

Viala, 2018
Viala et al 2017



Modèle :

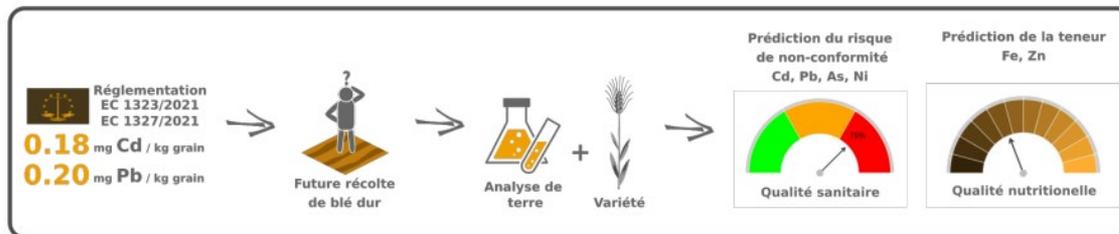
Outil de prédiction du risque de non-conformité du blé dur vis-à-vis de sa teneur en ETM

Présentation Christophe Nguyen à 14h

(Cas d'étude sur les enjeux sanitaires impliquant le cadmium dans le blé dur)



Un outil pour la prédiction de la qualité sanitaire du blé dur



Conclusion

- Identifier précisément son besoin d'information
- Permet de choisir au mieux la mesure et la méthode auprès du laboratoire d'analyse
- Pas d'extractant universel (tous types de sol) pour déterminer la disponibilité environnementale et biodisponibilité
 - Dépend généralement du type de sol (notamment pH du sol, origine des ETM, ...)
 - Seulement en proxy
- Recherche en cours.