



# pH et disponibilité des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols agricoles

Jean-Yves CORNU  
INRAE - centre de Nouvelle Aquitaine – Bordeaux  
UMR ISPA  
[jean-yves.cornu@inrae.fr](mailto:jean-yves.cornu@inrae.fr)

Sous le haut patronage



# Les ETM importants en agriculture

## ETM « OLIGO-ELEMENTS »

Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, Ni

Eviter les pertes de rendement  
dues à leur carence / excès

Augmenter la valeur nutritionnelle  
des produits agricoles

## ETM « CONTAMINANTS »

Cd, Pb, Sn, Hg, As

Garantir la qualité sanitaire des  
produits agricoles (UE 1881/2006)



[Cd]<sub>grain de blé</sub> < 0.2 mg kg<sup>-1</sup>

Sous le haut  
patronage

# Rôle physiologique des oligo-éléments

- Lié pour Fe, Mn, Cu à leur propriété redox (chaîne de transport des électrons)
- Fonctionnement des metalloprotéines (n > 500 pour Zn)

→ Carence en OE peut générer des pertes importantes de rendement



Carence en Fe sur pêcher



Carence en Mn sur orge



Carence en Zn sur maïs

Sous le haut patronage

# Attention aux excès !

- Stress oxydant, perturbations enzymatiques, carence induites
- *Des situations qui restent rares en sols agricoles ...*



Toxicité Mn sur betterave



Carence en Fe sur blé dur induite par un excès de Cu dans le sol

Colomb 1989, Michaud et al. 2007

Sous le haut patronage



# De la carence à l'excès il n'y a parfois qu'un pas !

	Besoin des cultures	Concentration critique de carence	Concentration critique de toxicité	Espèces sensibles à la carence	Espèces sensibles à l'excès
	g ha <sup>-1</sup> an <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup> (ou ppm)	mg kg <sup>-1</sup> (ou ppm)		
<b>Fe</b>	2 000	50 - 150	?	Arbres fruitiers, vigne, pois, soja	?
<b>Mn</b>	400 - 500	10 - 20	200 - 2 000	Blé, orge, avoine, sorgho, betterave, pois, soja	Betterave, luzerne, chou, trèfle
<b>Cu</b>	60	3 - 5	20 - 30	Blé, orge, avoine, luzerne	Céréales
<b>Zn</b>	200	15 - 20	400 - 500	Maïs, lin, haricot	Céréales
<b>Mo</b>	10	0.1 - 1	100 - 1 000	Luzerne, pois, melon, trèfle	?
<b>B</b>	200 - 300	5 - 80	100 - 1 000	Betterave, luzerne, tournesol	Légumineuses, arbres fruitiers, agrumes,

Sous le haut patronage

# Les bases du raisonnement de la fertilisation des OE



## OBJECTIF PREMIER = EVITER LES CARENCES

- En jouant sur le stock
- En jouant sur la disponibilité de ce stock

Et ce,

- De manière durable
- Sans induire de carence en d'autres éléments (OE notamment)
- Sans induire d'accumulation d'ETM contaminant

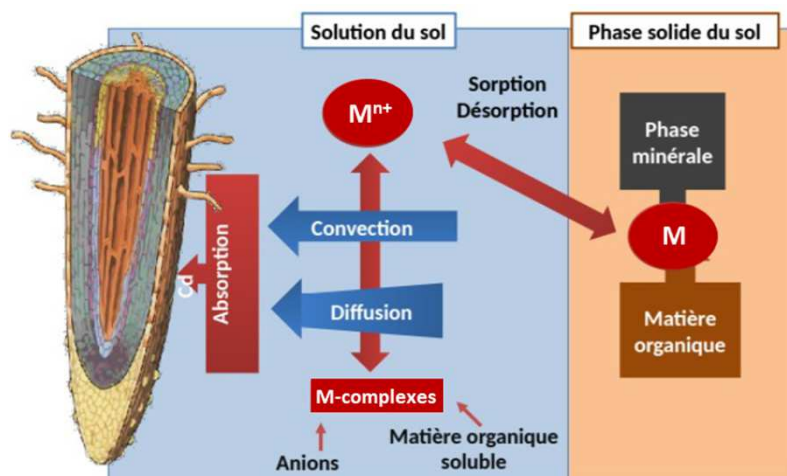
Sous le haut patronage

**comifer**  
Comité Français d'Etude et de Recherche  
des Inhibiteurs Nutritionnels



MINISTÈRE  
DE L'AGRICULTURE,  
DE LA PÊCHE  
ET DE L'ALIMENTATION

# Le pH : un driver majeur du transfert sol-plante des ETM



La plante prélève les ETM sous leur forme ionique libre en solution ( $M^{n+}$  sauf Mo, As)

≠

La grande majorité des ETM du sol est fixé sur la phase solide (oxydes, matière organique, argiles)

→ pH joue sur la « **solubilité** » des ETM dans le sol

→ pH joue sur la **spéciation** des ETM en solution

*Ce second processus a +/- de poids suivant l'affinité de l'ETM pour la matière organique soluble*

*Autres driver majeurs = potentiel redox (pour Mn, Fe notamment) et matière organique*

Sous le haut patronage

comifer  
Comité Français d'Etude et de Recherche sur les  
Oligo-éléments Nutritionnels



# pH et « solubilité » des ETM dans les sols

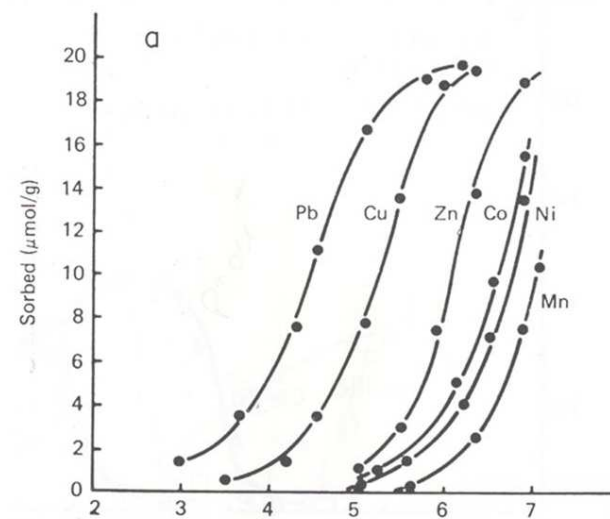


pH influe via avant tout via son effet sur la sorption/désorption des ETM

- En modifiant les charges « variables » des phases porteuses
- En modifiant l'état d'hydrolyse des ETM en solution ( $M \rightarrow MOH^+$ )

*pH influe également via son effet sur la dissolution/précipitation des ETM mais à  $pH > 7.5$*

Sorption des ETM sur hématite à différents pH



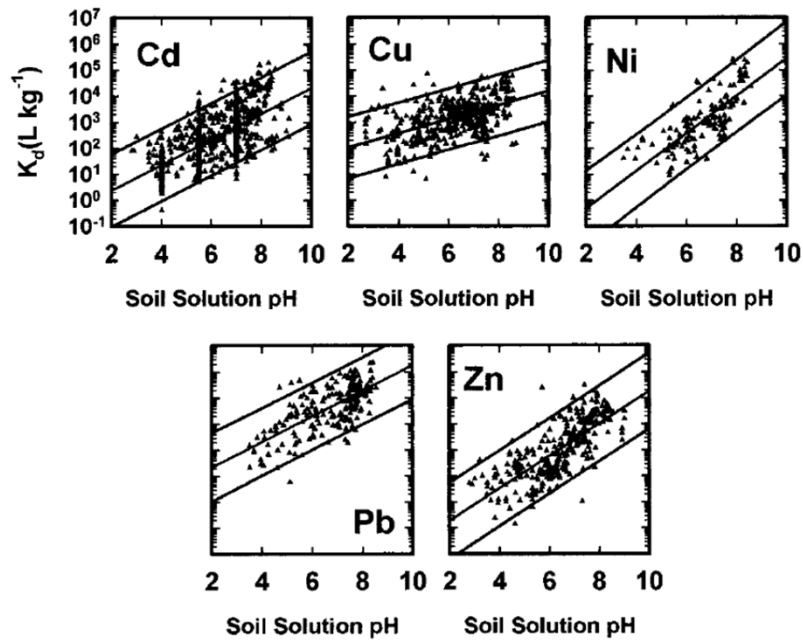
Barrow 1987

Sous le haut patronage

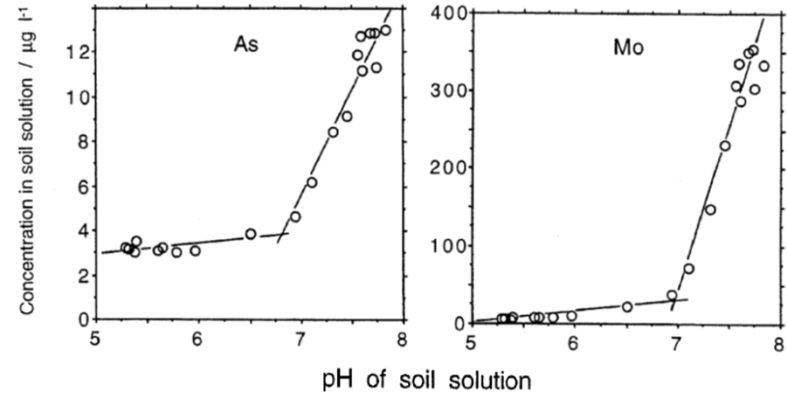




# pH et « solubilité » des ETM dans le sol



≠



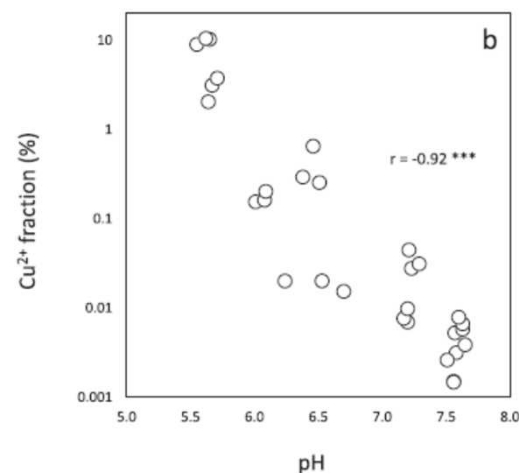
Sauvé et al. 2000 ; Tyler & Olsson 2001



# pH et spéciation des ETM dans la solution de sol

- Une hausse de pH favorise la déprotonation des groupements carboxyliques et phénoliques (à pH élevé) de la matière organique présente en solution (AF, AH).
- Processus particulièrement important pour le Cu qui est très fortement complexé par la MO en solution

## Spéciation de Cu en solution de sol à différents pH



Cornu et al. 2019

Sous le haut patronage

# Le pH présent dans (presque) tous les modèles statistiques de transfert sol-plante des ETM

## Exemple 1 : le Cd dans le grain de blé tendre

**Table 2** Models found in the literature to predict Cd contents in bread wheat grains

Model	Reference	N	$r^2_{adj}$	$\alpha$	RMSE	$r^2$
$\log_{10}(Cd_{grain}) = 0.28 + 0.44 \log_{10}(Cd_{total}) - 0.18 \text{ pH}$	Adams et al. 2004	162	0.49	1.81	0.033	0.42
$\log_{10}(Cd_{grain}) = 1.022 + 0.749 \log_{10}(Cd_{total}) - 0.257 \text{ pH} - 0.277 \log_{10}(\text{SOM})$	Brus et al. 2005	84	NA	2	0.041	0.44
$\log_{10}(Cd_{grain}) = 1.386 + \log_{10}(Cd_{total}) - 0.279 \text{ pH}$	Liu et al. 2015	14	0.85	0.67	0.029	0.45
$\log_{10}(Cd_{grain}) = 0.703 + 1.04 \log_{10}(Cd_{total}) - 0.175 \text{ pH}$	Ran et al. 2016	99	0.61	0.47	0.038	0.44

Viala et al. 2017

Sous le haut patronage

## Exemple 2 : les oligo-éléments dans le riz



**Table 7**

Summary of multiple linear correlation between metal concentrations in rice straw and grain and soil pH, organic matter content and soil EDTA-extractable metal concentrations in the form of  $y = a + b x1 + c x2 + d x3$  (Stepwise regression. Criteria: probability of F to enter  $P \leq 0.050$ , probability of F to remove  $P \geq 0.100$ ).

Element	Equation	$R^2$	$R^2_{adj}$	P value
<b>Straw</b>				
Cr	$\text{Log}_{10}^{(CrS)a} = 1.106 - 0.078 \text{ pH}$	0.186	0.175	<0.001
Cu	$\text{Log}_{10}^{(CuS)} = 1.493 - 0.112 \text{ pH}$	0.352	0.344	<0.001
Fe	$\text{Log}_{10}^{(FeS)} = 3.653 - 0.080 \text{ pH} + 0.613 \text{ Log}_{10}^{(OM)} - 0.867 \text{ Log}_{10}^{(EDTA-Fe)}$	0.565	0.547	<0.001
Mn	$\text{Log}_{10}^{(MnS)} = 4.571 - 0.228 \text{ pH} - 0.391 \text{ Log}_{10}^{(OM)}$	0.608	0.597	<0.001
Pb	No stepwise regression equation	—	—	—
Zn	$\text{Log}_{10}^{(ZnS)} = 2.171 - 0.128 \text{ pH}$	0.425	0.418	<0.001

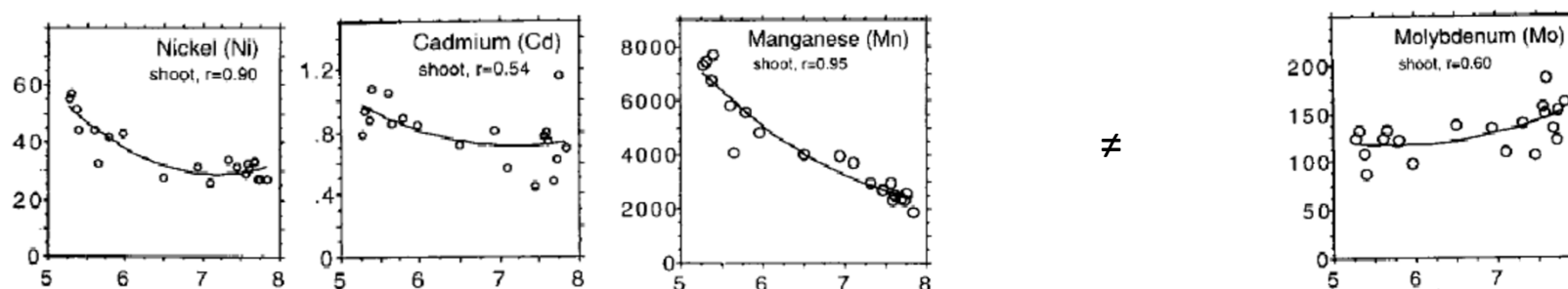
Zeng et al. 2011

Sous le haut patronage



# La phytodisponibilité des ETM est inversement liée au pH (sauf pour le Mo)

Concentration dans les parties aériennes (nmoles g<sup>-1</sup>) en fonction du pH du sol



- Problème de qualité sanitaire des récoltes à pH « acide »
- Problème de rendement ou de qualité nutritive des récoltes à pH alcalin

Tyler & Olsson 2001

Sous le haut patronage



## Deux exemple de manipulation du pH du sol pour moduler le transfert sol-plante des ETM en agriculture

Sous le haut patronage

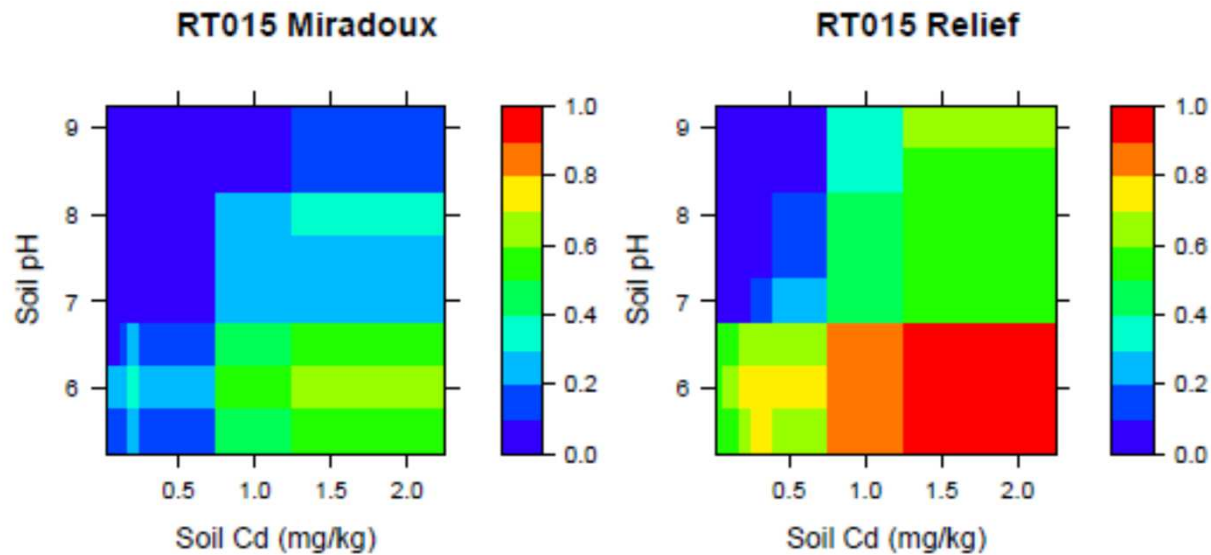
**comifer**  
Comité Français d'Etude et de Recherche sur les  
Oligo-éléments Nutritionnels



# 1) Relever le pH du sol par chaulage pour limiter la contamination du blé dur par le Cd



Simulation de l'effet du pH et de la teneur en Cd du sol sur la probabilité de non-conformité des grains de blé dur vis-à-vis d'une norme Européenne fixant à  $0.15 \text{ mg kg}^{-1}$  la teneur maximale en Cd des grains.

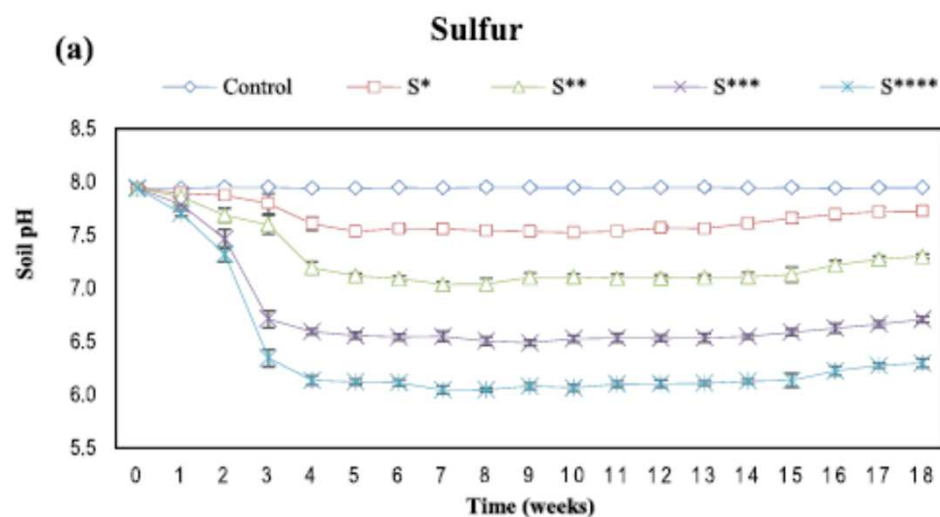


Nguyen et al. 2020

Sous le haut patronage



## 2) Abaisser le pH du sol par ajout de soufre élémentaire pour biofortifier les cultures en Fe en sols calcaires



**Table 3**  
 Effect of Fe application along with BC and PM on mineral present

Treatment	Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
C	49.7 ± 4 fg	20.5 ± 1 c-e
BC	45.7 ± 4.6 g	19.2 ± 1.6 de
PM	57.3 ± 3.5 fg	22.2 ± 1.3 b-e
Fe	84.1 ± 6.1 de	18.9 ± 0.92 e
Fe + BC	97.5 ± 7.9 b-d	19.1 ± 0.72 de
Fe + PM	92.9 ± 7.9 cd	23.2 ± 1.7 a-d
S	58 ± 3.6 fg	21.8 ± 0.9 b-e
S + BC	63.7 ± 5.8 fg	22.7 ± 0.91 a-e
S + PM	66.6 ± 4.8 ef	25.4 ± 1.9 ab
S + Fe	99.1 ± 8.1 bc	21.7 ± 1.1 b-e
S + Fe + BC	120.3 ± 8.6 a	23.8 ± 1.4 ab
S + Fe + PM	115.8 ± 9.5 ab	27.7 ± 2.2 a

(Tucky's test HSD<sub>0.05</sub> = Fe 18, Zn 4.2, Phytate/Fe molar ratio 3.5, l  
 Quantities sharing similar letters are statistically similar to each other  
 Data is average of 3 replicates ± SD.

Ramzani et al. 2020

Sous le haut patronage





## CONCLUSIONS

- Le pH est un driver clé du transfert sol-plante des ETM
- Il est déjà largement utilisé pour corriger les situations de carence ou de contamination du couvert par les ETM
- Mais ne permet pas à lui seul de corriger toutes les situations et doit être complété d'autres actions (fertilisation OE, apport de MO, création variétale)

Pour répondre aux enjeux actuels en terme de qualité et de durabilité :

- Besoin d'une vision intégrée de son effet sur la disponibilité des ETM dans le sol afin, par exemple, d'augmenter la valeur nutritionnelle sans nuire à la qualité sanitaire
- Besoin de réfléchir à des leviers plus agroécologiques de variation du pH telle que la co-culture avec des plantes acidifiantes

Sous le haut patronage

**comifer**  
Comité Français d'Etude et de Recherche  
sur les Interactions Sol-Plante

