

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

Nathan BEMELMANS, Bryan Arbalestrie, Yannick AGNAN

Earth and Life Institute, Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

Mots-clés : éléments traces, glyphosate, mobilité, transfert, sol

Le glyphosate est un herbicide à large spectre qui est largement utilisé en agriculture. Il agit par inhibition de la biosynthèse d'acides aminés aromatiques (Pline *et al.*, 2002) et pénètre 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 (Leaper and Holloway, 2000). Le glyphosate commercial a généralement une concentration de $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 limitée à $3,6 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$). Le glyphosate est considéré comme non persistant dans l'environnement (DT_{50} de 16 jours en laboratoire à 20°C ; PPDB⁵), cependant la demi-vie effective en champ dépend des conditions environnementales (températures, teneur en eau, activité microbienne, teneur en carbone organique, *etc.*). Son principal produit de dégradation, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), est davantage persistant dans le sol (DT_{50} de 234 jours en laboratoire à 20°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. Ceci lui confère, pour la majorité des sols agricoles, trois charges négatives et une charge positive, ce qui favorise la formation de complexes.

En plus de la problématique liée aux pesticides, la contamination aux éléments traces métalliques (ETM), 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.

⁵ <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>

La présence et leur forme chimique dépend du matériau parental, des processus pédogénétiques et des activités humaines. En effet, les ETM sont apportés par voie atmosphérique depuis des sources industrielles ou liées au transport, mais également déposés directement par l'usage de fertilisants, l'apport de matières organiques exogènes ou l'application de pesticides minéraux tels que la bouillie bordelaise. Le transfert de ces ETM du sol vers l'eau est le principal processus de l'exposition des organismes vivants à ces contaminants. Pourtant, la mobilité des ETM dans les agroécosystèmes est contrôlée par une variété de facteurs (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 ETM du sol vers l'hydrosystème (Barrett & McBride 2006), questionnant sur les modifications potentielles 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 donc d'évaluer l'impact du glyphosate (molécule pure ou produit formulé) et de son métabolite principal (AMPA) sur le transfert des ETM dans des sols agricoles non contaminés ou contaminés.

Quatre sols contrastés de Wallonie (Belgique) ont été considérés : Vieuxart, Sainte-Walburge, Bressoux, Aubange. Le sol de Vieuxart est un sol limoneux non contaminé (concentrations en ETM de 12, 44 et 7,6 mg·kg⁻¹ pour respectivement Cu, Zn et As ; pH_{H2O} = 6,5, CEC = 11,1 cmol_c·g⁻¹). Le sol de Sainte-Walburge est un sol limoneux modérément contaminé (concentrations en ETM de 73, 353 et 15 mg·kg⁻¹ pour respectivement Cu, Zn et As ; pH_{H2O} = 7,8, CEC = 15,2 cmol_c·g⁻¹). Le sol de Bressoux est un sol limoneux fortement contaminé (concentrations en ETM de 263, 1347 et 36 mg·kg⁻¹ pour respectivement Cu, Zn et As ; pH_{H2O} = 7,0, CEC = 26,9 cmol_c·g⁻¹). Le sol d'Aubange est un sol fortement naturellement contaminé (concentrations en ETM de 15, 237 et 147 mg·kg⁻¹ pour respectivement Cu, Zn et As ; pH_{H2O} = 7,8, CEC = 20,8 cmol_c·g⁻¹). Contrairement aux sols de Vieuxart et Aubange (teneurs en carbone organique respectives de 1,25 et 2,43%), les sols de Sainte-Walburge et Bressoux ont une haute teneur en carbone organique (respectivement 11 et 16 %) issue de résidus de charbons déposés au sol lors d'activités historiques. 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 sous forme de produit formulé (Glyfall plus) à 100 mg·L⁻¹ et l'AMPA à 100 mg·L⁻¹. Le mélange est agité pendant 2 h à 150 bpm. Après centrifugation (25 min à 4 000 rpm) et filtration (Acrodisc® en Nylon de 0,45 µm), les ETM sont quantifiés à l'ICP-MS et le glyphosate et l'AMPA à

l'HPLC. Le pH de la solution est mesuré en fin d'expérience afin d'évaluer l'influence de l'ajout du glyphosate et de l'AMPA à la solution.

Les résultats des extractions à Vieuxart montrent des différences d'extractibilités en ETM selon la modalité testée (Figure 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 moins présent en solution après extraction que lorsqu'il est appliqué à 100 mg·L⁻¹, possiblement dû à une plus grande adsorption. À 20 mg·L⁻¹ le complexe d'échange n'est pas saturé en glyphosate. L'extractibilité des ETM 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 ETM. 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. Les pH des solutions variant entre 6,4 et 7,0 toutes modalités et tous sols confondus on exclus un rôle prédominant de celui-ci.

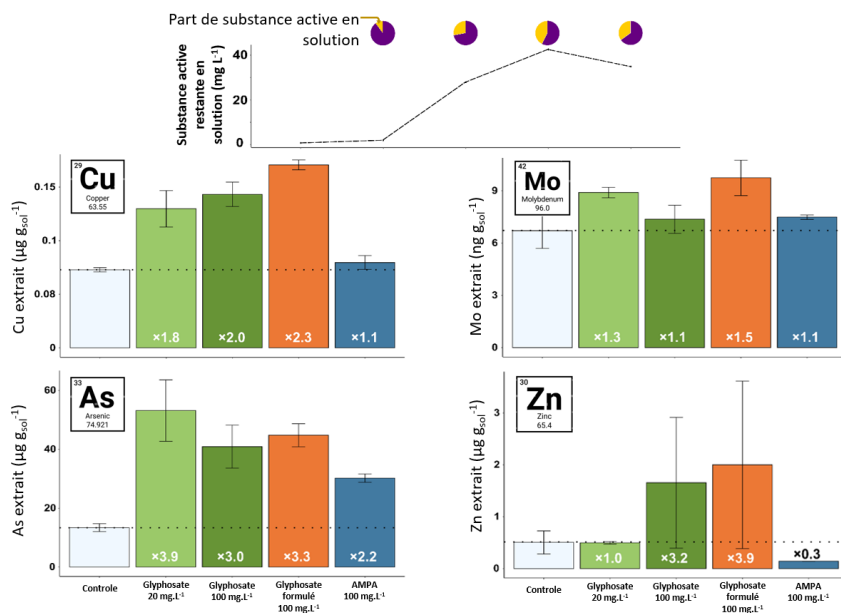


Figure 1 : Concentrations (barres) et proportions (camemberts) de substance active restante en solution (n = 3) et extractibilité (n = 3) de Cu, Mo, As et Zn dans le sol non contaminé de Vieuxart suivant quatre modalités d'extraction : contrôle (eau MilliQ), glyphosate (20 et 100 mg·L⁻¹),

glyphosate formulé ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et AMPA ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Les nombres indiquent le rapport d'extractibilité modalité testée/contrôle (les lignes pointillées représentent les valeurs du contrôle).

Lorsque l'on compare les différents sols testés (Figure 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 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans le sol naturellement contaminé d'Aubange, seul le glyphosate formulé semble augmenter l'extractibilité des ETM. 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 Vieusart apparaît comme un intermédiaire. Cette dynamique est cohérente avec l'augmentation de l'extractibilité causée par le glyphosate.

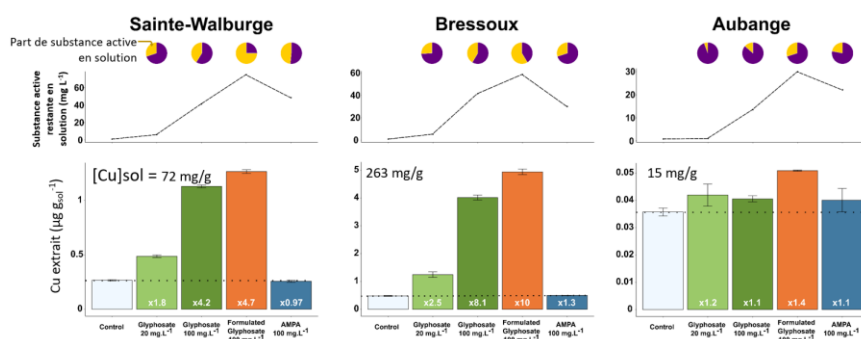


Figure 2 : Concentrations (barres) et proportions (camemberts) de substance active restante en solution ($n = 3$) de Cu à Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange suivant quatre modalités d'extraction : contrôle (eau MilliQ), glyphosate (20 et $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), glyphosate formulé ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et AMPA ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Les nombres indiquent le rapport d'extractibilité modalité testée/contrôle (les lignes pointillées représentent les valeurs du contrôle).

Pour tous les ETM à Vieusart le rapport entre la masse de l'élément qui est extrait et la masse totale du même élément dans le sol (ce qu'on appelle potentiel d'extractibilité), est augmenté en présence de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de glyphosate (Figure 3). Vieusart est le seul sol pour lequel on observe cela. Dans les autres sols, seuls certains ETM comme Cu montrent leur extractibilité plus élevée. Un moindre effet du glyphosate est observé à Aubange.

Pour tous les sols à l'exception de Vieusart, les ETM montrent leur potentiel d'extractibilité globale plus importante en présence de glyphosate formulé qu'en présence de glyphosate pur, ce qui peut résulter du coformulant ayant un effet chélatant ou de la plus grande part de glyphosate en solution après extraction quand celui-ci est formulé. Pour tous les sols, l'AMPA semble avoir peu d'effets positifs sur l'extractibilité des ETM, excepté sur celle de As ; à l'inverse un effet négatif est observable pour certains ETM 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 ETM dans le sol.

Nous supposons que les ETM 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 ETM 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 ETM 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'ETM au niveau de leur potentiel d'extractibilité de façon consistante dans les différents sols, mais on observe une baisse de ce potentiel pour certains ETM suggérant une diminution de leur mobilité dans les sols en présence d'AMPA et donc une moins grande disponibilité des contaminants.

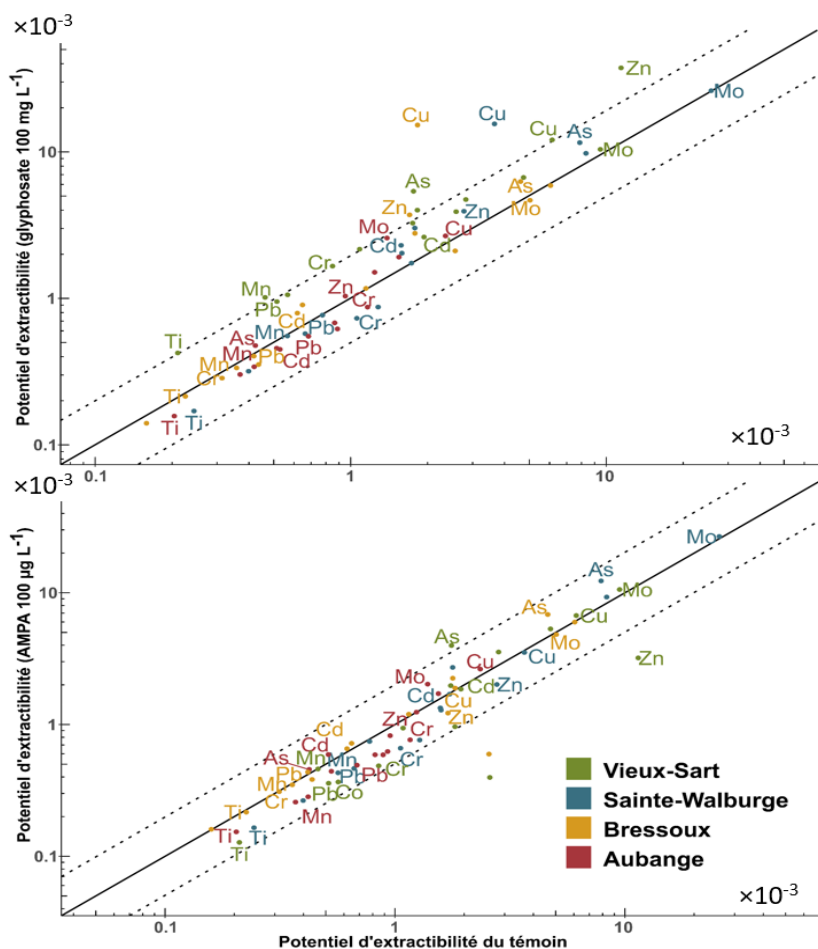


Figure 3 : Variation des potentiels d'extractibilité des ETM pour les modalités glyphosate 100 mg·L⁻¹ et AMPA 100 mg·L⁻¹ en fonction de leur potentiel d'extractibilité dans le contrôle (n=3). Les lignes pleines représentent les droites 1:1 et les lignes pointillées représentent les rapports 2:1 (ligne du dessus) et 1:2 (lignes du dessous).

L'augmentation d'extractibilité des ETM par le glyphosate observée en laboratoire suggère un risque de mobilisation des ETM dans les sols agricoles. Les concentrations testées en laboratoire correspondent cependant à des conditions intermédiaires entre celles appliquées lors de la pulvérisation et les concentrations qui peuvent être retrouvées dans une solution de sol (Pelletier & Agnan 2019). Il est donc probable que ce soit dans les premiers centimètres du sol, où la concentration de la solution est la plus élevée, qu'un effet soit observable sur le terrain. En revanche, la dégradation du glyphosate en AMPA peut être bénéfique du fait de son effet moindre sur le transfert des ETM.

Références

- 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.
- Leaper C., Holloway PJ., 2000. Adjuvants and glyphosate activity. *Pest Manag Sci* 56:313–319.
- 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.
- Pelletier A., Agnan Y., 2019. Projet THESO : transfert des herbicides sol et eau. Rapport final. Chambre d'Agriculture de l'Ariège. 94 pp.
- 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.