

Faculté des bioingénieurs

# Rôle des pesticides et de leur interaction avec des composés organiques sur la mobilité des éléments traces dans les sols agricoles

Auteur : Alexandre Vanden Hautte

Promoteurs : Yannick Agnan, Nathan Bemelmans (ELIE)

Lecteurs : Stanley Lutts, Sophie Opfergelt

Année académique 2023-2024

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de Bioingénieur : sciences et technologies de l'environnement

## Résumé

---

Les éléments traces sont des éléments présents naturellement à de faibles concentrations dans l'environnement. Cependant, les activités humaines dérèglent le cycle biogéochimique et la mobilisation de ces derniers, qui finissent alors par se retrouver à des concentrations potentiellement toxiques pour les organismes. En particulier, les sols agricoles sont fortement concernés par cette problématique puisqu'ils sont exposés à de nombreux composés capables d'augmenter le transfert des éléments traces vers les écosystèmes. Dans le cadre de ce mémoire, l'effet de deux pesticides et de leur interaction avec des composés organiques a été évalué en étudiant l'effet sur la mobilisation des éléments traces : (1) du tébuconazole ; (2) d'un mélange de tébuconazole et de glyphosate ; et (3) d'un mélange de glyphosate et de matière organique dissoute. Pour ce faire, quatre sols agricoles belges ont été sélectionnés sur base de leur type de contamination (anthropique ou lithologique), ainsi que sur base d'un gradient de contamination pour trois d'entre eux. Ces sols ont ensuite été mélangés avec les différentes solutions étudiées dans les tubes. Globalement, les résultats montrent que : (1) l'effet du tébuconazole sur les sols agricoles engendre une forte mobilisation pour certains éléments tels que Pb et Cd ; (2) l'effet observé pour le mélange de tébuconazole et de glyphosate est comparable à la somme de leurs effets individuels dans la majorité des cas, ce qui peut donc mener à une plus grande libération d'éléments traces dans la solution ; et (3) l'effet du mélange de glyphosate et de matière organique dissoute est également comparable à la somme de leurs effets individuels dans certains cas mais il n'est cependant pas possible de donner une tendance générale pour l'ensemble des cas étudiés.

## Remerciements

---

Tout d'abord, je tiens à remercier mon promoteur de mémoire Yannick Agnan, pour son soutien sans faille, sa bienveillance, son sens de l'humour, ses carrés de chocolat offerts lors de chaque réunion et sa disponibilité, même à des heures où les gens normaux préfèrent généralement dormir. Ses encouragements et conseils tout au long de cette année m'ont permis de mener ce travail à son terme malgré les difficultés que j'ai eu l'occasion de rencontrer durant cette dernière année d'études et je serai à jamais reconnaissant pour tout le temps et l'énergie qu'il a consacré dans son rôle d'encadrant.

Je tiens également à remercier mon co-promoteur Nathan Bemelmans, qui m'a aussi guidé de la meilleure façon possible tout au long de ce mémoire. Je garderai dans ma mémoire les différentes discussions que nous avons eu l'occasion de partager concernant des sujets très divers, mais surtout très précis, telle la différence entre les cravates à sept plis et à neuf plis ou encore l'évolution de la musique du moyen-âge jusqu'au Post-Rock. Grâce à sa bonne humeur, même les plus longues heures de filtration passées en laboratoire ont été pour moi des moments agréables dont je me souviendrai avec le sourire.

J'exprime également ma gratitude envers les techniciens de l'équipe MOCA, qui m'ont aidé à plusieurs reprises et avec qui j'ai eu l'occasion de passer de très bons moments en laboratoire.

Je tiens également à remercier Stanley Lutts et Sophie Opfergelt, qui ont accepté d'être les lecteurs de mon mémoire.

Enfin, je tiens aussi à dire un grand merci à mes parents, qui m'ont soutenu du mieux qu'ils le pouvaient et ce, peu importe les circonstances. Leur amour inconditionnel m'a permis de surmonter toutes les épreuves qui se sont dressées devant moi durant ces dernières années et je leur en suis infiniment reconnaissant.

# Table des matières

---

<b>Résumé.....</b>	<b>1</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>2</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>3</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>5</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduction.....</b>	<b>9</b>
<b>2 État de l’art.....</b>	<b>10</b>
2.1 Les éléments traces.....	10
2.1.1 Importance des éléments traces .....	10
2.1.2 Sources d’émissions vers les sols.....	11
2.2 Les éléments traces dans le sol .....	14
2.2.1 Spéciation des éléments traces dans le sol .....	14
2.2.2 Facteurs influençant la mobilité des éléments traces.....	16
2.3 Les pesticides dans les sols .....	18
2.3.1 Pesticides, produits phytopharmaceutiques et leur application .....	18
2.3.2 Propriétés et devenir des pesticides dans le sol .....	20
2.3.3 Influence sur le transfert des éléments traces.....	25
<b>3 Objectifs et démarche.....</b>	<b>26</b>
<b>4 Matériels et méthodes.....</b>	<b>27</b>
4.1 Sites d’études.....	27
4.1.1 Contexte géographique et climatique .....	27
4.1.2 Contexte local et historique.....	28
4.1.3 Contexte géologique .....	28
4.1.4 Contexte pédologique.....	28
4.1.5 Concentrations totales en éléments traces.....	29
4.2 Préparation des solutions de composés organiques .....	30
4.3 Modalités d’extraction .....	30
4.4 Analyse des éléments traces.....	32
4.4.1 Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif .....	32
4.4.2 Qualité des données .....	32
4.5 Analyse du glyphosate et de l’AMPA.....	33
4.5.1 Chromatographie en phase liquide haute performance.....	33
4.5.2 Qualité des données .....	35

4.6	Mesures complémentaires.....	35
4.6.1	Analyse de la matière organique dissoute .....	35
4.6.2	Mesure du pH.....	36
4.7	Traitement des données .....	36
<b>5</b>	<b>Résultats.....</b>	<b>37</b>
5.1	Caractérisation des sols .....	37
5.2	Effet du tébuconazole .....	39
5.2.1	Effet du tébuconazole sur le sol non contaminé.....	39
5.2.2	Effet du tébuconazole sur les sols contaminés .....	41
5.2.3	Interprétation des résultats et mécanismes .....	44
5.3	Influence de la compétition entre pesticides .....	45
5.3.1	Compétition entre le tébuconazole et le glyphosate sur le sol non contaminé .....	45
5.3.2	Compétition entre le tébuconazole et le glyphosate sur les sols contaminés .....	47
5.3.3	Interprétation des résultats et mécanismes .....	49
5.4	Influence de la MOD .....	50
5.4.1	Apport d'éléments traces provenant de la solution de MOD .....	50
5.4.2	Interaction entre le sol et la MOD .....	51
5.4.3	Compétition entre la MOD et le glyphosate.....	55
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>58</b>
	<b>Références .....</b>	<b>59</b>

## Liste des figures

---

Figure 1 - Contributions relatives des différentes sources d'émissions atmosphériques d'origine naturelle pour As, Cu, Hg et Mn calculées sur base de leurs valeurs médianes d'émissions (Nriagu, 1989) .....	12
Figure 2 - Spéciation des éléments traces dans le sol (adapté de Tack, 2010; Thami, 2021) ..	14
Figure 3 - Diagramme de Goldschmidt, permettant de distinguer le comportement des principaux ions vis-à-vis de l'eau en fonction de leur potentiel ionique, défini comme étant le rapport entre le rayon et la charge d'un ion (Deconinck et al., 2016) .....	15
Figure 4 - Représentation schématique des principales tendances à l'augmentation des mobilités des éléments dans les sols (flèches qui s'élargissent) en fonction du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH .....	17
Figure 5 – Évolution des quantités de pesticides utilisés dans le secteur agricole par catégorie entre 1990 et 2022 (FAO, 2024) .....	19
Figure 6 - Consommation moyenne de pesticides en Europe en 2021, en kg·ha <sup>-1</sup> de terres agricoles (FAOSTAT, 2024; Statista, 2024) .....	20
Figure 7 - Devenir des pesticides dans le sol (Ahemad, 2013) .....	21
Figure 8 - Voies de biodégradation principales du glyphosate dans l'environnement. La première voie mène à la formation d'acide aminométhylphosphonique (AMPA) et de glyoxlate, la seconde mène à la formation de sarcosine puis de glycine (repris de De Jardin, 2023 ; adapté de Borggaard & Gimsing, 2008) .....	22
Figure 9 - Nombre de résidus de pesticides présents dans les sols agricoles de l'UE. Les zones blanches et grises représentent respectivement les régions échantillonnées et non échantillonnées (Silva et al., 2019) .....	23
Figure 10 – Distribution des pesticides présents dans les 317 échantillons de sol agricoles au sein de l'Union européenne. Les échantillons de sol (numérotés de 1 à 317) sont rangés par ordre croissant de teneur totale en pesticides (Silva et al., 2019) .....	24
Figure 11 – Mécanismes hypothétiques de l'adsorption de glyphosate sur un oxyde de fer : A, formation d'un complexe monodenté ; B, formation d'un complexe bidenté ; C, formation de complexes monodentés à partir d'un complexe bidenté dans un milieu hautement concentré en glyphosate (Borggaard & Gimsing, 2008). .....	24
Figure 12 - Localisation des quatre sites d'études en Wallonie (Thami, 2021) .....	27
Figure 13 - Schéma d'un spectromètre de masse à couplage inductif (Telgmann et al., 2017) .....	32
Figure 14 - Schéma des différents composants d'un HPLC (Labster, 2024) .....	34
Figure 15 - Diagramme schématique de la mesure de NPOC (Série TOC-L, 2024) .....	35
Figure 16 - Extractibilité de Cu, Pb, As et Cd pour les quatre sols étudiés .....	37
Figure 17 - Résultats de l'extraction séquentielle pour Cd et Pb dans les quatre sites d'étude (Marbaix correspond à Vieusart) .....	38
Figure 18 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Vieusart en fonction de la modalité avec la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et TbF (tébuconazole formulé). Le	

nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution. Les coefficients indiqués sur les barres sont calculés par rapport aux témoins..	39
Figure 19 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange en fonction de la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et TbF (tébuconazole formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution. ....	43
Figure 20 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Vieusart en fonction de la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et Gly (glyphosate non formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution. ....	46
Figure 21 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange en fonction de la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et Gly (glyphosate non formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution. ....	48
Figure 22 - Apports par tube en Cu, As, Pb et Cd issus de la solution de MOD.....	50
Figure 23 - Proportions relatives des apports en éléments traces (sol et MOD) au sein des tubes pour Cu, Pb, As et Cd .....	51
Figure 24 - Concentrations mesurées en Cu, Pb, As et Cd à Vieusart, Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange en fonction de la modalité Témoin (eau) et MOD (matière organique dissoute). Le nombre indiqué en indice pour MOD correspond à la concentration en COD (carbone organique dissous) de la solution. ....	52
Figure 25 - Augmentation de l'extractibilité de Cu à Sainte-Walburge sous l'effet de la MOD .....	53
Figure 26 – Fixation d'une partie du Pb apporté par la solution de MOD sur le sol de Vieusart .....	54
Figure 27 - Fixation de l'ensemble du As apporté par la solution de MOD ainsi que d'une partie des éléments relargués par le témoin sur le sol d'Aubange .....	54
Figure 28 - Comparaison des modalités MOD <sub>100</sub> et MOD <sub>100</sub> Gly <sub>100</sub> pour Cu à Sainte-Walburge .....	56

## Liste des tableaux

---

Tableau 1 - Échelle spatiale de perturbation des cycles biogéochimiques, voies d'exposition et danger pour la santé de certains éléments traces. L'échelle de perturbation est représentée par : + (perturbations significatives), - (pas de perturbations), c (augmenté par mobilisation d'éléments d'origine lithologique). La voie d'exposition est représentée par : A (air), F (nourriture), W (eau potable), T (tabac), M (de la main à la bouche). Le danger pour la santé est représenté par : + (toxique en excès), E (essentiel), <sup>a</sup> toxique sous forme organométallique, <sup>b</sup> toxique sous forme trivalente mais essentiel sous forme pentavalente, <sup>c</sup> toxique sous forme exavalente mais essentiel sous forme trivalente (adapté de Pacyna et al., 2016).....	11
Tableau 2 - Emissions globales d'éléments traces d'origines naturelles et anthropiques vers l'environnement en 10 <sup>3</sup> t.an <sup>-1</sup> . Les émissions naturelles et les rapports entre émissions anthropiques et émissions naturelles ne concernent que les émissions atmosphériques (Pacyna et al., 2016) .....	13
Tableau 3 - Paramètres physico-chimiques des quatre sols étudiés (Thami, 2021).....	29
Tableau 4 - Composition de la solution appliquée sur les échantillons de sol pour chaque modalité. Les différents composés sont indiqués par les sigles Tb (tébuconazole non formulé), TbF (tébuconazole formulé), Gly (glyphosate non formulé), MOD (matière organique dissoute) et COD (carbone organique dissout). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution à l'exception de MOD <sub>100</sub> où le nombre 100 représente la concentration en COD au sein de la solution de MOD.....	31
Tableau 5 - Recouvrements moyens (%) obtenus pour l'échantillon de référence de solution de sol.....	33
Tableau 6 - Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en (µg · L <sup>-1</sup> ) .....	33
Tableau 7 - Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) du glyphosate et de l'AMPA en (µg·L <sup>-1</sup> ).....	35
Tableau 8 - Extractibilités moyennes, teneurs totales moyennes et potentiel d'extractibilité de Cu, Pb, As et Cd pour les quatre sols étudiés.....	39
Tableau 9 - Effet relatif des différentes modalités par rapport au témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd (les effets positifs sont représentés en vert et les effets négatifs en rouge). ....	40
Tableau 10 - Effet relatif de la formulation, calculé comme étant le pourcentage de variation entre les mesures d'extractibilité des modalités Tb <sub>10</sub> et TbF <sub>10</sub> . ....	40
Tableau 11 – Effet relatif de la concentration pour le tébuconazole formulé, calculé comme étant le pourcentage de variation entre les mesures d'extractibilité des différentes modalités et de TbF <sub>2</sub> . ....	41
Tableau 12 – Différences de concentration entre les modalités et le témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd. ....	44
Tableau 13 - pH des solutions en fonction du sol et de la modalité. Le delta pH est calculé par rapport au pH du témoin.....	45
Tableau 14 - Effet relatif des différentes modalités par rapport au témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd (les effets positifs sont représentés en vert et les effets négatifs en rouge).46	

Tableau 15 - Pourcentage de variation entre les mesures d'extractibilité de la modalité Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub> et les extractibilités calculées pour l'effet théorique.....	47
Tableau 16 - Différences de concentrations entre la modalité Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub> et le témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd.....	49

# 1 Introduction

---

Les éléments traces sont des éléments présents à très faible concentrations dans l'ensemble des compartiments naturels terrestres (Adriano, 2001). Bien que certains d'entre eux soient essentiels pour les êtres vivants, tous sont toxiques au-delà d'un certain seuil (Tack, 2010). Pour cette raison, les éléments traces représentent un danger pour l'environnement et sont qualifiés de « micro-polluants » lorsqu'ils sont responsables d'effets néfastes chez les organismes (Tremel-Schaub & Feix, 2005). Depuis l'époque de la révolution industrielle, les activités humaines ont fortement perturbé le cycle biogéochimique de ces derniers, ce qui augmente le risque d'être fortement exposés à ces derniers (Pacyna et al., 2016). Dans les sols agricoles, divers facteurs physico-chimiques influencent fortement le comportement des éléments traces (Adriano, 2001; Tack, 2010).

La matière organique, en particulier, peut être présente dans les sols sous forme dissoute et influencer la mobilité des éléments traces via la formation de complexes (Borggaard et al., 2019). Cependant, la matière organique dissoute n'est pas la seule catégorie de composés organiques capable de modifier la mobilité des éléments traces. En effet, les pesticides sont utilisés dans le monde entier afin de lutter contre les effets néfastes des espèces nuisibles (Oerke, 2006). Les produits phytosanitaires, à ne pas confondre avec les biocides, sont une sous-catégorie de pesticides destinées à protéger les cultures des maladies et des infestations dans un contexte agricole (EFSA, 2024). Cependant, le devenir de ces derniers dans l'environnement dépend de nombreux paramètres environnementaux ainsi que des propriétés de ces derniers (Tudi et al., 2021). En particulier, de nombreux pesticides sont présents dans le sol sous forme de résidus (Silva et al., 2019). C'est notamment le cas du glyphosate, qui est l'herbicide le plus utilisé dans le monde. Ce dernier possède une structure chimique lui permettant de former des complexes avec les éléments traces, ce qui augmente leur transfert vers les hydrosystèmes (Mertens et al., 2018).

Ce mémoire a donc pour but d'évaluer l'influence de composés organiques, tels que les pesticides et la matière organique dissoute, sur le transfert des éléments traces présents dans quatre sols agricoles belges. Trois de ces sols ont été choisis en raison d'un gradient de contamination anthropique en éléments traces tandis que le quatrième sol a été choisi pour sa contamination d'origine lithologique. Pour ces quatre sols, les effets de différentes solutions extractantes réalisées à base de composés organiques ont été étudiés.

## 2 État de l'art

---

### 2.1 Les éléments traces

#### 2.1.1 Importance des éléments traces

Bien que sa signification puisse varier d'une discipline à une autre, l'appellation « éléments traces » regroupe généralement des éléments que l'on retrouve en faible concentration dans les systèmes naturels ou encore des éléments utilisés en très faibles quantités par les organismes vivants (Adriano, 2001). Dans le cadre des sciences du sol, les éléments traces sont définis comme étant ceux dont la teneur dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 %. Cette définition inclut donc de nombreux éléments, tels que l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le mercure (Hg) ou encore le plomb (Pb).

Certains de ces éléments traces sont également appelés « oligo-éléments » car sont considérés comme essentiels pour le métabolisme des êtres vivants (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011). À titre d'exemple, B, Cu, Mn, Mo et Zn sont indispensables à la nutrition végétale (Adriano, 2001). Cependant, d'autres éléments tels que le Pb sont exclusivement toxiques et ne jouent aucun rôle métabolique ; ils sont donc qualifiés de « contaminants strictes » (Kabata-Pendias, 2011). De plus, tous les éléments traces (essentiels ou non) sont toxiques pour les êtres vivants au-delà d'un certain seuil (Tack, 2010). Pour cette raison, les éléments traces présentent un danger potentiel pour la santé des humains et celle de l'environnement. C'est pourquoi ceux-ci sont également appelés « micro-polluants » lorsqu'ils sont responsables de dégradations environnementales ou présentent des risques pour les êtres vivants à cause de leur concentration (Tremel-Schaub & Feix, 2005).

Depuis la révolution industrielle, les activités humaines ont fortement perturbé le cycle biogéochimique naturel des éléments traces, ce qui augmente le risque d'exposition et les effets toxiques associés, comme ce fut le cas au Japon lors des maladies de Minamata (empoisonnement au méthylmercure) ou d'Itai-Itai (empoisonnement au cadmium ; Tableau 1).

Tableau 1 - Échelle spatiale de perturbation des cycles biogéochimiques, voies d'exposition et danger pour la santé de certains éléments traces. L'échelle de perturbation est représentée par : + (perturbations significatives), - (pas de perturbations), c (augmenté par mobilisation d'éléments d'origine lithologique). La voie d'exposition est représentée par : A (air), F (nourriture), W (eau potable), T (tabac), M (de la main à la bouche). Le danger pour la santé est représenté par : + (toxique en excès), E (essentiel), <sup>a</sup> toxique sous forme organométallique, <sup>b</sup> toxique sous forme trivalente mais essentiel sous forme pentavalente, <sup>c</sup> toxique sous forme exavalente mais essentiel sous forme trivalente (adapté de Pacyna et al., 2016).

Élément trace	Échelle de perturbation			Voie d'exposition	Danger pour la santé
	Globale	Régionale	Locale		
As	-	+	+	A,F,W	+ <sup>b</sup>
Cd	-	+	+	A,F,W,T	+
Cr	-	+, c	+	A,F,W	+ <sup>c</sup>
Cu	-	+	+	A,F	E
Hg	+	+	+	A,F,W	+ <sup>a</sup>
Mn	-	+, c	+	A,F,W	E
Mo	-	+	+	A,F	E
Ni	-	+	+	A,F,W	E
Pb	+	+	+	A,F,W,M,T	+
Sb	-	+	+	A,F	+
Se	+	+	+	A,F	E
Sn	+	+	+	A,F,W	+ <sup>a</sup>
V	-	+, c	+	A,F	+
Zn	-	+	+	A,F,W	E

## 2.1.2 Sources d'émissions vers les sols

### Sources d'émissions naturelles

Les éléments traces sont présents naturellement dans l'ensemble des compartiments (lithosphère, atmosphère, hydrosphère et biosphère) ce qui constitue des sources pour les sols (Adriano, 2001; Pacyna et al., 2016; Rauch & Pacyna, 2009). Parmi celles-ci, la source naturelle dominante pour les sols est l'altération du matériau parental avec la libération d'éléments contenus dans les minéraux primaires (Adriano, 2001; Bradl, 2005; Kabata-Pendias, 2011). Les dépôts atmosphériques sont également une source importante d'éléments traces vers les sols et de nombreux éléments peuvent être émis et transportés dans l'air sous forme particulaire (ex : particules érodées) ou gazeuse (notamment pour les éléments volatils ou semi-volatils, tels que Se, Hg, As et Sb ; Adriano, 2001; Pacyna et al., 2016).

Les sources d'éléments traces vers l'atmosphère regroupent notamment l'érosion éolienne (via la mise en suspension de particules dans l'air), le volcanisme (éruptions et dégagements gazeux), les feux de forêt, les émissions biogéniques (composés organiques volatiles, pollen, spores, etc.) et les aérosols marins (produits lors de l'éclatement de bulles ou d'échanges gazeux entre l'air et l'eau ; Nriagu, 1989; Pacyna et al., 2016). Dans le cas des éruptions volcaniques, les apports en éléments traces issus de dépôts atmosphériques peuvent être augmentés sur des périodes de plusieurs années à échelle régionale ou globale (Pacyna et al., 2016).

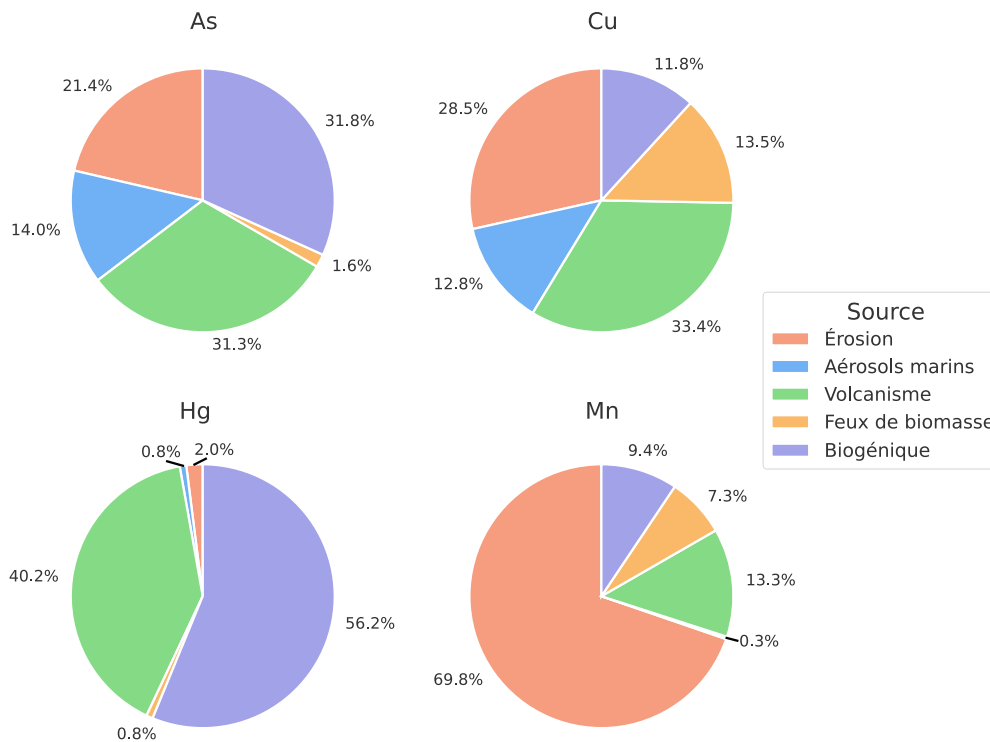


Figure 1 - Contributions relatives des différentes sources d'émissions atmosphériques d'origine naturelle pour As, Cu, Hg et Mn calculées sur base de leurs valeurs médianes d'émissions (Nriagu, 1989)

Bien que l'érosion éolienne soit la source naturelle la plus importante d'éléments traces vers l'atmosphère (Nriagu, 1989; Rauch & Pacyna, 2009), les contributions atmosphériques relatives des différentes sources d'émission varient fortement en fonction de l'élément trace considéré (Figure 1; Nriagu, 1989). Certains éléments, tels que Mn ou Hg, possèdent des sources d'émissions atmosphériques dominantes : les émissions biogéniques et le volcanisme représentent plus de 95 % des émissions de Hg tandis que l'érosion compte à elle seule pour environ 70 % des émissions de Mn. Au contraire, d'autres éléments comme Cu sont émis dans des quantités similaires par plusieurs sources. D'autre part, certaines sources ne sont importantes que pour l'un ou l'autre élément : les aérosols de sels marins comptent en moyenne pour <10 % des émissions mais constituent une source assez importante pour As en particulier, avec une proportion d'environ 14 %. Enfin, les contributions relatives dépendent aussi du milieu considéré. Par exemple, il a été estimé que jusqu'à 90 % des éléments traces présents dans l'air du bassin amazonien sont issus d'émissions biogéniques (Artaxo et al., 1988).

### Sources d'émissions anthropiques

De nombreuses sources anthropiques en éléments traces viennent s'ajouter aux sources naturelles et impactent fortement le cycle biogéochimique de ces derniers (Adriano, 2001; Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna et al., 2016; Pacyna & Pacyna, 2001). Les éléments traces sont présents dans différents produits industriels ainsi que dans les matières premières, telles que les combustibles fossiles et les minerais. Ils sont alors libérés dans l'atmosphère par des procédés, tels que la combustion, l'incinération de déchets et les procédés pyrométallurgiques

(procédés thermiques employés pour séparer des métaux ; Pacyna & Pacyna, 2001). Les éléments traces peuvent aussi être relargués directement vers les eaux (déversement d'eaux usées, etc.) ou vers les sols via l'agriculture (apports d'engrais, de pesticides, de fumier, de boues d'épuration, etc.). Tout comme pour les éléments traces d'origine naturelle, les éléments traces d'origine anthropique peuvent être libérés dans l'environnement sous forme gazeuse, aqueuse ou solide en fonction de l'élément et du secteur considérés.

Les contributions relatives des différentes sources anthropiques d'éléments traces varient également selon l'élément considéré (Pacyna et al., 2016). L'industrie métallurgique, la combustion d'énergies fossiles et le transport sont les trois secteurs d'activité libérant le plus d'éléments traces dans l'atmosphère (Pacyna & Pacyna, 2001). L'industrie métallurgique, via l'emploi de procédés pyrométallurgiques, est la plus grande source anthropique de As, Cd, Cu, et Zn et contribue aussi aux émissions Pb et Se (Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna & Pacyna, 2001). La combustion de pétrole est, quant à elle, la source d'émissions atmosphérique la plus importante de V et Ni tandis que la combustion de charbon est une source importante de As et Cd, notamment via l'épandage de cendres de charbon qui en découle (Adriano, 2001; Bradl, 2005; Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna & Pacyna, 2001). Enfin, le transport, avec la combustion d'essence au plomb, était la source anthropique majeure de Pb jusqu'à sa suppression du marché (Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna & Pacyna, 2001).

Tableau 2 - Emissions globales d'éléments traces d'origines naturelles et anthropiques vers l'environnement en  $10^3 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ . Les émissions naturelles et les rapports entre émissions anthropiques et émissions naturelles ne concernent que les émissions atmosphériques (Pacyna et al., 2016)

Élément trace	Émissions naturelles $10^3 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$	Émissions anthropiques				Rapport anthropiques/naturelles (-)
		Air $10^3 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$	Eau $10^3 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$	Sol $10^3 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$	Total $10^3 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$	
As	12,0	5,0	41,0	82,0	128,0	0,4
Cd	1,3	3,0	9,4	22,0	34,4	2,3
Cr	44,0	14,7	142,0	896,0	1053,7	0,3
Cu	28,0	25,9	112,0	955,0	1092,9	0,9
Hg	2,5	2,0	4,6	8,3	14,9	0,8
Mo	317,0	11,0	262,0	1670,0	1943,0	0,0
Mo	3,0	2,6	11,0	88,0	101,6	0,9
Ni	30,0	95,3	113,0	325,0	533,3	3,2
Pb	12,0	119,3	138,0	796,0	1053,3	10,0
Sb	2,4	1,6	18,0	26,0	45,6	0,7
Se	9,3	4,6	41,0	41,0	86,6	0,5
V	26,0	240,0	12,0	132,0	384,0	9,2
Zn	45,8	57,0	226,0	1372,0	1655,0	1,2

Les émissions atmosphériques d'éléments traces d'origine anthropique sont généralement inférieures ou égales aux émissions atmosphériques d'origine naturelle, à l'exception d'éléments comme Pb, qui est affecté par des émissions anthropiques 10 fois supérieures aux émissions naturelles. (Tableau 2 ; Pacyna & Pacyna, 2001). Cependant, les émissions naturelles

atmosphériques sont toujours bien inférieures aux émissions anthropiques si l'on considère aussi les émissions vers l'eau et les sols. D'autre part, ces rapports ne sont valables qu'à l'échelle globale et les contributions atmosphériques relatives peuvent grandement varier lorsque l'on considère une échelle plus locale (ex : à proximité d'un incinérateur de déchets, d'un volcan, etc. ; Pacyna & Pacyna, 2001).

## 2.2 Les éléments traces dans le sol

### 2.2.1 Spéciation des éléments traces dans le sol

La spéciation, i.e. la forme chimique sous laquelle se trouve un élément, contrôle la mobilité des éléments traces et donc leur devenir (Figure 2 ; Adriano, 2001; Tack, 2010). Au sein des sols, les éléments traces sont dissous dans la solution de sol ou liés à des particules solides. Leur spéciation est fortement influencée par les processus ayant lieu entre les constituants des phases aqueuse (eau, ions libres, complexes, matière organique dissoute, etc.) et solide (phyllosilicates, oxydes, matière organique, etc.).

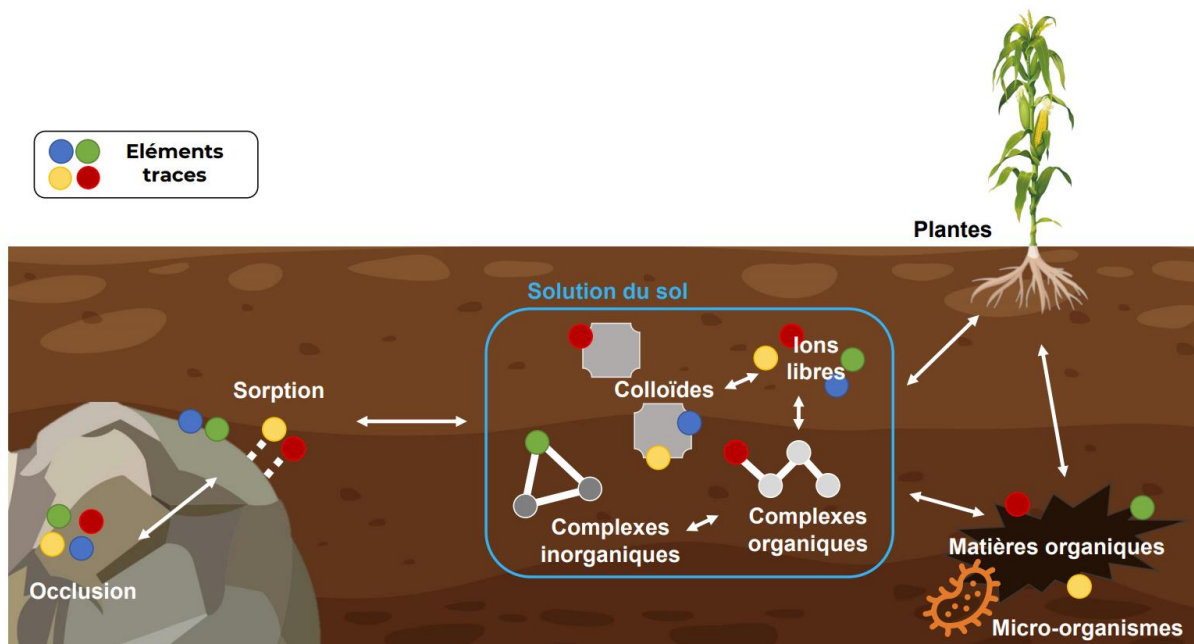


Figure 2 - Spéciation des éléments traces dans le sol (adapté de Tack, 2010; Thami, 2021)

Dans la solution de sol, les éléments traces peuvent se trouver sous forme d'ions libres, de complexes (organiques ou inorganiques) ou liée avec des colloïdes (argiles, matière organique et oxyhydroxydes) ou d'autres particules en suspension (Adriano, 2001; Tack, 2010). La plupart des éléments traces sous forme d'ions libres sont des cations hydratés, c'est-à-dire de cations entourés par des molécules d'eau (ex :  $Zn(H_2O)_6^{2+}$ , noté  $Zn^{2+}$  par facilité). Cependant, d'autres ions libres tels que des oxyanions (diagramme de Goldschmidt ; Figure 3 ; Deconinck et al.,

2016) peuvent aussi être présents. Par exemple, Mo, Cr et As peuvent se retrouver respectivement sous forme de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

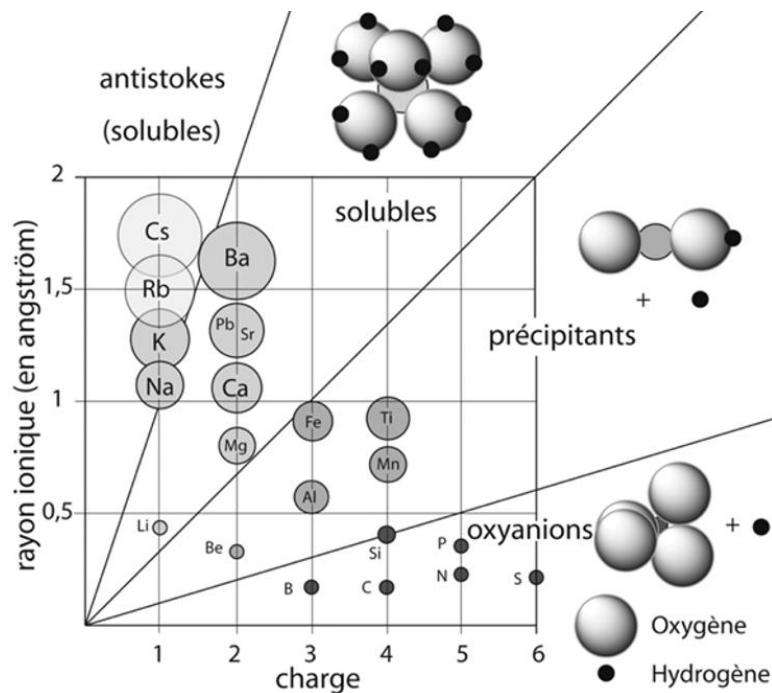


Figure 3 - Diagramme de Goldschmidt, permettant de distinguer le comportement des principaux ions vis-à-vis de l'eau en fonction de leur potentiel ionique, défini comme étant le rapport entre le rayon et la charge d'un ion (Deconinck et al., 2016)

Les éléments traces dissous dans la solution de sol peuvent former des complexes inorganiques en se liant à des anions inorganiques (hydroxyle, chlorure, sulfate, nitrate, phosphate, etc. ; Adriano, 2001; Tack, 2010). Le ligand principal menant à la formation de complexes inorganiques est l'ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  (ex :  $\text{ZnOH}^+$ ) mais d'autres ligands tels les  $\text{CO}_3^{2-}$  (ex :  $\text{CuCO}_3$ ) et  $\text{Cl}^-$  (ex :  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$  et  $\text{CdCl}_2$ ) sont également importants pour certains cations. D'autre part, les éléments traces forment des complexes organiques soit par chélation, soit en se liant chimiquement avec des composés organiques (acides organiques, composés à haut poids moléculaire, etc.) au niveau d'un atome de carbone (composés organométalliques) ou d'un groupement chimique. Par exemple, As peut former des complexes organiques tels que le monométhylarsonate  $[\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}]$  ou le diméthylarsonate  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-]$  par biométhylation. Les complexes inorganiques sont généralement peu stables mais peuvent grandement influencer le comportement des éléments traces. En revanche, les complexes organiques sont bien plus stables et ont une influence beaucoup plus importante sur le comportement d'éléments traces comme Fe, Cu et Pb.

Les éléments traces contenus dans la phase solide peuvent être occlus dans différents composés (matière organique, oxyhydroxydes de Fe et Mn, carbonates et sulfures) ou inclus dans la structure de minéraux (Adriano, 2001; Tack, 2010). La fraction incluse dans la structure de minéraux n'est pas directement mobilisable et nécessite de subir des processus d'altération

pour être libérée. Les éléments traces peuvent aussi être complexés avec des constituants solides (phyllosilicates, oxyhydroxydes, matière organique, etc.) ou adsorbés, soit par adsorption superficielle (via attraction électrostatique), soit par adsorption spécifique (via liaison covalente). Les éléments complexés et superficiellement adsorbés font partie de la fraction échangeable. Ils sont facilement mobilisables et sont donc en équilibre avec la solution de sol. Les éléments traces peuvent aussi être présents sous forme de précipités (carbonates, phosphates, sulfures, etc.) bien que ce soit rarement le cas en raison de leur faible concentration. Enfin, l'absorption par les organismes vivants permet d'immobiliser les éléments traces au sein des organismes (jusqu'à la mort et la décomposition de ces derniers). Les microorganismes et les invertébrés permettent aussi la transformation de certains éléments traces via différentes réactions (oxydo-réduction, méthylation-déméthylation, etc.).

## 2.2.2 Facteurs influençant la mobilité des éléments traces

Les différents processus biogéochimiques qui déterminent la spéciation des éléments traces dans les sols (et donc leur mobilité) sont influencés par différents facteurs, tels que le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la capacité d'échange cationique (CEC) et l'élément considéré (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2004).

### **Le pH**

Le pH peut être vu comme le facteur influençant tous les autres facteurs (Adriano, 2001). En effet, le pH a une influence importante sur la CEC puisqu'il affecte les charges de surface des argiles, de la matière organique et des oxydes de Fe et Al. Le pH influence aussi l'ensemble des réactions de précipitation-dissolution et les réactions d'oxydo-réduction. Lorsque le pH diminue, la mobilité tend généralement à augmenter pour les éléments cationiques (ex : Cu, Pb, etc.) , tandis qu'elle tend à diminuer pour les éléments anioniques (ex : As, Mo, etc. ; Tack, 2010).

### **Le potentiel d'oxydoréduction**

Dans les sols, la majorité des éléments se retrouvent sous un seul état d'oxydation à l'exception de Hg, As, Se, Cr, Mn et Fe qui peuvent subir des réactions d'oxydo-réduction en interagissant avec des composés minéraux et organiques selon le potentiel d'oxydoréduction ( $E_h$ ) du milieu (Adriano, 2001; Tack, 2010). Les changements du degré d'oxydation d'un élément peuvent entraîner de grandes variations de mobilité et de biodisponibilité. Les éléments traces sont souvent plus mobiles en conditions oxydantes qu'en conditions réductrices. Le chrome hexavalent Cr(VI) est, par exemple, bien plus mobile et toxique que le chrome trivalent Cr(III). En conditions réductrices, la présence de sulfures et de substances organiques insolubles empêche généralement la solubilisation des métaux (ex : précipitation de  $Cu_2S$ ). Cependant, la mobilité de quelques métaux, tels que Fe et Mn augmente en conditions réductrices puisque leurs formes réduites ( $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ) sont plus mobiles que leurs formes oxydées insolubles (hydroxydes de Fe et Mn). De même, un passage depuis des conditions réductrices vers des conditions oxydantes peut mener à de hautes concentrations en éléments traces en raison de la dissolution de sulfures tels que la pyrite ( $FeS_2$ ) et de l'acidification du milieu qui en découle.

Des conditions oxydantes favorisent également la minéralisation de la matière organique et donc la libération d'éléments traces mobiles, tels que Hg, Zn, Pb, Cu et Cd. Le pH et le potentiel d'oxydoréduction influencent donc directement et indirectement l'ensemble des processus chimiques (Figure 4 ; Förstner, 1993; Tack, 2010). Les effets combinés de ces deux valeurs sur la mobilité des éléments traces sont complexes et dépendent fortement de l'élément considéré.

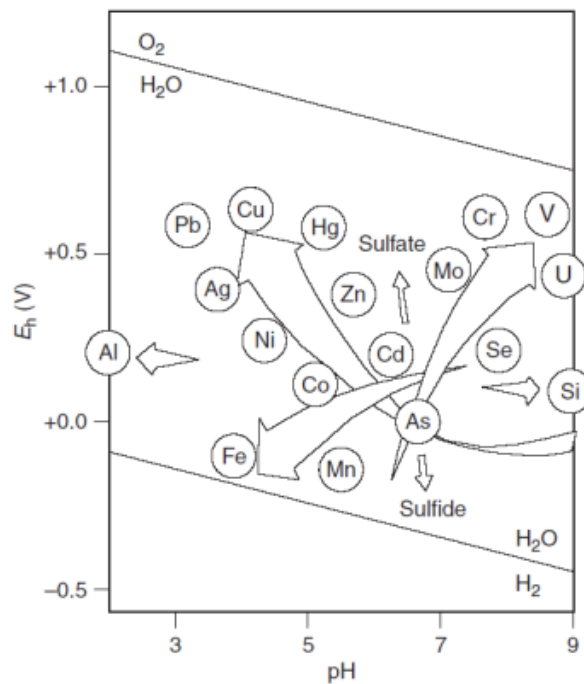


Figure 4 - Représentation schématique des principales tendances à l'augmentation des mobilités des éléments dans les sols (flèches qui s'élargissent) en fonction du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH

### La capacité d'échange cationique

Les cations sont attirés par les particules du sol présentant des surfaces chargées négativement et se lient à ces dernières (Adriano, 2001). La CEC est une mesure de la quantité de sites d'échanges capables d'adsorber des cations de façon réversible (Tack, 2010). Elle est exprimée en moles de charges par unité de masse d'adsorbant (ex : argile, matière organique) et joue donc un rôle essentiel dans la rétention des éléments traces : au plus la CEC est grande, au plus le sol est susceptible de conserver les éléments sur son complexe d'échange au lieu de les libérer dans la solution de sol. La valeur de la CEC est principalement déterminée par la nature des constituants du sol et leurs quantités respectives. Pour les argiles minéralogiques, ces charges négatives peuvent être permanentes (substitutions isomorphiques) ou variables (déprotonation de groupements chimiques en bordure de feuillets ; Adriano, 2001). La matière organique possède généralement une grande CEC grâce à la déprotonation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyles (à pH 3) et hydroxyles de phénols (à pH 9). Les oxydes et hydroxydes (de Fe, Al et Mn principalement) présentent aussi des charges variables.

La CEC augmente donc généralement avec le pH via la déprotonation de charges variables qui deviennent alors négatives.

### **L'élément considéré**

Les propriétés physicochimiques de l'élément trace considéré, telles que l'électronégativité et le potentiel ionique ont aussi une influence sur le comportement de ces derniers dans le sol (Figure 3 ; Adriano, 2001; Deconinck et al., 2016). Les atomes les plus électronégatifs ont une adsorption privilégiée et forment des liens covalents plus forts avec l'oxygène. Pour quelques métaux bivalents, l'ordre d'affinité pour l'adsorption serait alors le suivant : Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr. Cependant, si l'on se base sur l'attraction électrostatique, alors c'est le potentiel ionique qui détermine l'ordre de préférence et l'ordre d'affinité obtenu est différent : Ni > Mg > Cu > Co > Zn > Cd > Sr > Pb.

### **La matière organique dissoute**

Différents composés organiques tels que le compost peuvent mener à la mise en solution la matière organique dissoute. La matière organique dissoute (MOD) consiste en un mélange de molécules organiques solubles (<0,45 µm) issues d'exsudats racinaires et de la décomposition de matière organique (ex : déchets végétaux, compost, fumier, etc. ; Borggaard et al., 2019). La MOD extraite des sols consiste généralement en un mélange d'acides organiques à faible poids moléculaire (ex : acide citrique, oxalique, salicylique, etc.). Via ses fonctions acides carboxylique et phénolique, la MOD peut former des complexes solubles avec de nombreux cations divalents et trivalents, tels que Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. L'efficacité de la MOD à extraire des éléments traces dépend de nombreuses variables telles que l'élément trace, l'origine de la MOD et le sol considérés, ainsi que les conditions environnementales (pH, rapport solution/sol, temps d'extraction, concentration en éléments traces).

## **2.3 Les pesticides dans les sols**

### **2.3.1 Pesticides, produits phytopharmaceutiques et leur application**

Le développement de l'agriculture observé au cours des dernières décennies a mené à employer de plus en plus de pesticides (W. Zhang et al., 2011). À titre indicatif, les rendements mondiaux du riz, du blé et du maïs ont plus que doublé depuis 1960 tandis que les quantités de pesticides utilisées dans le monde sont au moins 15 à 20 fois plus importantes qu'elles ne l'étaient en 1960 (Oerke, 2006). Ainsi, la quantité totale de pesticides appliquée annuellement dans le monde dépasse les trois millions de tonnes depuis 2010 pour un coût total compris entre 40 et 50 milliards de dollars (Figure 5 ; FAO, 2024; Pimentel, 2009).

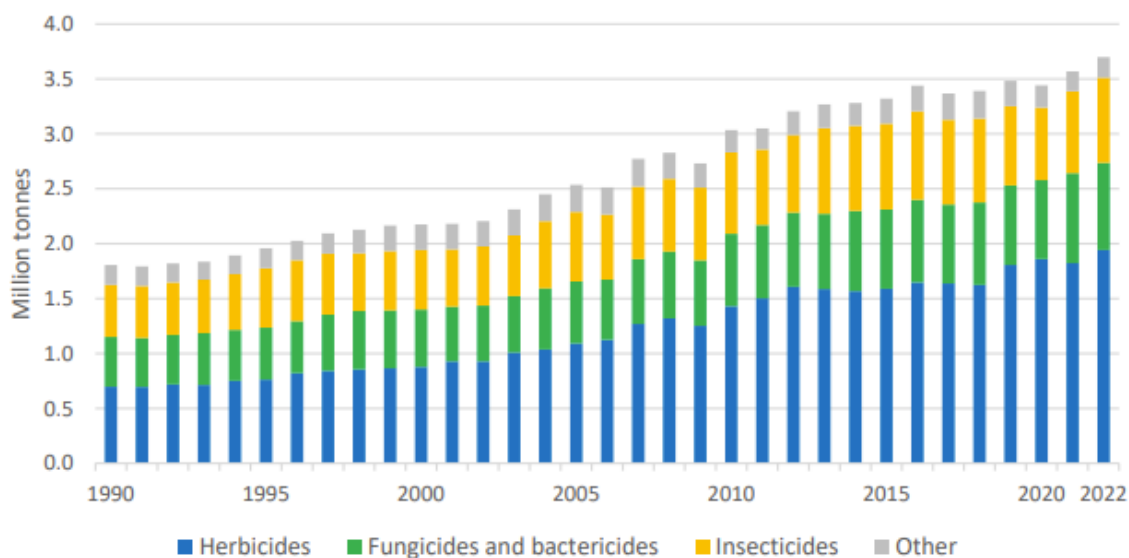


Figure 5 – Évolution des quantités de pesticides utilisés dans le secteur agricole par catégorie entre 1990 et 2022 (FAO, 2024)

Les pesticides sont généralement définis comme toute substance ou mélange de substances ayant pour objectif de repousser, neutraliser ou tuer les espèces nuisibles pour les zones urbaines et agricoles (EFSA, 2024; US EPA, 2014). Les biocides et les produits phytopharmaceutiques sont deux sous-catégories de pesticides bien distinctes. Les biocides sont principalement conçus pour des usages domestiques et peuvent avoir plusieurs objectifs tels que la protection de matériaux (bois, textiles, etc.) ou le contrôle d’agents pathogènes et autres vecteurs de maladies (rats, tiques, etc.; EC, 2024; EFSA, 2024). Les produits phytopharmaceutiques, en revanche, sont des pesticides destinés uniquement à protéger les végétaux des maladies et des infestations dans un contexte agricole.

Les produits phytopharmaceutiques contiennent une ou plusieurs substances actives qui peuvent être formulées avec d’autres substances appelées co-formulants (*Phytoweb*, 2024). La substance active est la molécule responsable de l’action contre les organismes nocifs tandis que les co-formulants sont des composés qui sont ajoutés en plus de la substance active afin d’assurer que le produit soit stable et fonctionnel. Par exemple, le Roundup® est un produit formulé dont la substance active est le glyphosate et dont les co-formulants principaux sont le polyoxyéthylène amine et le sulfate d’ammonium (Mertens et al., 2018).

Les produits phytopharmaceutiques sont couramment classés selon leur cible (Calvet et al., 2005; Tudi et al., 2021). Par exemple, les herbicides tels que le glyphosate sont utilisés contre les adventices, tandis que les fongicides comme le tébuconazole visent à lutter contre les champignons. Parmi ces différentes classes, les herbicides sont de loin les plus utilisés (50 % du volume total), suivis par les fongicides et bactéricides (22 %) et les insecticides (22 % ; Figure 5 ; FAO, 2024). En particulier, les herbicides formulés à base de glyphosate sont les produits phytosanitaires les plus utilisés dans le monde, avec une consommation annuelle dépassant les 800 000 tonnes (Gandhi et al., 2021; Mertens et al., 2018).

Les produits phytopharmaceutiques peuvent aussi être classés selon leur nature chimique (minérale ou organique). Les produits minéraux sont par exemple des molécules à base de Cu tels que le sulfate de cuivre ou bouillie bordelaise (Tudi et al., 2021). Les produits organiques sont, quant à eux, classés selon la structure de la substance active : organophosphorés (ex : glyphosate), triazoles (ex : tébuconazole), etc. D'autres critères comme le degré de toxicité, le mode de formulation (granules, poudres, etc.) et le caractère naturel ou synthétique peuvent aussi être utilisés pour la classification.

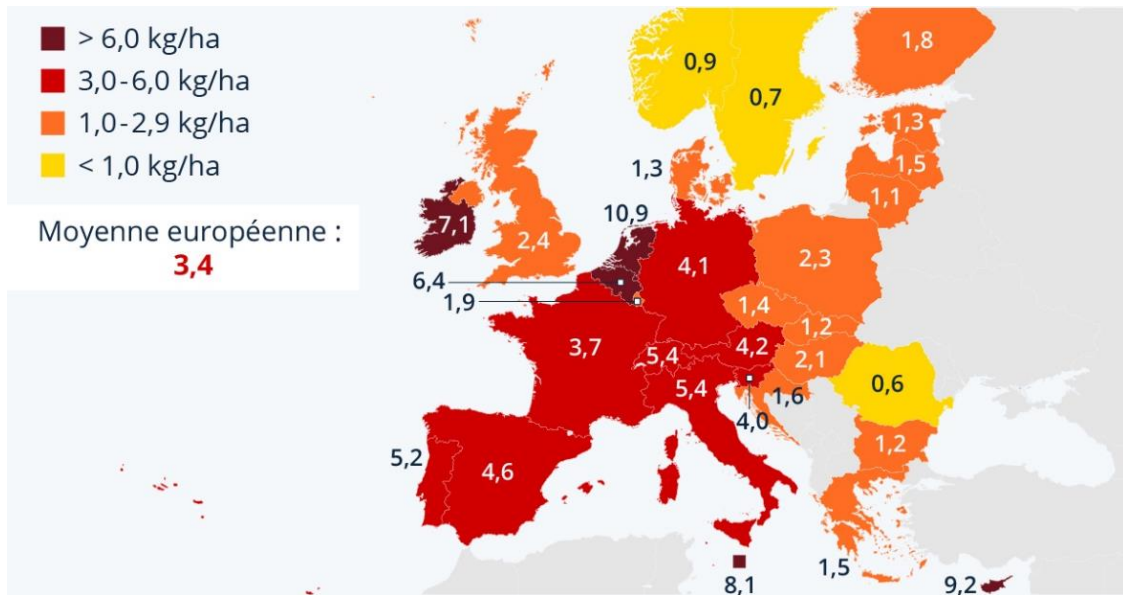


Figure 6 - Consommation moyenne de pesticides en Europe en 2021, en kg·ha<sup>-1</sup> de terres agricoles (FAOSTAT, 2024; Statista, 2024)

Le secteur agricole consomme environ 85 % de la production mondiale de pesticides, les 15 % restant étant principalement des biocides destinés à d'autres usages (Kim et al., 2017). En Belgique, la consommation moyenne en pesticides sur les terres agricoles est d'environ 6,4 kg·ha<sup>-1</sup>, ce qui est bien supérieur à la moyenne européenne de 3,4 kg·ha<sup>-1</sup> (Figure 6 ; FAOSTAT, 2024; Statista, 2024).

### 2.3.2 Propriétés et devenir des pesticides dans le sol

Une fois présents dans les sols, le devenir des pesticides est influencé par différents processus, tels que la dégradation, la rétention dans le sol et le transfert vers d'autres compartiments (Figure 7 ; Ahemad, 2013; Calvet et al., 2005; Tudi et al., 2021). L'importance de ces différents processus est modulée par les propriétés qui sont propres à chaque pesticide, mais également à d'autres facteurs, tels que le pH et la teneur en matière organique du sol. En effet, le pH du sol influence notamment la solubilité des pesticides et la vitesse des processus biologiques qui peuvent mener à leur dégradation (Gavrilescu, 2005). La matière organique, quant à elle,

augmente notamment le potentiel de sorption sur le sol et stimule l'activité biologique (Gavrilescu, 2005; Silva et al., 2019).

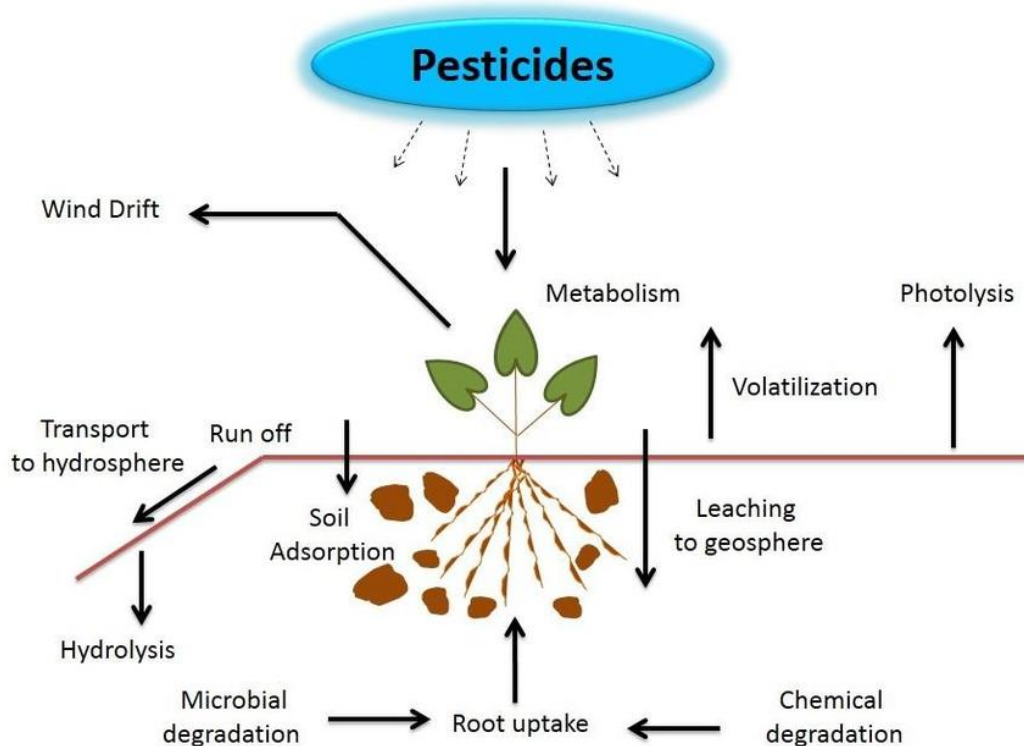


Figure 7 - Devenir des pesticides dans le sol (Ahemad, 2013)

## Dégradation

La dégradation des pesticides dans l'environnement peut être biotique ou abiotique et mène à la formation de nouveaux composés chimiques (Borggaard & Gimsing, 2008; Gavrilescu, 2005; Tudi et al., 2021). Le temps que met cette dégradation pour avoir lieu dépend de la demi-vie du pesticide (le temps nécessaire pour que la concentration d'une substance soit divisée par deux), qui peut varier de quelques jours à plusieurs centaines d'années (Gavrilescu, 2005). A titre indicatif, 60 % des résidus de pesticides présents dans les sols de l'Union européenne sont catégorisés comme non-persistants (demi-vie de moins de 30 jours) ou modérément persistants (demi-vie entre 30 et 100 jours ; Silva et al., 2019).

Le résultat de cette dégradation peut mener à la formation de molécules inoffensives mais peut aussi mener à la formation de composés encore plus toxiques que le pesticide de départ. Les produits de dégradation peuvent également être plus mobiles ou plus persistants en fonction de leur structure chimique. A titre d'exemple, la molécule de glyphosate est considérée comme non-persistante dans le sol car elle possède une demi-vie théorique de 16 jours (Lewis et al., 2016). Cependant, sa vitesse de dégradation dépend de conditions environnementales, telles que la température, la luminosité, l'humidité ou encore la teneur en matière organique du sol (Alletto et al., 2010; Bento et al., 2016). En réalité, des demi-vies de plus de 300 jours peuvent donc être atteintes pour ce pesticide dans les sols (Mertens et al., 2018). La voie de biodégradation la plus importante du glyphosate mène à la formation d'AMPA et de glyoxylate (Figure 8 ; Borggaard & Gimsing, 2008; Dejardin, 2023). Bien que l'AMPA possède une structure

similaire à celle du glyphosate, sa demi-vie est beaucoup plus grande et s'étend de 23 à 958 jours (Bemelmans et al., 2023; Bento et al., 2016; Lewis et al., 2016). En effet, l'AMPA est bien plus stable et peut s'adsorber fortement aux sols via son groupe phosphonate, ce qui le protège de la dégradation microbienne. Tout comme le glyphosate, il est également capable de former des complexes avec différents éléments (Gandhi et al., 2021).

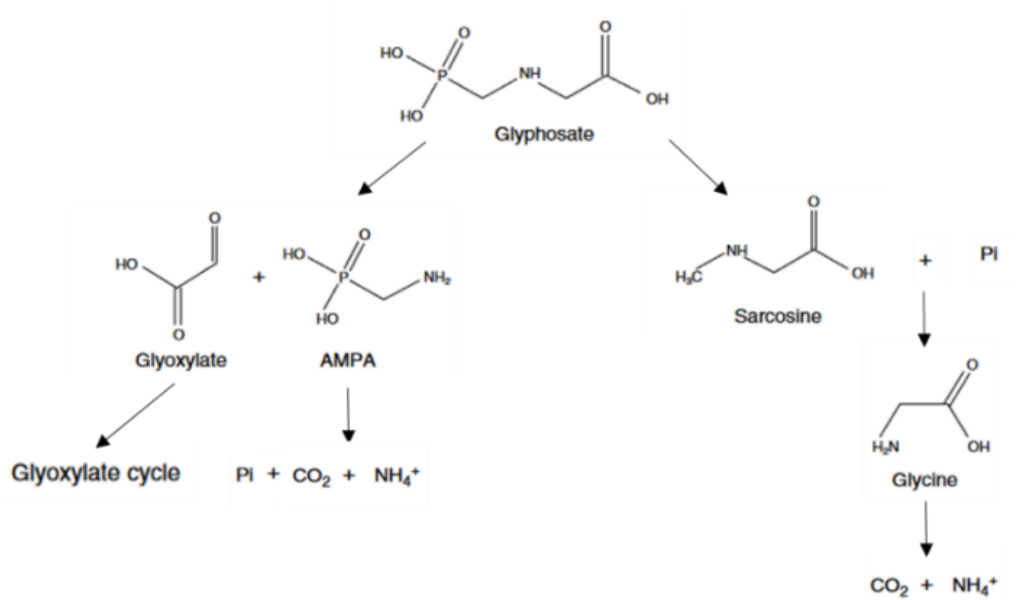


Figure 8 - Voies de biodégradation principales du glyphosate dans l'environnement. La première voie mène à la formation d'acide aminométhylphosphonique (AMPA) et de glyoxylate, la seconde mène à la formation de sarcosine puis de glycine (repris de Dejardin, 2023 ; adapté de Borggaard & Gimsing, 2008)

## Adsorption

La contamination des sols par les pesticides est devenue un problème grandissant en raison de la persistance de certains pesticides dans les sols (Figure 9 ; Silva et al., 2019). Ainsi, la grande majorité des sols agricoles contiennent un à plusieurs résidus de pesticides. Les pesticides les plus fréquemment retrouvés dans les sols agricoles de l'Union européenne sont notamment le glyphosate, l'AMPA ou des fongicides à spectre large tels que le tébuconazole.

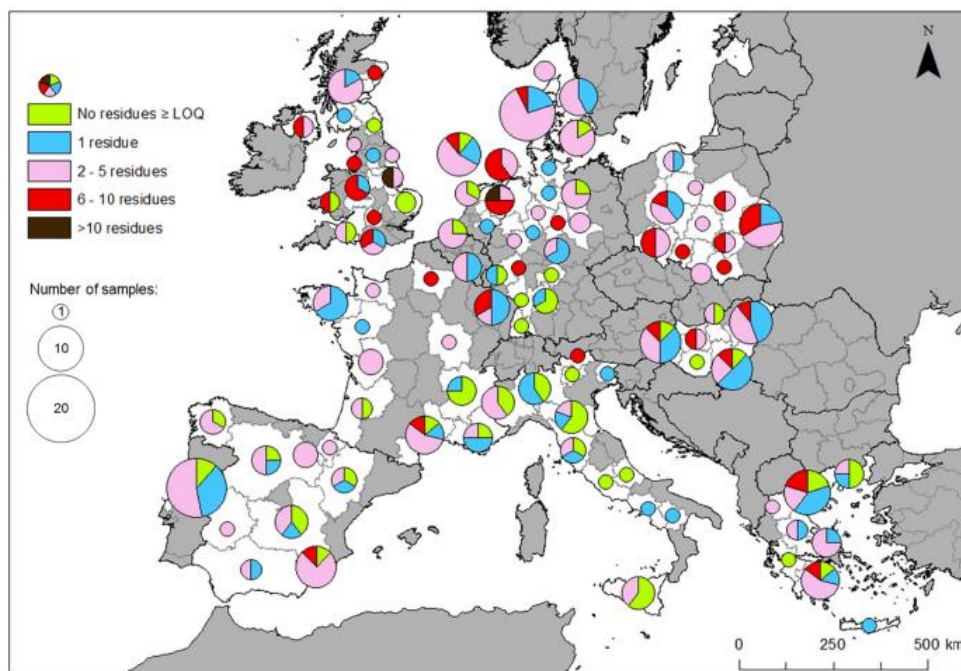


Figure 9 - Nombre de résidus de pesticides présents dans les sols agricoles de l'UE. Les zones blanches et grises représentent respectivement les régions échantillonnées et non échantillonnées (Silva et al., 2019).

Les composés les plus communs dans les sols (présents dans plus de 10 % des sols de l'étude de Silva et al. (2019) tendent à se retrouver à des plus hautes concentrations également (Figure 10). Parmi tous les pesticides identifiés, le glyphosate et l'AMPA contribuent significativement à la charge totale de pesticides dans les sols avec des concentrations qui dépassent largement celles des autres composés : le glyphosate a été mesuré à une teneur de  $2,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  à lui seul, alors que les valeurs médianes et moyennes pour le contenu total en pesticides sont respectivement de  $0,15$  et  $2,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . L'AMPA est, quant à lui, le composé le plus fréquent dans les sols (présent dans 42 % des échantillons). Les résidus de fongicides tels que le tébuconazole ou le boscalid sont également assez communs dans les sols agricoles de l'UE.

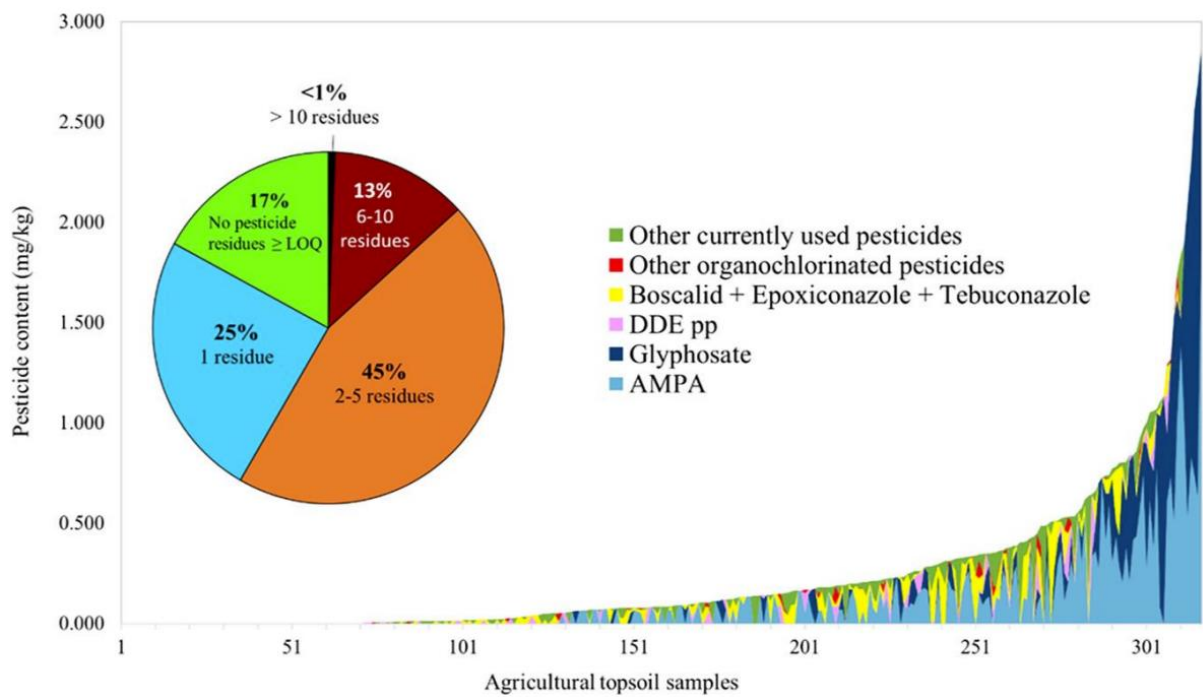


Figure 10 – Distribution des pesticides présents dans les 317 échantillons de sol agricoles au sein de l’Union européenne. Les échantillons de sol (numérotés de 1 à 317) sont rangés par ordre croissant de teneur totale en pesticides (Silva et al., 2019).

La capacité du glyphosate à fortement s’adsorber sur le sol s’explique par la présence de trois groupes fonctionnels polaires sur la molécule (Borggaard & Gimsing, 2008). Cependant, il ne peut s’adsorber que sur les surfaces à charges positives des minéraux du sol en l’absence d’autres composés puisqu’il possède une charge nette négative (3 charges négatives pour 1 charge positive) dans les gammes de pH du sol qui vont de 4 à 8 en général. Ses sites de sorption sont donc principalement les oxydes de Fe et Al et les argiles (Barrett & McBride, 2006; Borggaard & Gimsing, 2008). Pour ce faire, le groupement phosphonate du glyphosate réagit avec les groupements hydroxyles à la surface des différents constituants et forme, selon Borggaard & Gimsing, 2008, des complexes monodentés ou bidentés via la création de liaisons Al-O-P et Fe-O-P (Figure 11).

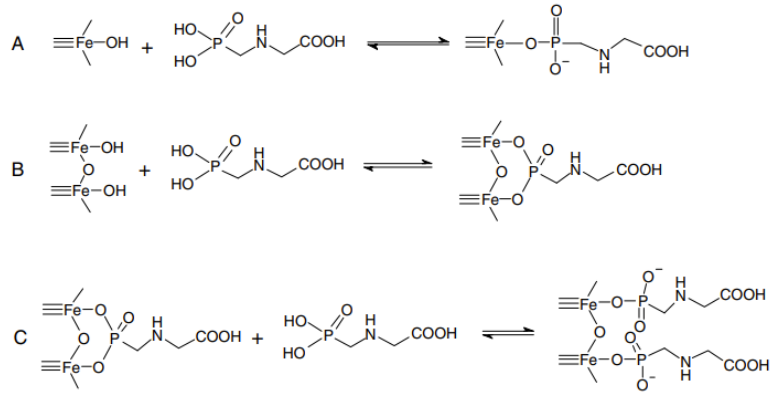


Figure 11 – Mécanismes hypothétiques de l’adsorption de glyphosate sur un oxyde de fer : A, formation d’un complexe monodenté ; B, formation d’un complexe bidenté ; C, formation de complexes monodentés à partir d’un complexe bidenté dans un milieu hautement concentré en glyphosate (Borggaard & Gimsing, 2008).

L'influence de la matière organique sur l'adsorption des éléments traces est en revanche plus discutable. L'étude réalisée par Barrett & McBride, 2006 a mis en évidence une bonne adsorption du glyphosate en présence de matière organique, ce qui s'explique forcément par la présence d'ions (tels que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ) jouant le rôle de ponts cationiques entre ces deux constituants chargés négativement. Au contraire, d'autres études ont montré que la présence de matière organique n'avait aucune influence ou était même susceptible de diminuer l'adsorption du glyphosate sur les sols (Borggaard & Gimsing, 2008).

### **Transfert**

Enfin, le dernier processus impactant le devenir des pesticides dans le sol est le transfert vers d'autres compartiments (Ahemad, 2013; Tudi et al., 2021). Les pesticides peuvent notamment être transférés vers la solution de sol, avant d'être transportés dans les aquifères. Ils peuvent également quitter le sol, soit via volatilisation et se retrouver dans l'atmosphère, soit via ruissellement de surface et terminer leur route dans les eaux surfaces. L'importance de ces processus pour un pesticide dépend évidemment des conditions environnementales (température, humidité, pente, etc.) mais également de caractéristiques propres au pesticide considéré (par exemple, sa solubilité dans l'eau).

#### **2.3.3 Influence sur le transfert des éléments traces**

Ce transfert de pesticide vers les eaux de surface génère également une problématique vis-à-vis des éléments traces. En effet, des pesticides, tels que le glyphosate ou le tébuconazole, sont également capables de se complexer à différents éléments traces (Barrett & McBride, 2006; Bemelmans et al., 2023; McBride, 1991). Le glyphosate, par exemple, possède trois fonctions acides différentes (Sprankle et al., 1975) : phosphonate, carboxylique et amine aux pKa respectifs de 2,6, 5,6 et 10,6. Chaque fonction peut former un complexe avec des ions individuels, mais ils peuvent aussi s'associer pour former un ligand bidenté ou tridenté (Divisekara et al., 2018). Ceci lui permet de se lier à des ions tels que les éléments traces et de former des complexes. Son application dans les sols en tant qu'agent chélateur peut donc modifier la mobilité des éléments traces et impacter la fertilité du sol (Bemelmans et al., 2023). Cette augmentation de mobilité depuis le sol vers la solution de sol a d'ailleurs été mise en évidence pour différents éléments (ex : As, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb et Zn) après application de glyphosate (Barrett & McBride, 2006; Bemelmans et al., 2023; Divisekara et al., 2018; Morillo et al., 2002), ce qui pourrait augmenter leur transfert vers les plantes ou les hydrosystèmes.

Cependant, la capacité du glyphosate à désorber les éléments traces nécessite qu'il soit suffisamment concentré (de l'ordre de  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{\text{sol}}^{-1}$ ) dans le sol (Barrett & McBride, 2006). Ces concentrations ne sont généralement pas présentes en profondeur dans les sols mais elles peuvent être rencontrées lors de l'application des pesticides à la surface des sols agricoles, ce qui pourrait mener à la mobilisation d'éléments, tels que Cu et Al. Enfin, les sols les plus contaminés en éléments traces montrent généralement un effet plus important du glyphosate sur le transfert vers la solution que les sols avec des concentrations faibles en élément traces.

### 3 Objectifs et démarche

---

Le transfert d'éléments traces du sol vers les plantes et les nappes aquifères présente un risque potentiel pour la santé humaine et pour celle de l'environnement. La complexation de ces éléments traces avec des composés organiques, tels que certains pesticides et la matière organique du sol, favorise ce transfert, mais reste peu comprise.

L'objectif général de ce mémoire est *d'évaluer l'influence des pesticides et de leur interaction avec d'autres composés organiques (pesticides et matière organique dissoute) sur la mobilité des éléments traces dans les sols agricoles.*

De cet objectif général découlent trois sous-objectifs :

- *Evaluer l'influence d'un pesticide seul sur la mobilité des éléments traces.*

Pour ce faire, différentes solutions d'extraction contenant du tébuconazole (différentes concentrations, formulé ou non) sont appliquées sur les différents sols en laboratoire. La concentration en éléments traces des solutions après extraction est mesurée afin de caractériser l'influence sur la mobilité des éléments traces

- *Evaluer l'influence de l'interaction entre deux pesticides sur la mobilité des éléments traces.*

Une solution d'extraction contenant du glyphosate et du tébuconazole est appliquée sur les différents sols en laboratoire. Les résultats obtenus pour la concentration en éléments traces, en glyphosate et en AMPA sont comparés aux modalités avec du tébuconazole en l'absence d'autres pesticides afin d'évaluer l'impact de leur interaction.

- *Evaluer l'influence de l'interaction entre un pesticide et la matière organique dissoute sur la mobilité des éléments traces.*

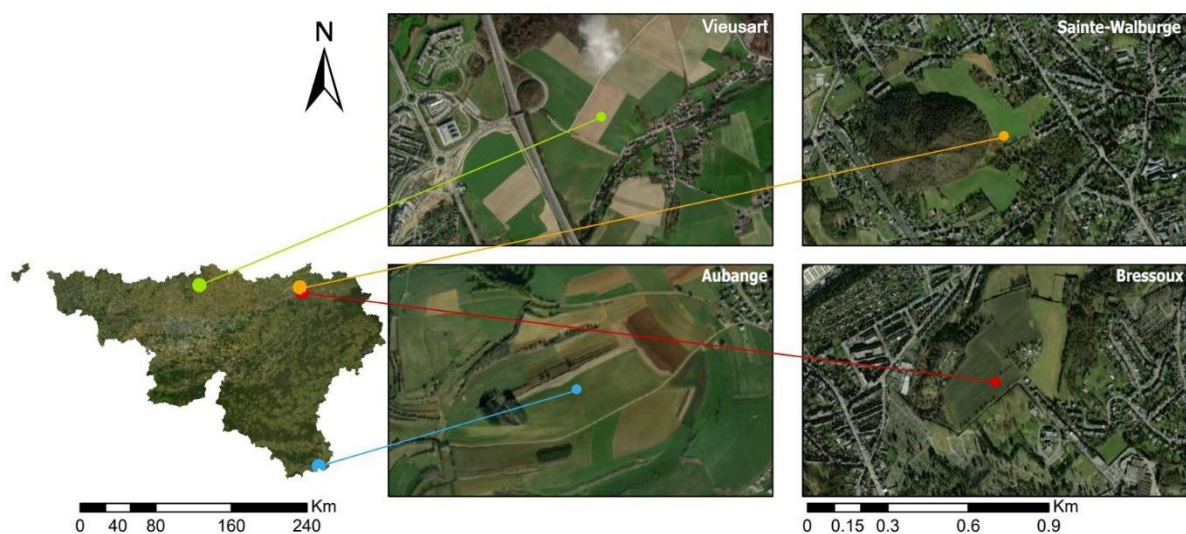
La même démarche est appliquée pour ce deuxième sous-objectif mais la solution d'extraction contient dans ce cas de la matière organique dissoute au lieu du tébuconazole. L'analyse de la concentration en éléments traces, en glyphosate, en AMPA et en matière organique dissoute peut de nouveau être comparée à une modalité sans mélange.

## 4 Matériels et méthodes

### 4.1 Sites d'études

#### 4.1.1 Contexte géographique et climatique

Les différents échantillons de sol utilisés afin de réaliser les expériences présentées dans ce mémoire ont été prélevés sur quatre sites agricoles belges localisés en Wallonie (Figure 12). Le premier site est celui du centre Alphonse de Marbaix (ferme expérimentale de l'UCLouvain) localisé à Vieusart dans la commune de Chaumont-Gistoux (province du Brabant Wallon). Les deux sites suivants sont situés à Sainte-Walburge et Bressoux, deux quartiers administratifs périurbains de la ville de Liège (province de Liège). Le quatrième et dernier site est quant à lui situé dans la ville d'Aubange (province de Luxembourg). Les sites de Vieusart, Sainte-Walburge et Bressoux ont été sélectionnés sur base d'un gradient croissant de concentration en éléments traces d'origine anthropique. Le site d'Aubange, d'autre part, a été choisi en raison de sa contamination d'origine lithologique en certains éléments traces (Pereira et al., 2018; Thami, 2021).



Le climat belge est un climat tempéré océanique caractérisé par des étés frais et humides et des hivers doux et pluvieux (Institut royal météorologique, 2024). Les températures moyennes annuelles des quatre sites sont très similaires avec un minimum de 9,4 °C (Aubange) et un maximum de 11,2 °C (Sainte-Walburge et Bressoux). Les précipitations moyennes annuelles sont quant à elles comprises entre 790 mm (Vieusart) et 1088 mm (Aubange).

#### 4.1.2 Contexte local et historique

Bien qu'ils soient tous les quatre affectés d'une occupation agricole, ces sites d'études s'inscrivent dans des contextes assez différents. En effet, les sites de Vieusart et Aubange se situent en milieu rural tandis que les sites de Sainte-Walburge et Bressoux s'inscrivent dans des milieux périurbains de la ville de Liège. Les sites de Sainte-Walburge et Bressoux se démarquent également sur base de leur contexte historique puisqu'ils furent fortement marqués par le développement des industries minières (exploitations de houille) et métallurgiques au cours de la révolution industrielle, ce qui n'est pas le cas des sites de Vieusart et Aubange.

#### 4.1.3 Contexte géologique

Le site de Vieusart se trouve dans la région limoneuse brabançonne, sur une formation de sables fins recouverte d'un épais dépôt lœssique (Formation de Sint Huibrechts-Hern ; Herbosch & Blockmans, 2012). Les sites de Sainte-Walburge et Bressoux se situent tous deux au sein de la région herbagère liégeoise mais ne partagent pas la même formation géologique : le site de Sainte-Walburge repose sur une formation de craies argileuses (Formation de Gulpen) tandis que le site de Bressoux repose sur une formation d'alluvions fluviales composée de graviers de silex, de grès, de sables et de limons (Formation d'alluvions anciennes). Enfin, le site d'Aubange est localisé dans la région jurassique luxembourgeoise, sur une formation composée de roches sédimentaires (grès tendre, grès calcaire ferrugineux, siltite et argilite) à haute teneur en fer (Formation d'Aubange ; Belanger et al., 2002)

#### 4.1.4 Contexte pédologique

Selon la carte des principaux types de sols de Wallonie (SPW, 2005), les sites de Vieusart et de Sainte-Walburge présentent des sols limoneux à drainage naturel modéré ou imparfait. Le sol du site de Bressoux est classé comme étant artificialisé ou non cartographié. Enfin, le sol du site d'Aubange est classifié en tant que sol limono-caillouteux à charge de grès calcaire ou de grès argilo-calcaire et à drainage naturel favorable à imparfait. D'autre part, les sites de Sainte-Walburge et de Bressoux sont tous deux caractérisés par la présence de charbon en raison des activités ayant eu lieu dans la ville de Liège à partir du XIX<sup>e</sup> siècle (Thami, 2021).

Les sols des quatre sites d'étude possèdent des  $pH_{H_2O}$  légèrement acides (6,6 à Vieusart) à légèrement alcalins (7,8 à Sainte-Walburge ; Tableau 3 ; Thami, 2021). Le potentiel d'acidification, défini comme étant la différence entre le  $pH_{H_2O}$  et le  $pH_{KCl}$ , est le plus faible à Vieusart (0,7) et le plus élevé à Aubange (1,0). Les pH plus élevés de Sainte-Walburge et Bressoux peuvent être dus à la présence d'artéfacts industriels, tels que le charbon, le mâchefer, le schiste houiller et les débris de construction. À Aubange, le pH légèrement alcalin peut s'expliquer sur base du contexte lithologique avec la présence de grès calcaire au sein de la Formation d'Aubange.

Les teneurs en argiles des quatre sols sont assez similaires (valeurs comprises entre 18 % à Bressoux et 24 % à Aubange) tandis que les teneurs en limons et en sables varient davantage

(Tableau 3 ; Thami, 2021). Les teneurs en carbone plus élevées au sein des sols de Sainte-Walburge (11,1 %) et Bressoux (15,8 %) peuvent aussi s'expliquer par la présence de charbon et d'autres artéfacts. Enfin, la CEC augmente selon un gradient croissant entre les sites de Vieusart (11,1  $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et de Bressoux (26,9  $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ ), ce qui peut une fois de plus s'expliquer par la présence de charbon dans ce dernier. La CEC à Aubange (20,8  $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ ) est quant à elle comprise entre celles de Sainte-Walburge (15,2  $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et de Bressoux (26,9  $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ ) bien que sa teneur en carbone (2,43 %) soit assez faible en comparaison. Cette CEC assez élevée à Aubange est donc liée à la présence d'autres constituants, tels que des oxyhydroxydes de Fe et Mn, ce qui est soutenu par la présence d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et de goethite ( $\text{FeOOH}$ ) au sein de ce sol (Thami, 2021; Van de Castele, 2021).

Tableau 3 - Paramètres physico-chimiques des quatre sols étudiés (Thami, 2021)

Paramètre	Vieusart	Sainte-Walburge	Bressoux	Aubange
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	6,5	7,8	7,0	7,3
$\text{pH}_{\text{KCl}}$	5,8	6,8	6,1	6,2
Argiles [%]	19	22	18	24
Limons [%]	47	50	34	25
Sables [%]	24	29	48	51
C [%]	1,25	11,1	15,8	2,43
N [%]	0,13	0,35	0,52	0,23
C/N	10,1	31,9	30,7	10,8
CEC [ $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	11,1	15,2	26,9	20,8

#### 4.1.5 Concentrations totales en éléments traces

Si l'on prend le site de Vieusart comme site de référence, on observe un gradient de concentration croissant selon l'élément étudié, avec  $\text{Cd} < \text{As} < \text{Cu} < \text{Pb}$  pour des valeurs respectives de 0,27, 7,6, 12 et 20  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Thami, 2021). En plus de ce gradient entre éléments, les teneurs totales en éléments traces suivent également un gradient de contamination anthropique entre les sites de Vieusart, Sainte-Walburge et Bressoux avec des teneurs qui sont respectivement en moyenne 10 à 20 fois supérieures à Bressoux qu'à Vieusart et Sainte-Walburge. Enfin, les teneurs à Aubange sont intermédiaires à celles de Vieusart et de Sainte-Walburge, à l'exception de As, qui présente des teneurs quatre fois plus élevées qu'à Bressoux, ce qui est justifié par la présence minéraux ferrifères tels que l'arsénopyrite ( $\text{FeSAs}$  ; Pereira et al., 2012; Thami, 2021; Van de Castele, 2021).

## 4.2 Préparation des solutions de composés organiques

Une solution de tébuconazole non formulé<sup>1</sup> (Sigma-Aldrich®, PESTANAL®, 10 mg·L<sup>-1</sup>) a été réalisée à partir de 8 mg de poudre de tébuconazole dilués dans 800 mL d'eau Milli-Q®. 40 mg de poudre de glyphosate ont ensuite été dilués dans 400 mL de cette solution de tébuconazole afin d'obtenir une solution de tébuconazole non formulé (Sigma-Aldrich®, PESTANAL®, 10 mg·L<sup>-1</sup>) et glyphosate (Sigma-Aldrich®, PESTANAL®, 100 mg·L<sup>-1</sup>).

Trois autres solutions à base de tébuconazole formulé (Tebusip®, concentré à 250 mg·L<sup>-1</sup>) ont également été préparées. Dans un premier temps, 200 µL de tébuconazole formulé ont été dilués dans 500 mL d'eau Milli-Q® afin d'obtenir une solution concentrée à 100 mg·L<sup>-1</sup> en tébuconazole formulé. A partir de cette solution, deux dilutions successives ont été réalisées afin d'obtenir deux autres solutions concentrées à 10 mg·L<sup>-1</sup> et 2 mg·L<sup>-1</sup> en tébuconazole formulé.

Une solution de MOD a été réalisée en mélangeant 180 g de compost de déchets verts (Basse-Wavre, Brabant Wallon) avec 1,2 L d'eau Milli-Q® dans un erlenmeyer que l'on a ensuite placé sur une table agitatrice à une fréquence de 125 mouvements par minute pendant 2 h à l'abri de la lumière. La solution contenue dans cet erlenmeyer a ensuite été transférée dans des tubes Falcon de 50 mL afin d'être centrifugée à 4000 rpm. Cette centrifugation a permis la sédimentation des particules grossières, ce qui a facilité la filtration des solutions aux étapes suivantes. Ces solutions centrifugées ont d'abord été filtrées à l'aide de filtres Whatman® grade 41 (20-25 µm) avant de passer par une filtration sur Büchner (0,45 µm). À la suite de cette filtration, environ 550 mL de filtrats ont été récoltés dans un erlenmeyer et la solution a été diluée jusqu'à l'obtention d'une concentration en COD de 100 mg·L<sup>-1</sup>. Cette concentration de 100 mg·L<sup>-1</sup> a été choisie afin de se rapprocher des concentrations que l'on retrouve dans les sols agricoles (Ondrasek et al., 2019).

Une solution de glyphosate non formulé (Sigma-Aldrich®, PESTANAL®, 100 mg·L<sup>-1</sup>) et MOD (concentration en COD de 100 mg·L<sup>-1</sup>) a été préparée à partir de 40 mg de poudre de glyphosate dilués dans 400 mL de solution de MOD préalablement diluée à 100 mg·L<sup>-1</sup> de COD. Entre les analyses et les extractions, l'ensemble des solutions de composés organiques (pesticides et/ou MOD) réalisées dans cette section ont été conservées au réfrigérateur. Notons que les solutions de préparation de tébuconazole (formulé ou non) et de glyphosate n'ont pas des concentrations significatives en éléments traces.

## 4.3 Modalités d'extraction

Les solutions préalablement préparées (pesticides et/ou MOD) ont ensuite été mélangées avec des échantillons de sols provenant des quatre sites d'étude selon le protocole utilisé par

---

<sup>1</sup> Les termes « non formulé » et « formulé » sont utilisés afin de différencier respectivement les pesticides sous formes pures (uniquement le composé actif) des pesticides commerciaux formulés à base d'un pesticide (composé actif et formulants en solution)

Bemelmans et al., 2023. Pour chaque mélange, 5 g de sol (sec et tamisé à 2 mm) ont donc été pesés dans des tubes Falcon de 50 mL et 25 mL de solution ont ensuite été ajoutés. Chacune des 28 combinaisons possibles (4 sols × 7 modalités) a été réalisée en triplicats afin de vérifier la répétabilité de l'expérience.

Afin de faciliter la lecture dans la suite de ce mémoire, le terme « modalité » sera employé pour désigner le mélange entre une solution et les différents échantillons de sols (Tableau 4). La modalité témoin (extractions à l'eau mQ®) permet d'isoler l'effet de l'eau et l'effet des composés organiques pour les autres modalités. Les valeurs de cette modalité sont issues de la publication de Bemelmans et al., 2023. L'influence de la modalité Tb<sub>10</sub> sur la mobilisation des éléments traces a été évaluée et comparée à celles des modalités TbF<sub>10</sub> et Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> afin d'analyser respectivement l'effet de la formulation et de la compétition avec un autre pesticide. Les effets des trois modalités TbF<sub>2</sub>, TbF<sub>10</sub> et TbF<sub>100</sub> ont également été comparés entre eux afin d'évaluer l'influence de la concentration sur la mobilisation des éléments traces. Les modalités MOD<sub>100</sub> et MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> ont été évaluées et comparées entre elles afin d'évaluer l'influence sur la mobilisation des éléments traces de la MOD et de la compétition entre la MOD et un pesticide. Enfin, les valeurs correspondant à l'effet du glyphosate seul (Gly<sub>100</sub>) ont également été utilisées pour la comparaison avec Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> et MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> et sont aussi issues de la publication de Bemelmans et al., 2023.

Tableau 4 - Composition de la solution appliquée sur les échantillons de sol pour chaque modalité. Les différents composés sont indiqués par les sigles Tb (tébuconazole non formulé), TbF (tébuconazole formulé), Gly (glyphosate non formulé), MOD (matière organique dissoute) et COD (carbone organique dissout). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution à l'exception de MOD<sub>100</sub> où le nombre 100 représente la concentration en COD au sein de la solution de MOD.

Modalité	Composition de la solution appliquée
Témoin	Eau mQ®
Tb <sub>10</sub>	Tb 10 mg·L <sup>-1</sup>
TbF <sub>2</sub>	TbF 2 mg·L <sup>-1</sup>
TbF <sub>10</sub>	TbF 10 mg·L <sup>-1</sup>
TbF <sub>100</sub>	TbF 100 mg·L <sup>-1</sup>
Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub>	Tb 10 mg·L <sup>-1</sup> , Gly 100 mg·L <sup>-1</sup>
MOD <sub>100</sub>	MOD (COD 100 mg·L <sup>-1</sup> )
MOD <sub>100</sub> Gly <sub>100</sub>	MOD (COD 100 mg·L <sup>-1</sup> ), Gly 100 mg·L <sup>-1</sup>
Gly <sub>100</sub>	Gly 100 mg·L <sup>-1</sup>

Les tubes contenant les échantillons de sol mélangés aux différentes solutions ont ensuite été agités pendant 2 h à une fréquence de 150 mouvements par minute à l'aide d'une table agitatrice à l'abri de la lumière. Après agitation, les solutions ont été centrifugées à 4000 rpm pendant 25 min puis filtrées à deux reprises : d'abord, à l'aide de filtres Whatman® grade 41 (20-25 µm) et enfin à l'aide de filtres pour seringues Acrodisc® GHP (0,2 µm, en PSF et en nylon, Pall Corporation).

## 4.4 Analyse des éléments traces

### 4.4.1 Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif

Afin de déterminer les concentrations en éléments traces pour l'ensemble de modalités. Des aliquotes de 6 mL ont été réalisés pour l'ensemble des solutions réalisées et ont été acidifiés via l'ajout d'acide nitrique afin d'atteindre HNO<sub>3</sub> 2 % et d'empêcher la formation de précipités avant leur analyse. Ces solutions ont ensuite été diluées par 10 en mélangeant 1 mL de chaque solution à 9 mL d'une solution de HNO<sub>3</sub> 2 % dans des tubes de 10 mL.

Après acidification et dilution, les échantillons ont été analysés au spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, iCAP Q, Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, USA) afin de quantifier leurs concentrations en As, Cd, Cu et Pb. Un standard interne (Ru, In et Re) a aussi été ajouté à chaque échantillon afin de corriger la dérive de l'appareil.

La méthode consiste à faire passer la solution en phase gazeuse à l'aide de plasma à couplage inductif (ICP, Figure 13, Telgmann et al., 2017). L'ICP ionise alors les éléments présents avant leur passage au travers d'un spectromètre de masse (MS) qui permet de détecter et de quantifier ces ions en fonction de leur rapport masse sur charge. La limite de détection de cette méthode est de l'ordre du ng·L<sup>-1</sup>.

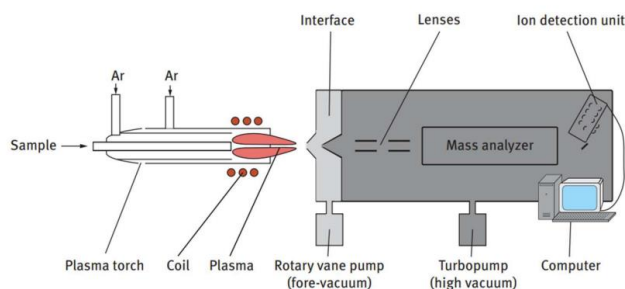


Figure 13 - Schéma d'un spectromètre de masse à couplage inductif (Telgmann et al., 2017)

### 4.4.2 Qualité des données

La justesse des concentrations mesurées à l'ICP-MS est déterminée à l'aide du recouvrement calculé comme étant le rapport entre les concentrations mesurées d'un échantillon de référence de solution de sol (Ring test interlabo ICP Forests 12th WRT 2022/2023) et ses valeurs certifiées (éq. 1 ; Tableau 5). Le recouvrement sur l'ensemble des mesures est de 100 ± 6 %. Les valeurs de référence pour As n'étaient pas disponibles et son recouvrement n'a donc pas pu être calculé.

$$\text{Recouvrement} = \frac{C_{\text{mesurée}}}{C_{\text{référence}}} \times 100 \quad (\text{éq. 1})$$

Tableau 5 - Recouvrements moyens (%) obtenus pour l'échantillon de référence de solution de sol

Échantillon	Recouvrement (%)			
	As	Cd	Cu	Pb
Solution de sol (Ring test interlabo ICP Forests 12th WRT 2022/2023)	/	99	100	94

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont également été calculées sur base de la moyenne et de l'écart-type des valeurs obtenues pour les blancs de l'appareil (éq. 2 ;(éq. 3 ; Tableau 6)

$$\text{Limite de détection} = \overline{C_{blanc}} + 3 \times \sigma_{blanc} \quad (\text{éq. 2})$$

$$\text{Limite de quantification} = \overline{C_{blanc}} + 10 \times \sigma_{blanc} \quad (\text{éq. 3})$$

Tableau 6 - Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) en ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

	As	Cd	Cu	Pb
LD	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
LQ	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

## 4.5 Analyse du glyphosate et de l'AMPA

### 4.5.1 Chromatographie en phase liquide haute performance

L'analyse des concentrations en glyphosate et en AMPA a été réalisées pour les solutions associées aux modalités MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> et Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub>, qui sont les deux seules modalités impliquant du glyphosate. Dans un premier temps, une solution de tampon borate à pH 9 avec EDTA a été réalisée en mélangeant 1 mL de solution EDTA 10 g·L<sup>-1</sup> à pH 9 à 12,5 mL de solution tampon borate à pH 9. Cette solution a pour effet de permettre la dérivation du glyphosate et de l'AMPA avec du FMOC (fluorényméthoxycarbonyle) tout en empêchant la formation de complexes entre les cations divalents, le glyphosate et l'AMPA.

Le FMOC est un composé fluorescent capable de se lier chimiquement au glyphosate et à l'AMPA, il est donc utilisé afin de détecter la présence de ces derniers en solution. Afin d'obtenir une solution de FMOC concentrée à 200  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10 mg de FMOC ont été dissous dans 50 mL d'acétonitrile.

Des solutions standard de glyphosate et d'AMPA de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10 et 20  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ont également été réalisées afin d'obtenir une courbe d'étalonnage. Pour ce faire, une solution standard concentrée à 20 mg·L<sup>-1</sup> en glyphosate et en AMPA a été préparée en dissolvant 10 mg de glyphosate et 10 mg d'AMPA dans 500 mL d'eau Milli-Q®. Cette solution a ensuite été diluée plusieurs fois de sorte à obtenir l'ensemble de la série de standards.

Enfin, les solutions à analyser ont été diluées par 4000 et 1 mL de chacune de ces solutions a été placée au sein de vials pour analyse chromatographique. Cette dilution a été réalisée afin d'obtenir des concentrations comprises entre 1 et 20  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  adaptées de la norme ISO 21458.

Pour terminer, 100  $\mu\text{L}$  de tampon borate à pH 9 avec EDTA et 200  $\mu\text{L}$  de FMOc sont ajoutés dans chacune des vials.

Le contenu des vials a ensuite été analysé par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC ; 1200 series, Agilent Technologies Santa Clara, CA, USA) afin de déterminer les concentrations en glyphosate et en AMPA dans les solutions.

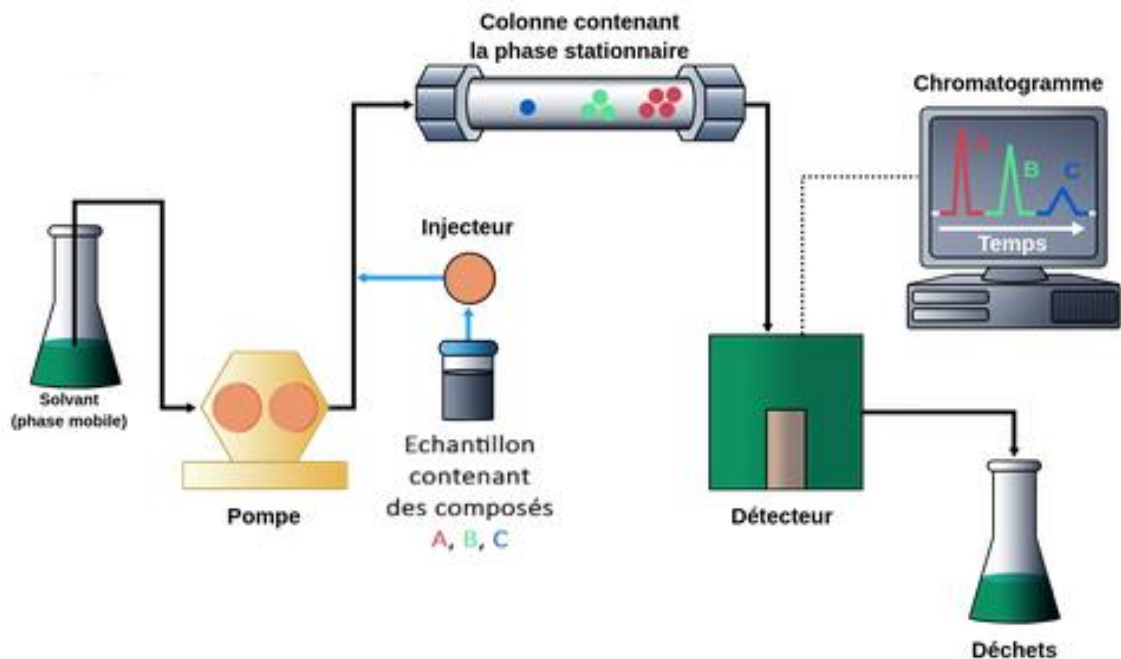


Figure 14 - Schéma des différents composants d'un HPLC (Labster, 2024)

La chromatographie en phase liquide est une méthode qui permet de séparer et de quantifier les composés organiques présents dans une solution sur base de leurs affinités pour différents milieux (Figure 14, Labster, 2024). Au départ, la solution à analyser est injectée dans une phase mobile constituée de deux éluants en mélange : un tampon phosphate  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  à pH 7 (A) et une solution acétonitrile-méthanol-eau Milli-Q<sup>®</sup> 45:45:10 (B). Cette phase mobile traverse ensuite une phase stationnaire qui consiste en une colonne Merck LiChroCART<sup>®</sup> C18  $150 \times 4,6 \text{ mm} - 5 \mu\text{m}$  maintenue à  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le débit de la phase mobile est constant ( $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mais les proportions des deux éluants varient au cours de la chromatographie. Le rapport initial est de 75 % d'éluant A pour 25 % d'éluant B de la minute 0 à 1. Lorsque la phase mobile atteint la colonne avec cette composition, les molécules glyphosate-FMOc et AMPA-FMOc ont une affinité plus élevée pour la colonne et ils se fixent donc sur celle-ci. De la minute 1 à 10, la proportion d'éluant B augmente de façon linéaire jusqu'à atteindre 100 %. Les molécules glyphosate-FMOc et AMPA-FMOc retournent dans la phase mobile lorsque leur affinité pour celle-ci devient supérieure à celle de la colonne. Ces molécules sont alors détectées et quantifiées à l'aide d'un détecteur de fluorescence avec une excitation de 260 nm et une émission de 310 nm. Enfin, de la minute 17 à 22, la proportion d'éluant B reprend sa valeur initiale de 25 % afin de recommencer un cycle.

## 4.5.2 Qualité des données

Les limites de de quantification du glyphosate et de l'AMPA ont été définies comme étant égales aux concentrations des premiers standards cohérents avec leurs courbes d'étalonnage respectives (Tableau 7). Les limites de détection ont ensuite été définies comme un tiers de la limite de quantification.

Tableau 7 - Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) du glyphosate et de l'AMPA en ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

	Première campagne (MOD-Gly)		Deuxième campagne (Tb-Gly)	
	Glyphosate	AMPA	Glyphosate	AMPA
LD	0,33	0,07	1,67	0,67
LQ	1	0,2	5	2

## 4.6 Mesures complémentaires

### 4.6.1 Analyse de la matière organique dissoute

Pour les solutions résultant des modalités MOD<sub>100</sub> et MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> ainsi que pour la solution de MOD concentrée à  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en COD (avant mélange avec le sol), les concentrations en COD ont été mesurées à l'aide d'un analyseur élémentaire (Shimadzu Série TOC-L, Série TOC-L, 2024). Cet analyseur emploie la méthode d'oxydation catalytique par combustion à  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  qui permet d'oxyder l'ensemble des composés organiques dans un environnement riche en dioxygène à l'intérieur de tubes de combustion remplis d'un catalyseur en platine. Le  $\text{CO}_2$  généré par oxydation est refroidi et déshumidifié, puis détecté à l'aide d'un analyseur de gaz infrarouge (NDIR) et sa concentration est obtenue à l'aide d'une courbe d'étalonnage. La gamme de concentrations détectée par cet analyseur est comprise entre  $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $30\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

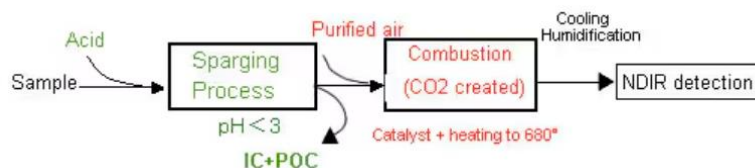


Figure 15 - Diagramme schématisé de la mesure de NPOC (Série TOC-L, 2024)

Le carbone inorganique (IC, Figure 15) peut aussi être oxydé en  $\text{CO}_2$  sélectivement par acidification et barbotage et quitter l'analyseur afin d'obtenir une mesure plus précise de la concentration en carbone organique. Cependant, le carbone organique purgeable (POC) de l'échantillon peut également être éliminé lors de cette opération. La concentration en COD est donc assimilée à la concentration en carbone organique non purgeable (NPOC). Les concentrations en COD des échantillons ont donc été obtenues directement après passage des solutions dans l'analyseur via lecture des concentrations en NPOC.

#### 4.6.2 Mesure du pH

Le pH des différentes solutions a été mesuré en utilisant un pH-mètre (Mettler Toledo® SevenCompact Duo) calibré à l'aide de deux solutions tampon à pH 4 et pH 7. Les différents pH obtenus ont ensuite été comparés entre eux afin d'évaluer l'influence des différentes modalités sur l'acidification des solutions.

#### 4.7 Traitement des données

Le logiciel R (version 4.3.2) a été utilisé pour le traitement des données et la conception des figures. Les concentrations mesurées en As, Cd, Cu et Pb ont été converties en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  et sont traitées en termes d'extractibilité (masse d'éléments extraite par masse de sol dans le tube). Cependant, la solution de MOD utilisée pour certaines modalités contient également des éléments traces qui viennent s'ajouter à ceux libérés par le sol. Afin de comparer les résultats, l'apport qui en résulte dans chaque tube a donc également été quantifié en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La signification de cette unité correspond alors dans ce cas à la masse d'éléments apportée depuis la solution de MOD par la masse de sol dans le tube. Les concentrations mesurées ont été moyennées pour chaque série de mesure et l'erreur a été définie comme étant l'écart-type entre les triplicats d'une même série.

Pour le cas de la compétition entre pesticides, les modalités ont été comparées avec la modalité témoin (expérience d'extraction à l'eau) afin de quantifier les différents effets par rapport à une valeur commune pour chaque sol. Certaines modalités ont également été comparées entre elles, en calculant le pourcentage de variation d'une modalité à l'autre. Une variation n'est interprétée comme étant un effet réel que si elle est supérieure à un facteur de 1,2 ou inférieure à un facteur de 1/1,2 fixé arbitrairement. Ces comparaisons étant relatives, les concentrations relarguées et adsorbées sur le sol ont aussi été calculées afin de discuter de l'impact environnemental.

Pour la compétition avec la matière organique, la comparaison avec l'eau n'a pas pu être réalisée de la même manière que pour la compétition entre pesticides : l'apport d'éléments traces depuis la solution de MOD complexifie fortement la discussion, cette dernière a donc été basée principalement sur la discussion des quantités d'éléments relargués et adsorbés.

Enfin, les effets « individuels » de certaines modalités ont été calculés et sont définis ici comme étant l'augmentation ou la diminution de concentration en éléments provoquée par une modalité par rapport à la modalité témoin (extraction à l'eau). Ces effets individuels ont ensuite été additionnés afin d'obtenir des effets combinés « théoriques » servant à discuter de l'interaction entre composés.

## 5 Résultats

### 5.1 Caractérisation des sols

Afin de déterminer si les solutions de composés organiques étudiées ont une influence sur l'extraction des éléments traces, il est tout d'abord nécessaire de connaître les quantités d'éléments libérées par chaque sol en présence d'eau (i.e. exempte de composés organiques ; Figure 16).

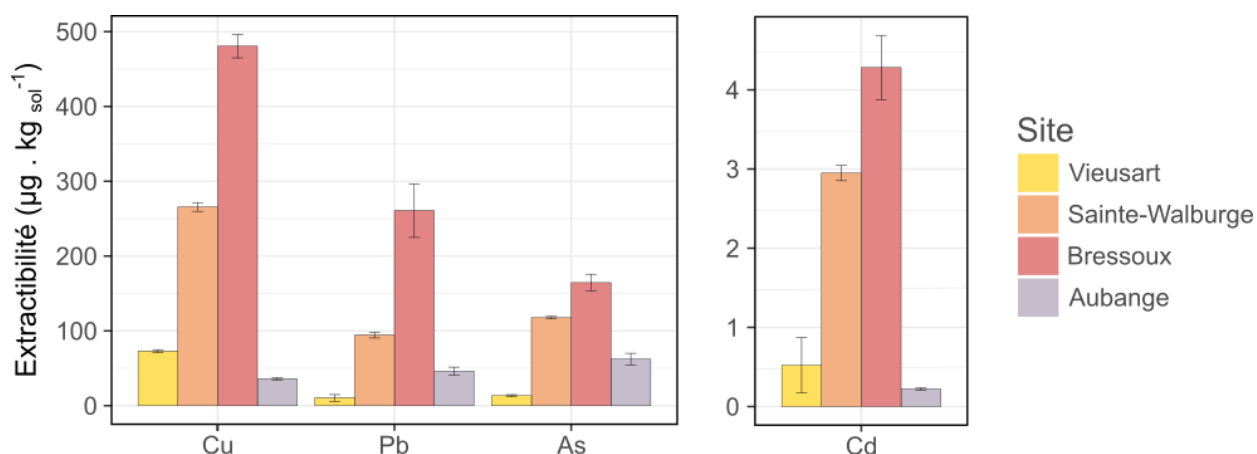


Figure 16 - Extractibilité de Cu, Pb, As et Cd pour les quatre sols étudiés

Pour les trois sols contaminés, l'élément le plus extractible est Cu tandis que Cd est l'élément le moins extractible. Les concentrations mobilisées en Pb et As sont intermédiaires à celles de Cu et Cd avec  $Pb > As$  pour Bressoux mais  $As > Pb$  pour Vieusart et Sainte-Walburge. D'autre part, le sol d'Aubange, affecté par des teneurs naturellement élevées, libère les éléments selon l'ordre décroissant suivant :  $As > Pb > Cu > Cd$ .

Nous observons qu'en suivant un gradient de contamination anthropique en éléments traces (i.e. Vieusart, Sainte-Walburge et Bressoux), l'extractibilité augmente : le sol de Vieusart, qui possède les plus faibles teneurs en éléments traces, libère en solution une moins grande quantité d'éléments que le sol de Sainte-Walburge (contamination intermédiaire), qui libère lui-même moins d'éléments que le sol de Bressoux (contamination élevée). Par exemple, on extrait respectivement 3,6 et 6,6 fois plus de Cu à Sainte-Walburge et à Bressoux qu'à Vieusart. Cependant, ces rapports ne sont pas conservés d'un élément à l'autre et c'est avec Pb que l'on observe les plus grands écarts entre sites, avec une concentration 25,1 fois plus grande à Bressoux qu'à Vieusart.

Les concentrations libérées à Aubange sont, quant à elles, inférieures à celles de Sainte-Walburge et parfois inférieures à celles de Vieusart : les concentrations en As et Pb sont en moyenne 4,5 fois plus grandes qu'à Vieusart tandis que les concentrations en Cu et Cd y sont en moyenne 2,2 fois moins grandes.

Ces variations d'extractibilité entre les éléments sont causées par des différences de teneurs totales entre les différents sites mais aussi à des différences de géochimie entre les éléments traces qui résultent en une mobilité plus importante pour certains éléments par rapport à d'autre. Par exemple, une extraction séquentielle BCR (série d'extractions permettant de déterminer la répartition des éléments au sein des fractions échangeable, réductible, oxydable et résiduelle) a révélé que le Cd est un élément assez mobile dans ces sols (5-28 % dans la fraction échangeable), au contraire de Pb qui l'est beaucoup moins (< 1 %) mais présente des teneurs totales plus élevées dans le sol (Figure 17 ; **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** ; Thami, 2021).

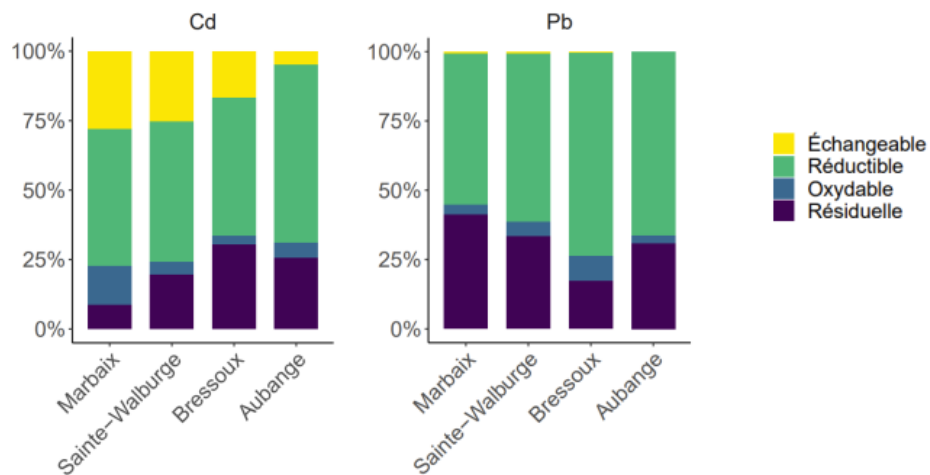


Figure 17 - Résultats de l'extraction séquentielle pour Cd et Pb dans les quatre sites d'étude (Marbaix correspond à Vieusart).

Le potentiel d'extractibilité, i.e. le rapport entre la quantité extractible d'un élément et sa teneur dans le sol a également été déterminé (Tableau 8 ; Thami, 2021). Nous remarquons que les potentiels d'extractibilités sont tous inférieurs à 1 % ce qui signifie que plus de 99 % des éléments présents dans le sol ne sont pas libérés lors de l'extraction à l'eau. Nous observons que les potentiels d'extractibilité pour Pb sont faibles pour tous les sols (0,06 % en moyenne). D'autre part, le sol d'Aubange présente également des potentiels d'extractibilité assez faibles ( $\leq 0,07$  % sauf pour Cu).

Tableau 8 - Extractibilités moyennes, teneurs totales moyennes et potentiel d'extractibilité de Cu, Pb, As et Cd pour les quatre sols étudiés.

Sol	Extractibilités moyennes ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )			
	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	72,9	10,4	13,4	0,521
Sainte-Walburge	266	94,3	118	2,95
Bressoux	481	261	164	4,28
Aubange	35,7	46,3	62,3	0,222
Sol	Teneurs moyennes en éléments traces ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )			
	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	11 900	20 300	7 630	271
Sainte-Walburge	71 800	141 000	14 800	1 850
Bressoux	248 000	587 000	33 500	6 520
Aubange	14 800	65 900	143 000	422
Sol	Potentiel d'extractibilité (%)			
	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	0,61	0,05	0,18	0,19
Sainte-Walburge	0,37	0,07	0,79	0,16
Bressoux	0,19	0,04	0,49	0,07
<b>Aubange</b>	<b>0,24</b>	<b>0,07</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>

## 5.2 Effet du tébuconazole

### 5.2.1 Effet du tébuconazole sur le sol non contaminé

L'effet du tébuconazole sur l'extractibilité des éléments traces a ensuite été déterminé pour le sol de Vieusart (non contaminé). Pour ce faire, les extractibilités associées aux modalités Tb<sub>10</sub>, TbF<sub>2</sub>, TbF<sub>10</sub> et TbF<sub>100</sub> ont été comparées entre elles (Figure 18).

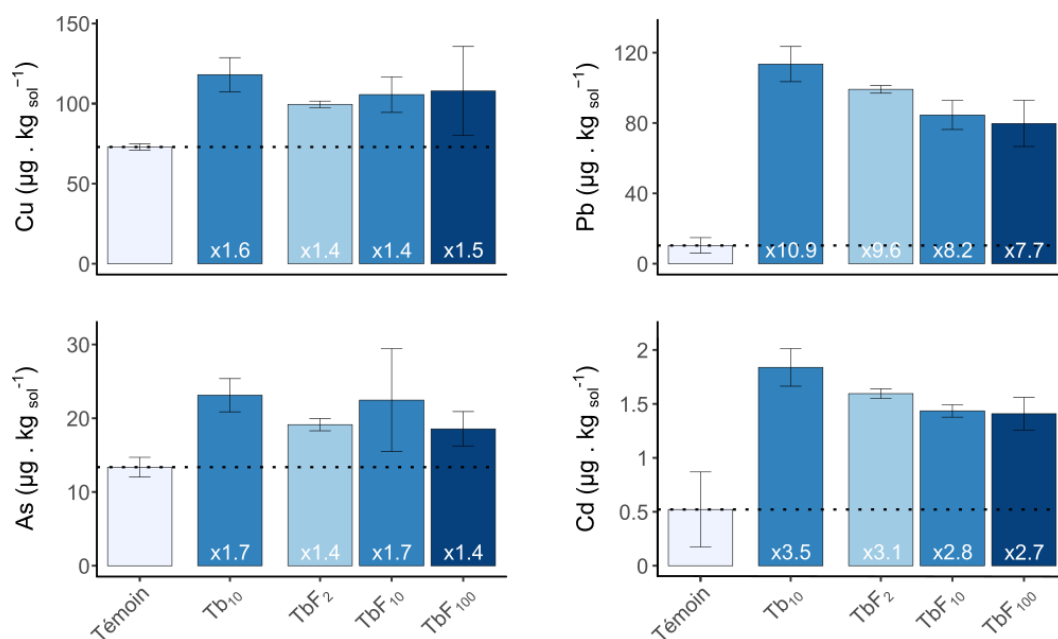


Figure 18 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Vieusart en fonction de la modalité avec la modalité Témoïn (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et TbF (tébuconazole formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution. Les coefficients indiqués sur les barres sont calculés par rapport aux témoins.

Sur le site non contaminé (Vieusart), le tébuconazole augmente de x1,4 à x10,9 l'extraction des éléments traces par rapport au témoin selon l'élément considéré et la concentration testée. L'élément le plus impacté par l'ensemble des modalités est Pb avec un effet maximum observé pour la modalité Tb<sub>10</sub>, qui mène à une mobilisation de près de 11 fois supérieure à celle du témoin (Tableau 9). Après Pb, Cd (x3 en moyenne) est le deuxième élément le plus mobilisé par le tébuconazole, suivi par As (x1,6) et Cu (x1,5), qui sont tous deux influencés dans des proportions similaires.

Tableau 9 - Effet relatif des différentes modalités par rapport au témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd (les effets positifs sont représentés en vert et les effets négatifs en rouge).

Effet relatif de la modalité par rapport au témoin					
Site	Modalité	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	Tb10	1,6	10,9	1,7	3,5
Vieusart	TbF2	1,4	9,6	1,4	3,1
Vieusart	TbF10	1,4	8,2	1,7	2,8
Vieusart	TbF100	1,5	7,7	1,4	2,7
Sainte-Walburge	Tb10	1,7	6,4	1,1	2,8
Sainte-Walburge	TbF2	1,5	4,7	1,0	2,1
Sainte-Walburge	TbF10	1,4	3,7	0,9	1,8
Bressoux	Tb10	1,5	4,1	1,2	1,9
Bressoux	TbF2	1,5	4,0	1,2	1,8
Bressoux	TbF10	1,4	3,1	1,1	1,6
Aubange	Tb10	1,7	2,8	0,5	3,0
Aubange	TbF2	1,5	2,8	0,5	2,8
Aubange	TbF10	1,4	2,4	0,5	2,6

De manière générale, nous observons que TbF<sub>10</sub> a moins d'influence que Tb<sub>10</sub> sur l'extraction, la formulation diminue donc l'effet du tébuconazole à Vieusart (Tableau 9). Cette diminution est comprise entre 2,9 et 25,5 %, respectivement pour As et Pb (Tableau 10). Si l'on ne considère que des éléments toxiques comme Pb et Cd, la formulation du Tebusip® réduit donc l'impact environnemental du tébuconazole ce qui est bénéfique puisque seuls des produits formulés sont appliqués sur les cultures. Cette diminution semble en revanche négligeable pour la modalité TbF<sub>10</sub> pour As du fait de la forte hétérogénéité dans les triplicats mesurés.

Tableau 10 - Effet relatif de la formulation, calculé comme étant le pourcentage de variation entre les mesures d'extractibilité des modalités Tb<sub>10</sub> et TbF<sub>10</sub>.

Effet relatif de la formulation par rapport à Tb <sub>10</sub> (%)				
Site	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	-10,6	-25,5	-2,9	-21,9
Sainte-Walburge	-20,7	-42,6	-18,4	-35,6
Bressoux	-7,9	-23,4	-7,9	-16,6
Aubange	-18,1	-11,7	-6,1	-11,3

Par ailleurs, l'influence de la concentration sur l'extractibilité semble dépendre de l'élément considéré (Tableau 11). A titre d'exemple, les valeurs obtenues pour Cu sont en moyenne

supérieures de 7,2 % pour TbF<sub>10</sub> et TbF<sub>100</sub> tandis qu'elles sont en moyenne inférieures de 10,9 et 17,2 % respectivement pour Cd et Pb. Ces diminutions sont relativement faibles en comparaison de l'augmentation de concentration en passant de TbF<sub>2</sub> à TbF<sub>10</sub> (x5) et TbF<sub>100</sub> (x50). D'autre part, l'écart moyen observé entre TbF<sub>10</sub> et TbF<sub>100</sub> (en omettant As) est de 2,9 %, ce qui indique que l'effet sur l'extractibilité est équivalent entre ces deux modalités. Une explication à cette faible différence consiste à dire que l'effet maximal du tébuconazole est déjà atteint à une concentration de 10 mg·L<sup>-1</sup> pour des raisons d'équilibres chimiques, il serait intéressant d'évaluer l'effet des solutions de tébuconazole formulé à des concentrations encore plus faibles que TbF<sub>2</sub>, telles que celles retrouvées dans l'environnement.

Tableau 11 – Effet relatif de la concentration pour le tébuconazole formulé, calculé comme étant le pourcentage de variation entre les mesures d'extractibilité des différentes modalités et de TbF<sub>2</sub>.

		Effet relatif de la concentration par rapport à TbF <sub>2</sub> (%)			
Site	Modalité	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	TbF <sub>100</sub>	8,3	-19,6	-3,0	-11,7
Vieusart	TbF <sub>10</sub>	6,1	-14,7	17,4	-10,0
Sainte-Walburge	TbF <sub>10</sub>	-7,0	-22,1	-8,6	-16,0
Bressoux	TbF <sub>10</sub>	-6,6	-21,1	-5,0	-14,1
Aubange	TbF <sub>10</sub>	-6,4	-13,7	-4,1	-5,6

Enfin, nous avons également comparé l'effet de TbF<sub>100</sub> (Tableau 9) avec celui d'une solution concentrée à 100 mg·L<sup>-1</sup> en glyphosate formulé pour le sol de Vieusart (100 mg·L<sup>-1</sup>; Bemelmans et al., 2023). Cette comparaison ne montre cependant pas de tendance claire et les différences sont à étudier au cas par cas en fonction de l'élément. Par exemple, le tébuconazole formulé à 100 mg·L<sup>-1</sup> augmente l'extraction par rapport à l'eau d'un facteur de 7,7 et 2,7 respectivement pour Pb et Cd, tandis que ces mêmes coefficients sont de 1,2 et 1,7 avec le glyphosate formulé à 100 mg·L<sup>-1</sup>. Pour Cu et As, au contraire, l'effet du tébuconazole formulé est plus faible que celui du glyphosate formulé : l'extraction par rapport à l'eau est augmentée d'un coefficient de 1,5 et 1,4 pour Cu et As respectivement, alors qu'il est de 2,3 et 3,3 pour le glyphosate formulé. Il n'est donc pas possible de comparer directement l'impact environnemental de ces deux pesticides, mais il serait intéressant de considérer l'ensemble des éléments traces toxiques pour avoir une estimation de celui-ci.

## 5.2.2 Effet du tébuconazole sur les sols contaminés

Les résultats pour les sols des sites contaminés de Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange ont ensuite été traités de la même manière que pour les sols du site non contaminé de Vieusart (Figure 19).

Comme pour le site non contaminé, la modalité TbF<sub>10</sub> mène à une libération moins importante d'éléments que la modalité Tb<sub>10</sub> (Tableau 10). La plus grande diminution, de nouveau observée pour Pb, est de 42,6 % par rapport à Tb<sub>10</sub>, soit près de la moitié de l'extractibilité obtenue avec Tb<sub>10</sub> pour cet élément. D'autre part, ces diminutions sont les plus faibles à Sainte-Walburge pour les quatre éléments étudiés mais il n'est cependant pas possible de donner une tendance

claire entre les sites. Si l'on considère l'ensemble des cas contaminés, l'effet de diminution de l'extractibilité engendré par la formulation est compris entre 4,1 et 42,6 %, l'effet varie donc grandement selon le site et l'élément considéré.

L'augmentation de la concentration (de  $TbF_2$  à  $TbF_{10}$ ) sur les sites contaminés résulte en des valeurs d'extractibilité en éléments plus faibles pour l'ensemble des éléments, la tendance est donc similaire à celle du site non contaminé, sauf pour Cu qui est d'avantage libéré sur le site non contaminé à des concentrations plus élevées en tébuconazole formulé (Tableau 11). Les diminutions pour les sites de Sainte-Walburge et de Bressoux sont pratiquement identiques (en moyenne 1,8 % de différence) et sont plus importantes que pour les sites de Vieusart et Aubange, qui affichent des diminutions similaires lorsque la concentration en tébuconazole formulé augmente (en moyenne 1,9 % de différence en omettant As). L'ampleur de la diminution semble également dépendre de l'élément selon l'ordre :  $Pb > Cd > Cu$  et As. Pour l'ensemble des sols contaminés, l'effet relatif de la concentration diminue les quantités d'éléments mobilisées de 4,1 à 22,1 %.

Si l'on considère l'ensemble des sols et des modalités, une tendance générale semble également se dégager (Tableau 9) : les extractibilités peuvent être classées selon l'ordre  $Pb > Cd > Cu > As$ , les deux seules exceptions étant Vieusart, avec des valeurs assez proches entre Cu et As (écart moyen de 0,1 entre les rapports) et Aubange, avec des valeurs assez proches entre Pb et Cd (écart moyen de 0,2 entre les rapports). D'autre part, l'extractibilité diminue globalement avec le niveau de contamination. En particulier, l'effet calculé à Sainte-Walburge et Bressoux est inférieur à 1,2, ce qui est interprété comme une absence d'effet dans ce cas. Un cas particulier est celui de la fixation de As à Aubange pour les trois modalités étudiées, la concentration en solution est alors divisée par deux.

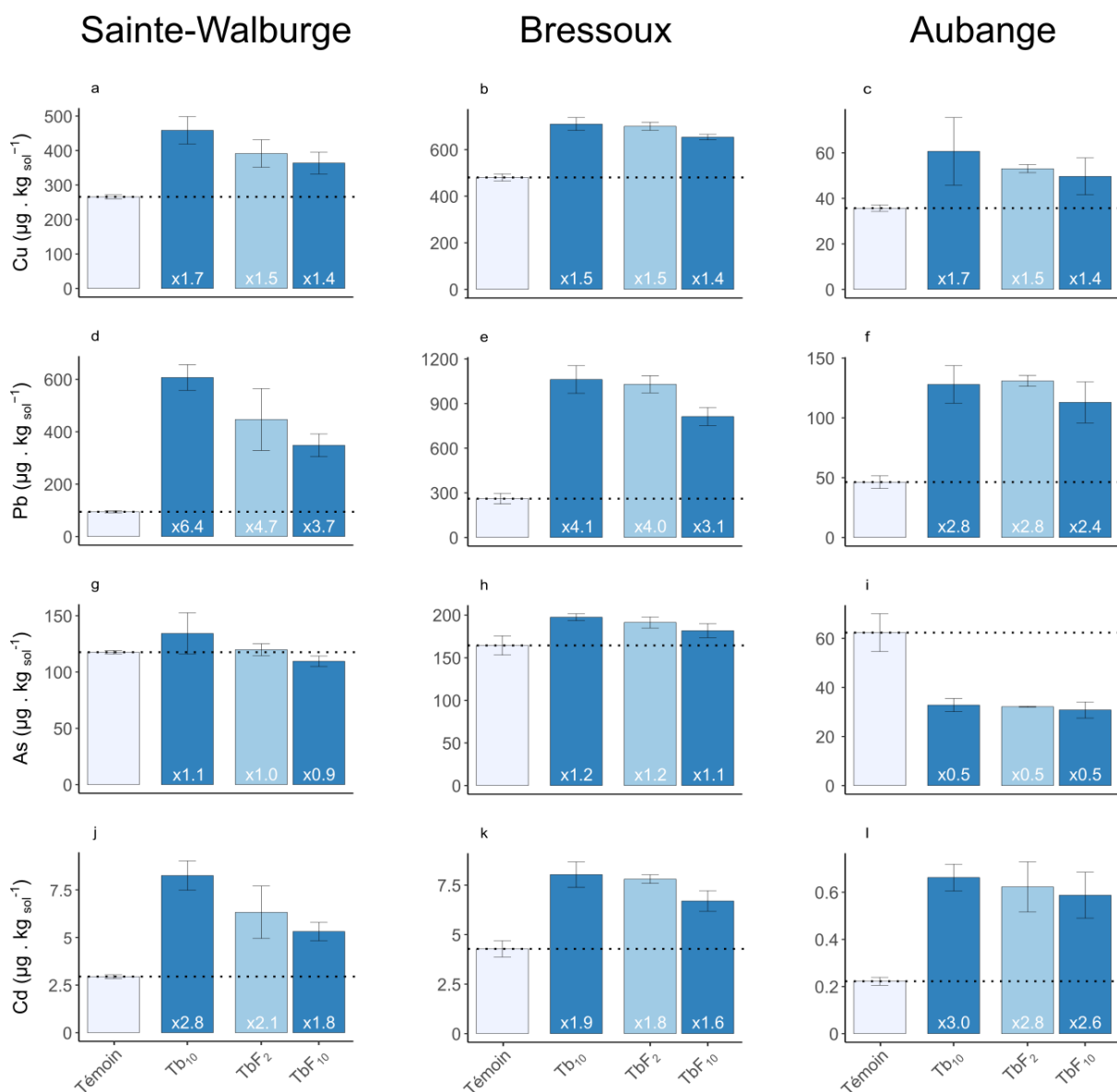


Figure 19 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange en fonction de la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et TbF (tébuconazole formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution.

Cette évolution générale de l'effet présente une tendance explicable : au plus le sol est contaminé, au plus il a tendance à relarguer naturellement des éléments dans la solution de sol, l'effet relatif du tébuconazole par rapport au témoin diminue donc pour les sols contaminés. Cette diminution de l'effet relatif sur l'extraction en fonction du degré de contamination avait déjà été observée pour le glyphosate sur ces quatre sols (Bemelmans et al., 2023).

Cependant, l'impact environnemental augmente malgré tout avec le degré de contamination car les teneurs libérées restent plus importantes même si l'effet relatif a tendance à diminuer (Tableau 12). Par exemple, le Tb<sub>10</sub> libère Pb à des concentrations de 103, 513 et 800 µg<sup>-1</sup> à Vieuxart, Sainte-Walburge et Bressoux respectivement, tandis que les effets relatifs par rapport

à l'eau diminuent dans l'ordre x10,9, x6,4 et x4,1. Le plomb est l'élément qui est le plus libéré, suivi par Cu, As et Cd, à l'exception de As qui est adsorbé sur le sol à Aubange.

Tableau 12 – Différences de concentration entre les modalités et le témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd.

Site	Modalité	Différence de concentration par rapport au témoin ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )			
		Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	Tb <sub>10</sub>	45,2	103	9,8	1,3
Vieusart	TbF <sub>2</sub>	26,7	88,8	5,8	1,1
Vieusart	TbF <sub>10</sub>	32,7	74,2	9,1	0,9
Vieusart	TbF <sub>100</sub>	34,9	69,4	5,2	0,9
Sainte-Walburge	Tb <sub>10</sub>	193	513	16,6	5,3
Sainte-Walburge	TbF <sub>2</sub>	126	353	2,2	3,4
Sainte-Walburge	TbF <sub>10</sub>	98,2	254	-8,1	2,4
Bressoux	Tb <sub>10</sub>	229	801	33,1	3,8
Bressoux	TbF <sub>2</sub>	220	769	27,1	3,5
Bressoux	TbF <sub>10</sub>	173	552	17,5	2,4
Aubange	Tb <sub>10</sub>	25,0	81,7	-29,5	0,4
Aubange	TbF <sub>2</sub>	17,4	84,6	-30,2	0,4
Aubange	TbF <sub>10</sub>	14,0	66,7	-31,5	0,4

### 5.2.3 Interprétation des résultats et mécanismes

Ces augmentations d'extractibilité peuvent s'expliquer par la formation de complexes entre le tébuconazole et les éléments traces adsorbés sur les sols, augmentant ainsi leur transfert vers la solution de sol. Il est à noter que les effets les plus prononcés ne sont pas observés pour Cu qui est l'élément le plus documenté pour la formation de complexes avec des composés organiques, dont le tébuconazole (Evans et al., 2007; P.-Z. Zhang & Wu, 2005). En effet, Pb est davantage libéré dans la solution du sol que Cu, or cet élément a des impacts plus importants pour l'environnement et la santé humaine. Ceci suggère que l'effet global du tébuconazole est actuellement sous-estimé si l'on ne prend pas en considération l'ensemble des éléments potentiellement toxique.

D'autre part, le fait que As soit l'élément dont l'effet relatif sur l'extractibilité est le moins important pourrait être expliqué par la forme d'oxyanion en solution de cet élément, ce qui pourrait donc limiter la formation de complexes avec le tébuconazole. En effet, la charge négative de l'oxyanion ne permet pas les mêmes interactions qu'un cation sur cette molécule organique. Une autre possibilité pourrait être la formation de complexes entre le tébuconazole et As qui seraient adsorbés sur le sol. Enfin, l'adsorption de As à Aubange est probablement causée par la présence d'oxyhydroxydes de Fe dans ce sol qui présentent des charges variables positives à leur surface.

Le pH des solutions après ajout de tébuconazole a également été mesuré afin de vérifier si l'acidification de la solution n'était pas responsable de la mise en solution d'éléments traces (Tableau 13). Une acidification a bien été observée avec des valeurs maximales de delta pH à Sainte-Walburge présentant de ce fait un système tampon moindre. Cependant, les mesures

obtenues entre les échantillons d'une même série présentent trop de variation et il n'est donc pas possible de définir une tendance claire. Cette acidification pourrait être responsable de l'augmentation des teneurs en éléments traces dans la solution de sol, soit en libérant les cations fixés sur la CEC, soit en acidifiant suffisamment la solution en conditions réductrices (sol saturé en eau) que pour libérer une partie des éléments présents au sein de la fraction réductible via altération des oxyhydroxydes, ce qui serait cohérent avec la libération de Pb et de Cd (les deux éléments possédant les plus grands effets relatifs par rapport au témoin) qui sont fortement présents dans cette fraction avec des proportions respectives comprises entre 54-73 % et 49-64 % (Figure 17 ; Thami, 2021). Enfin, ces diminutions de pH pourraient également être responsables de la plus grande adsorption de As (sous forme d'oxyanions) à Aubange en augmentant le nombre de charges positives à la surface des oxyhydroxydes.

Tableau 13 - pH des solutions en fonction du sol et de la modalité. Le delta pH est calculé par rapport au pH du témoin

Site	Modalité	pH	delta pH
Vieusart	Témoin	6,50	–
Vieusart	Tb <sub>10</sub>	6,27	-0,23
Vieusart	TbF <sub>2</sub>	6,09	-0,41
Vieusart	TbF <sub>10</sub>	6,39	-0,11
Vieusart	TbF <sub>100</sub>	5,88	-0,62
Sainte-Wal.	Témoin	7,80	–
Sainte-Wal.	Tb <sub>10</sub>	6,50	-1,30
Sainte-Wal.	TbF <sub>2</sub>	6,37	-1,43
Sainte-Wal.	TbF <sub>10</sub>	6,31	-1,49
Bressoux	Témoin	7,00	–
Bressoux	Tb <sub>10</sub>	6,34	-0,66
Bressoux	TbF <sub>2</sub>	6,45	-0,55
Bressoux	TbF <sub>10</sub>	6,26	-0,74
Aubange	Témoin	7,3	–
Aubange	Tb <sub>10</sub>	6,36	-0,94
Aubange	TbF <sub>2</sub>	6,42	-0,88
Aubange	TbF <sub>10</sub>	6,54	-0,76

### 5.3 Influence de la compétition entre pesticides

#### 5.3.1 Compétition entre le tébuconazole et le glyphosate sur le sol non contaminé

L'effet du tébuconazole en mélange avec du glyphosate a ensuite été évalué sur le sol non contaminé (Figure 20). Pour ce faire, des effets « théoriques » correspondant aux effets additifs stricts (flèches noires sur la figure) ont été déterminés. Ces dernières représentent la différence de concentration que l'on observerait par rapport à une extraction à l'eau (témoin) si la libération et/ou l'adsorption d'éléments causée par le glyphosate et le tébuconazole seuls s'additionnaient une fois en mélange. Par exemple, les surplus (par rapport aux quantités libérées par l'eau) de Cd libérés à Vieusart sous l'effet de Tb<sub>10</sub> et de Gly<sub>100</sub> sont respectivement

de 1,3 et 0,2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ce qui donne un effet théorique de 1,5  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (flèche noire) à ajouter aux 0,521  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  extraits par l'eau (ligne horizontale en pointillés) pour un total de 2,021  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

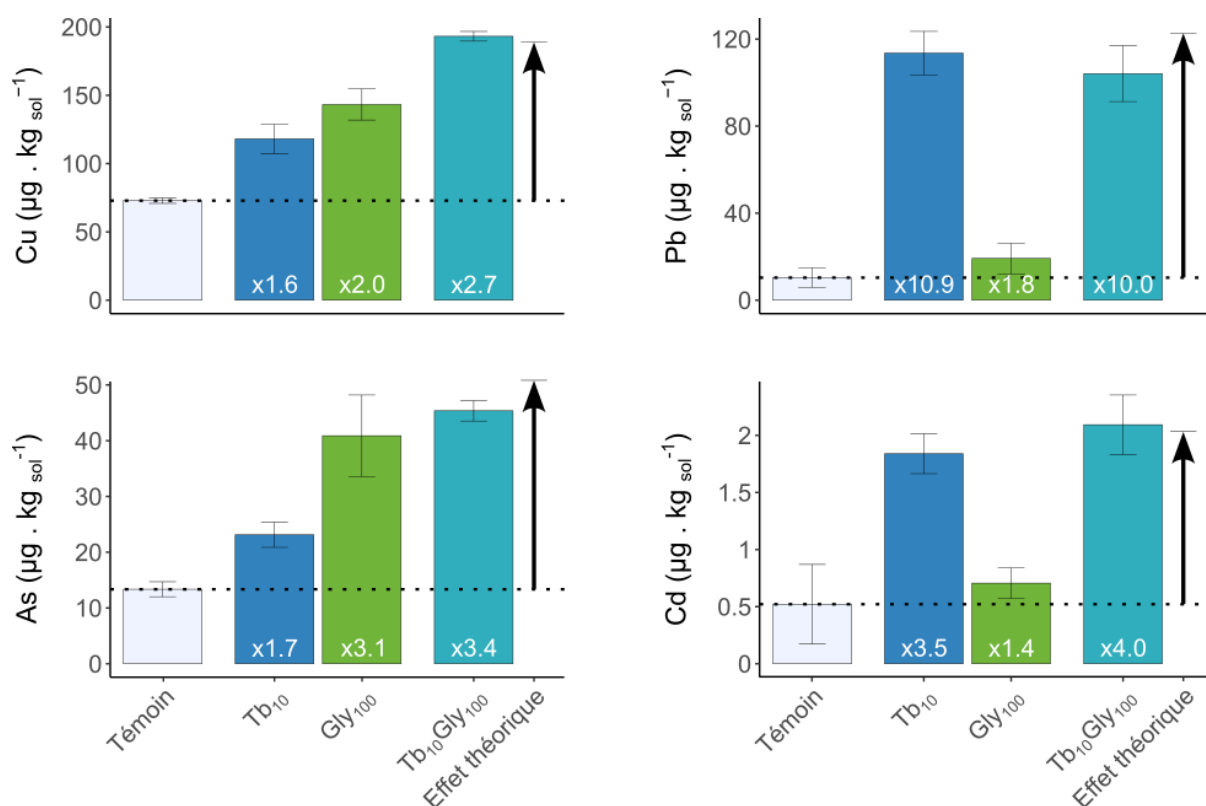


Figure 20 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Vieusart en fonction de la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et Gly (glyphosate non formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution.

Pour le site non contaminé, la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> augmente de 2,7 à 10 fois l'extraction des éléments traces par rapport au témoin en fonction de l'élément considéré (Tableau 14). L'élément le plus influencé par cette modalité est Pb, avec une extractibilité 10 fois supérieure à celle du témoin. Ensuite, Cd (x4) est le deuxième élément le plus mobilisé, suivi par As (x3,4) et Cu (x2,7). D'autre part, l'écart moyen entre les rapports calculés pour la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> et ceux calculés l'effet théorique est de 0,6.

Tableau 14 - Effet relatif des différentes modalités par rapport au témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd (les effets positifs sont représentés en vert et les effets négatifs en rouge).

Effet relatif de la modalité par rapport au témoin					
Site	Modalité	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub>	2,7	10,0	3,4	4,0
Vieusart	Effet théorique	2,6	11,8	3,8	3,9
Sainte-Walburge	Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub>	5,3	5,0	1,7	3,1
Sainte-Walburge	Effet théorique	5,0	6,3	1,6	3,3
Bressoux	Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub>	10,9	4,1	1,5	2,3
Bressoux	Effet théorique	8,8	4,0	1,6	2,2
Aubange	Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub>	1,6	2,5	0,9	2,9
Aubange	Effet théorique	1,8	2,6	0,7	2,9

L'effet de la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> sur le sol non contaminé est, par rapport à l'effet théorique, soit équivalent (augmentation de 3 % en moyenne) pour Cu et Cd, soit légèrement inférieur (diminution de 12,7 % en moyenne) pour Pb et As (Tableau 15). Les effets de ces deux pesticides semblent donc être globalement additifs sur le sol non contaminé, bien que l'on sous-estime légèrement les concentrations pour Pb et As. Cette observation est donc importante d'un point de vue environnemental puisque le mélange de ces deux pesticides pourrait potentiellement mener à de très grandes libérations d'éléments traces toxiques vers la solution de sol. L'effet cumulé des pesticides doit donc être considéré dans une préoccupation environnementale.

Tableau 15 - Pourcentage de variation entre les mesures d'extractibilité de la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> et les extractibilités calculées pour l'effet théorique

Site	Variation entre Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub> et l'effet théorique (%)			
	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	2,5	-14,9	-10,4	3,5
Sainte-Walburge	7,2	-20,8	5,8	-3,7
Bressoux	23,7	0,5	-2,0	6,7
Aubange	-15,4	-3,6	33,7	0,6

### 5.3.2 Compétition entre le tébuconazole et le glyphosate sur les sols contaminés

Pour les sols contaminés, la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> augmente l'extractibilité des éléments d'un facteur compris entre 1,5 et 10,9 si l'on omet le cas particulier de As à Aubange, pour lequel aucun effet n'est observé (selon la marge de sécurité fixée par un coefficient de 1,2 ; Figure 21 ; Tableau 14). Cet intervalle de valeur est donc assez proche de celui observé pour le site non contaminé, compris entre 2,6 et 11,8. De même, la moyenne des écarts entre les effets relatifs de la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> et de l'effet théorique par rapport à l'eau s'élève à 0,4, ce qui est très faible et signifie de nouveau que les valeurs théoriques sont globalement en accord avec les extractibilités réelles. Enfin, le fait que As ne montre pas d'effet net à Aubange peut potentiellement résulter d'une combinaison d'effet antagoniste (par exemple, effet positif par l'une des deux molécules et effet négatif par l'autre). Dans cette configuration, l'effet théorique calculé prédit une diminution plus importante (x0,7) que l'effet réellement mesurée (x0,9).

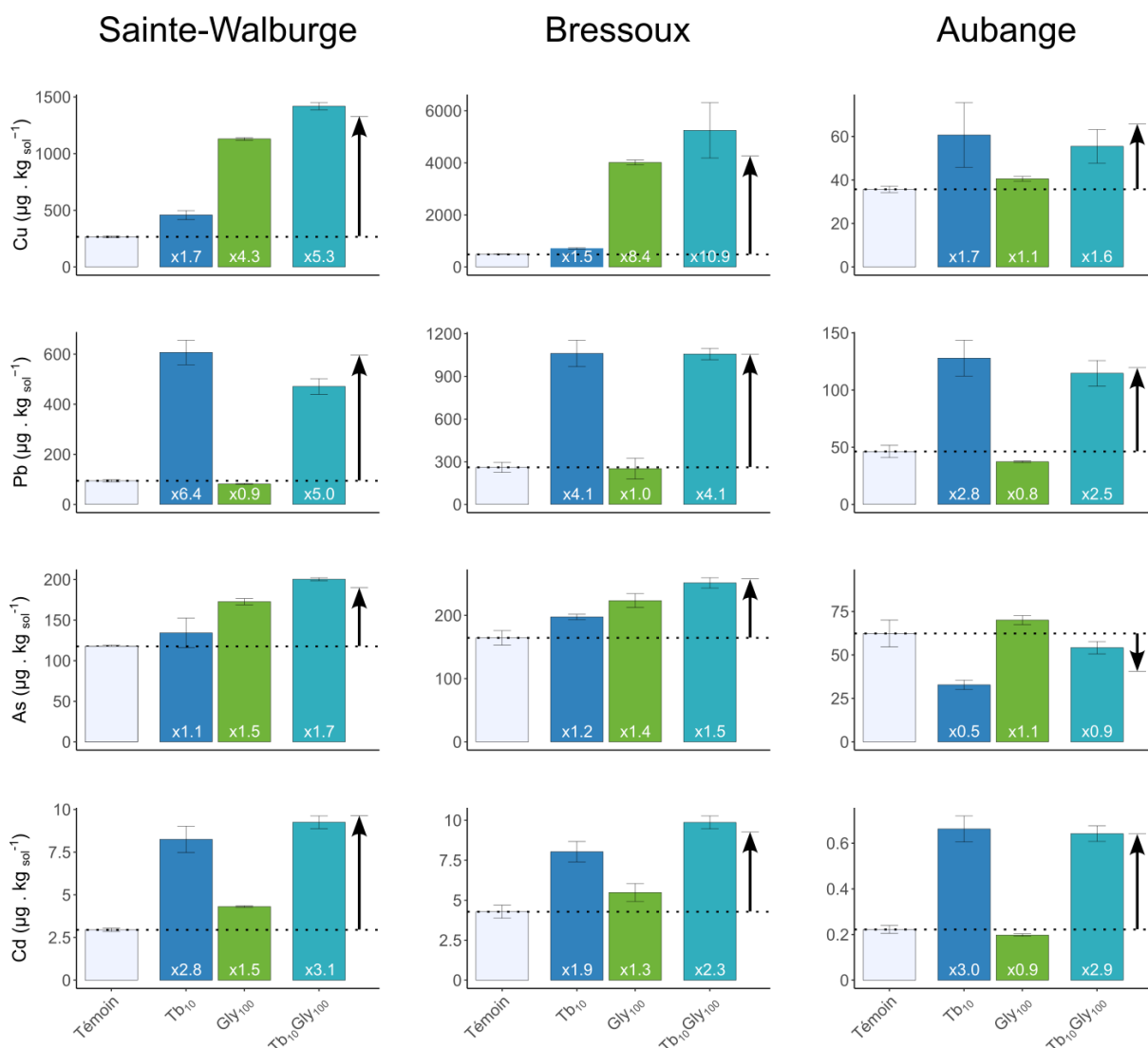


Figure 21 - Extractibilités de Cu, Pb, As et Cd à Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange en fonction de la modalité Témoin (eau), Tb (tébuconazole non formulé) et Gly (glyphosate non formulé). Le nombre indiqué en indice pour chaque modalité correspond à la concentration du composé en solution.

Les variations entre les mesures d'extractibilité de Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> et les extractibilités calculées sur base de l'effet théorique varient en fortement en fonction de l'élément considéré avec une augmentation maximale de 33,7 % pour As à Aubange et une diminution maximale de 20,8 % pour Pb à Sainte-Walburge (Tableau 15). Cependant, seuls quatre cas particuliers (Cu à Bressoux et Aubange, Pb à Sainte-Walburge et As à Aubange) semblent être affectés par de grandes variations, tandis que les autres valent en moyenne 3,8 %. Après vérification, la valeur élevée pour Cu à Bressoux est en fait liée à la présence d'une valeur aberrante dans le jeu de donnée. En omettant cette valeur, la variation mesurée est bien plus faible (9,3 %). En revanche, le cas particulier de As à Aubange, qui présente une diminution moins importante que ne le prédit l'effet théorique, est détaillé dans la section suivante. En dehors de quelques cas particuliers, l'effet théorique calculé donne donc une fois de plus une estimation assez proche de l'extractibilité réelle obtenue pour Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> sur l'ensemble des sols contaminés.

Si l'on s'intéresse à l'ensemble des sols, l'extractibilité des éléments diminue à nouveau selon le degré de contamination, sauf pour Cu : l'extractibilité de ce dernier est fortement influencé

par le glyphosate, avec un effet qui augmente en suivant le degré de contamination (Bemelmans et al., 2023).

En termes d'impact environnemental, une tendance peut être proposée pour le stock d'éléments traces mobilisés pour les sites contaminés (Tableau 16): Cu > Pb > As > Cd, avec des quantités libérées qui augmentent avec le gradient de contamination (quantités plus faibles pour Aubange pour les quatre éléments étudiés).

Tableau 16 - Différences de concentrations entre la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> et le témoin sur l'extraction de Cu, Pb, As et Cd

Site	Différence de concentration entre Tb <sub>10</sub> Gly <sub>100</sub> et le témoin (µg·kg <sup>-1</sup> )			
	Cu	Pb	As	Cd
Vieusart	120,3	93,7	32,0	1,6
Sainte-Walburge	1152,5	376,5	82,8	6,3
Bressoux	4768,0	796,8	86,9	5,6
Aubange	19,8	68,4	-8,1	0,4

### 5.3.3 Interprétation des résultats et mécanismes

Dans les cas d'effet additif (extractibilité avec Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> similaires à l'effet théorique : les deux pesticides exercent leur effet simultanément sur l'extraction des éléments traces), il est probable que la quantité d'éléments disponibles est suffisante que pour permettre aux deux pesticides d'atteindre leur état d'équilibre chimique (pas d'effet limitant). Au contraire, pour les cas où les mesures d'extractibilités obtenues avec Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> sont inférieures à celles de l'effet théorique, l'explication principale est que les deux pesticides mobilisent le même stock d'éléments traces. Dans ce cas, la quantité d'éléments disponibles peut être insuffisante pour la complexation avec les deux pesticides : ils entrent donc en compétition pour une partie du pool d'éléments traces en raison d'un manque d'autres éléments facilement extractibles à la surface du sol.

Enfin, le cas particulier de As à Aubange, où l'extractibilité de Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> est supérieure à l'extractibilité théorique, peut également résulter d'une compétition entre les deux pesticides pour le même stock d'éléments traces : lorsque le tébuconazole forme des complexes avec les éléments traces, ceux-ci ne sont plus aussi facilement disponibles pour le glyphosate. L'effet fixateur du glyphosate est donc réduit et ce dernier ne peut plus fixer autant d'éléments pour la modalité Tb<sub>10</sub>Gly<sub>100</sub> que pour la modalité Gly<sub>100</sub>, dans laquelle ce dernier n'est pas en compétition.

## 5.4 Influence de la MOD

### 5.4.1 Apport d'éléments traces provenant de la solution de MOD

Le deuxième objectif étant de déterminer l'influence d'une solution de MOD sur l'extraction des éléments traces depuis le sol vers la solution, il est tout d'abord nécessaire d'analyser les éléments traces libérés par cette MOD (Figure 22). Cette concentration a ensuite permis de quantifier l'apport en éléments traces issus de la solution de MOD dans chaque tube. Après analyse, nous observons que le cuivre ( $1,9 \mu\text{g}\cdot\text{tube}^{-1}$ ) est l'élément le plus concentré dans la solution de MOD, suivi respectivement par As ( $0,14 \mu\text{g}\cdot\text{tube}^{-1}$ ), Pb ( $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{tube}^{-1}$ ) et Cd ( $0,0043 \mu\text{g}\cdot\text{tube}^{-1}$ ).

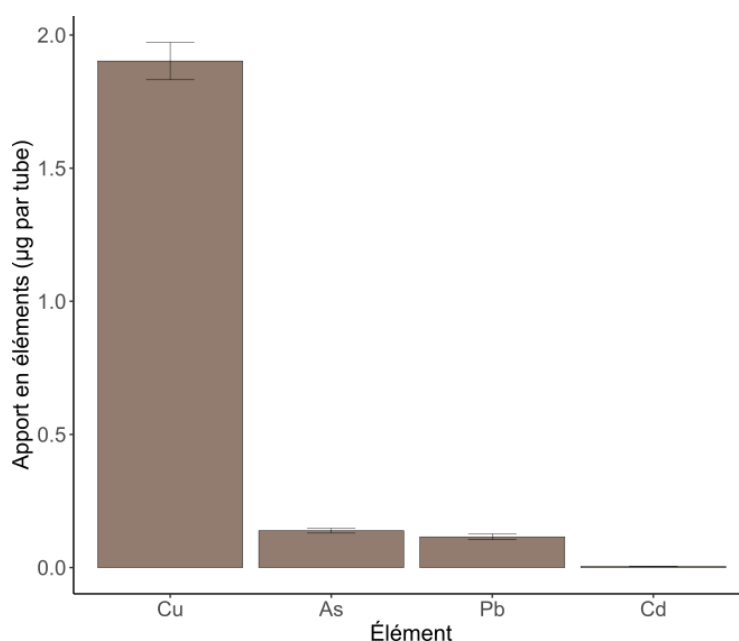


Figure 22 - Apports par tube en Cu, As, Pb et Cd issus de la solution de MOD.

Au plus le sol est contaminé, au plus la proportion d'éléments apportés par la solution de MOD diminue par rapport aux éléments relargués par le sol dans de l'eau (Figure 23) : pour Vieusart, la proportion d'éléments issus de la solution de MOD (70,7 % en moyenne) est supérieure à celle des éléments issus du sol, tandis que c'est l'inverse pour Sainte-Walburge (30,1 %), à l'exception de Cu, et Bressoux (20,9 %). Pour Aubange, la majorité de Cu et Cd (85,5 %) est issu de la solution de MOD, alors que c'est le contraire pour Pb et As (32 %).

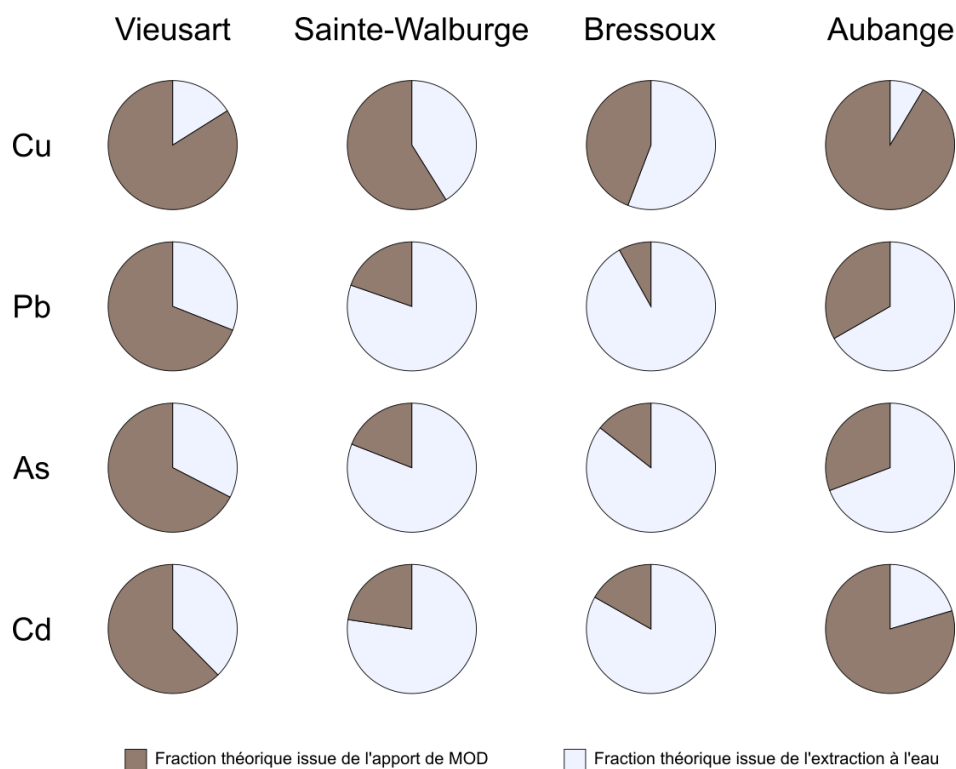


Figure 23 - Proportions relatives des apports en éléments traces (sol et MOD) au sein des tubes pour Cu, Pb, As et Cd

#### 5.4.2 Interaction entre le sol et la MOD

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout de MOD sur l'équilibre des éléments traces en solution, les concentrations en éléments mesurées (après mélange entre le sol et la solution de MOD) ont été comparées avec la concentration théorique, définie comme la concentration que l'on aurait obtenue si le stock d'éléments issus de la solution de MOD s'additionnait simplement au stock d'éléments relargués par le sol via extraction à l'eau (Figure 24). Pour l'effet théorique, la concentration en  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  représente donc la masse d'éléments apportée depuis la solution de MOD par masse de sol présente dans le tube. Par exemple, l'apport en Pb issu de l'ajout de la solution MOD (flèche noire) est de  $23,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  à Vieusart, auxquels il faut ajouter  $10,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  extractibles à l'eau (témoin).

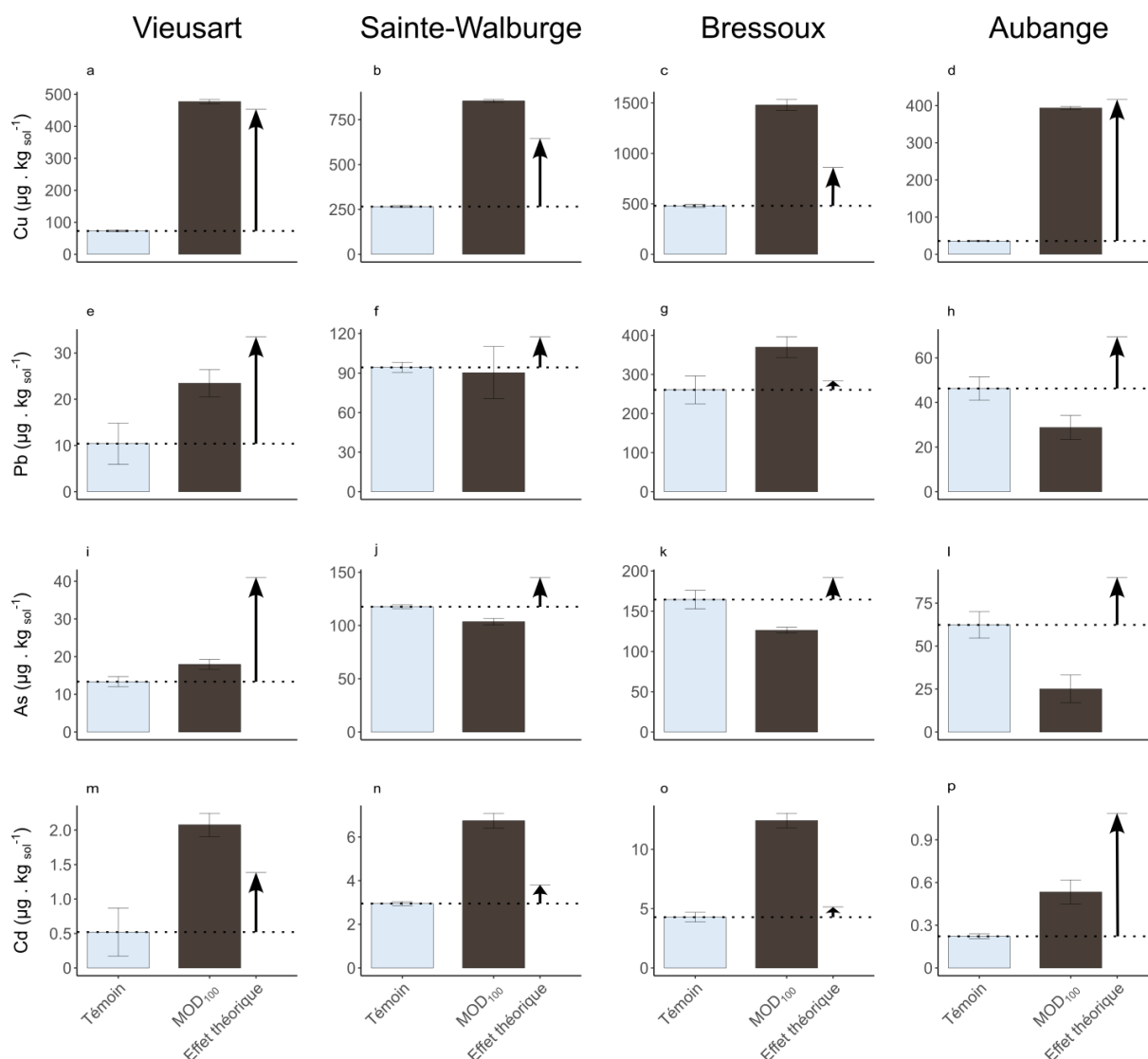


Figure 24 - Concentrations mesurées en Cu, Pb, As et Cd à Vieuxart, Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange en fonction de la modalité Témoin (eau) et MOD (matière organique dissoute). Le nombre indiqué en indice pour MOD correspond à la concentration en COD (carbone organique dissous) de la solution.

Il existe globalement quatre situations possibles. La première consiste en une égalité entre la valeur théorique et la valeur mesurée pour l'extraction d'éléments traces après mélange avec la solution de MOD. Seul Cu est concerné pour les sites de Vieuxart et Aubange, avec un écart moyen par rapport à la valeur théorique pour ces deux cas de 5,4 %. Cela signifie dans ce cas que la MOD n'a pas d'influence sur l'extraction. Soit le stock d'éléments que cette dernière s'ajoute simplement à l'extractibilité du témoin sans interaction, soit l'ajout de solution de MOD présente un effet d'extraction égal à son effet fixateur et l'on observe donc aucune différence avec le premier cas.

Un deuxième cas observé est lorsque la valeur théorique est inférieure à la valeur mesurée. Ce cas de figure concerne six combinaisons (sol-élément), soit un quart des combinaisons étudiées (exemple de Cu à Sainte-Walburge ; Figure 25). Les augmentations de concentrations observées sont comprises entre 30 % (Pb à Bressoux) et 142 % (Cd à Bressoux). Plus

précisément, le cas de Cd à Bressoux mène à la libération supplémentaire d'une quantité de Cd égale à 8,4 fois son apport *via* la solution de MOD. Pour Cu et Cd, l'effet de la MOD sur la libération d'éléments traces augmente également en suivant le gradient de concentration de Vieusart à Bressoux. Leur libération sous l'effet de la MOD est donc plus influencée sur sol pollué que sur sol non pollué. L'ensemble des composés présents dans la solution de MOD étant sous phase aqueuse, l'intégralité du contenu en éléments traces de cette solution a été mesurée lors de l'analyse à l'ICP-MS et ce surplus en éléments traces ne peut donc provenir que du sol. L'ajout de solution de MOD sur le sol dans ce cas favorise donc le relargage d'éléments du sol vers la solution, soit en raison de compétition pour les sites de fixation avec d'autres éléments présents dans la solution de MOD, soit parce que des phénomènes de complexation avec la MOD entraîne leur mise en solution depuis le sol.

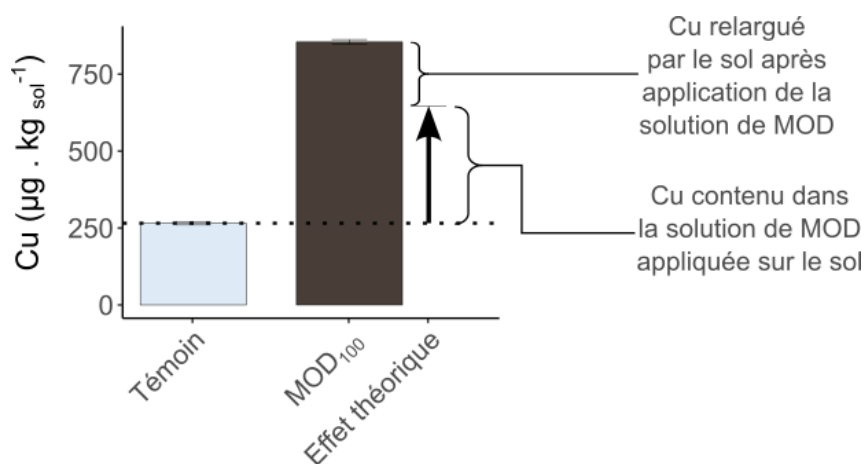


Figure 25 - Augmentation de l'extractibilité de Cu à Sainte-Walburge sous l'effet de la MOD

Enfin, on observe deux cas spécifiques pour lesquels la valeur théorique est supérieure à la valeur mesurée. Cela signifie que l'ajout de la solution de MOD favorise la fixation d'éléments dans ces cas. Le troisième cas consiste en une quantité fixée sur le sol inférieure à l'apport d'éléments issus de la solution MOD. Trois combinaisons sont concernées, avec une diminution par rapport à l'effet théorique qui est en moyenne de 45,7 % (exemple de Pb à Vieusart (Figure 26)). Cela signifie qu'une partie des éléments apportés via la solution de MOD sont fixés tandis que le reste ne quitte pas la solution ou est échangé avec les éléments du sol dans des quantités équivalentes. On observe alors une augmentation nette par rapport à une extraction à l'eau mais inférieure à la valeur théorique (avec apport d'éléments issus du pool de la solution de MOD).

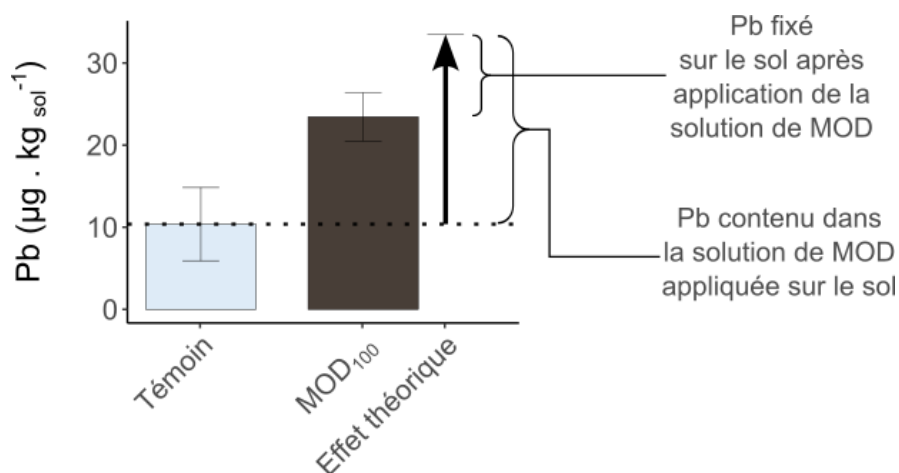


Figure 26 – Fixation d’une partie du Pb apporté par la solution de MOD sur le sol de Vieusart

Enfin, le quatrième cas consiste en une quantité fixée sur le sol supérieure à l’apport d’éléments issus de la solution de MOD. Au total, cinq combinaisons sont concernées, avec des diminutions de concentration comprises entre 23,1 % (Pb à Sainte-Walburge) et 72,3 % (As à Aubange ; Figure 27). On fixe donc sur le sol l’ensemble des éléments apportés au sein de la solution de MOD ainsi qu’une partie des éléments normalement libérés avec une extraction à l’eau.

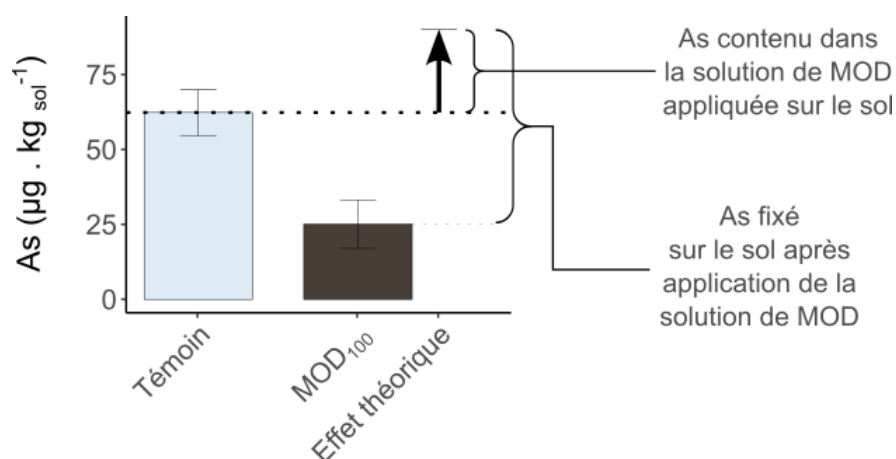
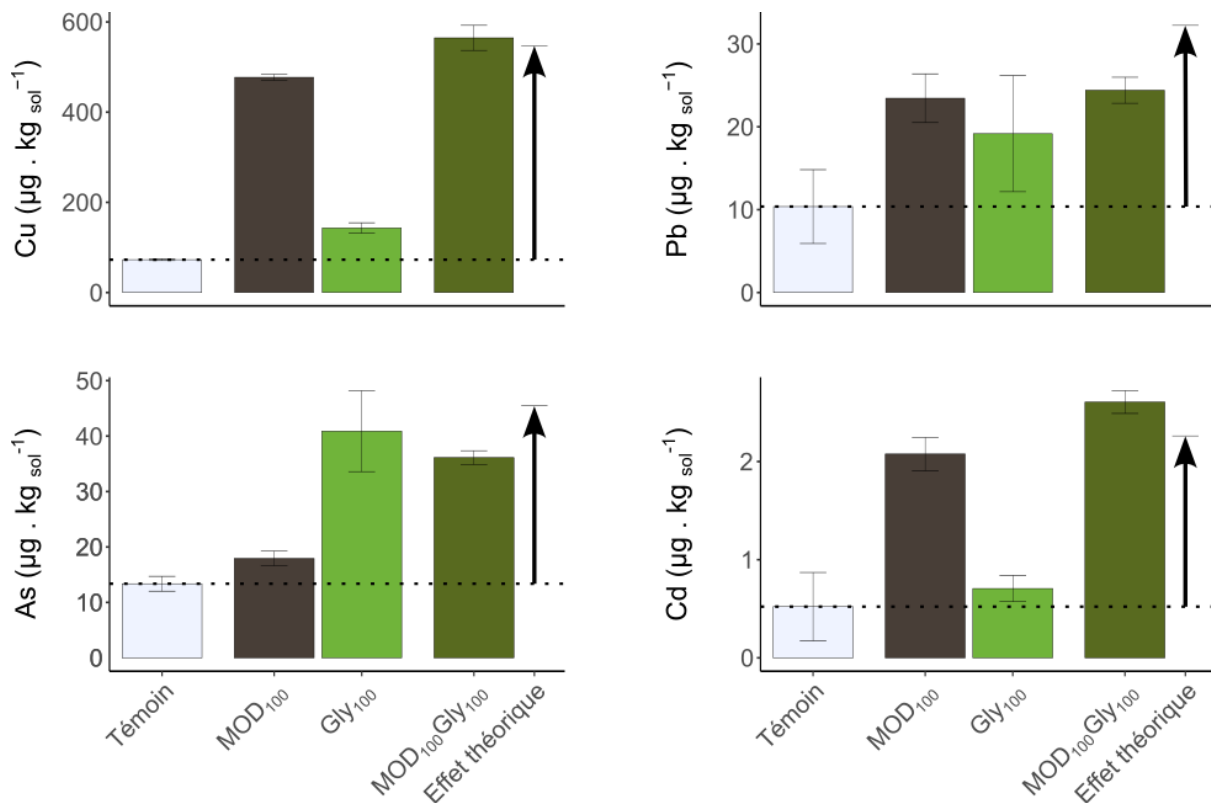


Figure 27 - Fixation de l’ensemble du As apporté par la solution de MOD ainsi que d’une partie des éléments relargués par le témoin sur le sol d’Aubange

Il est à noter que : (1) l’effet de la MOD pour As est fixateur sur les quatre sols ; et (2) l’effet de la MOD à Aubange n’augmente la libération d’aucun élément. De manière générale, le delta de concentration en MOD avant et après mélange avec le sol est assez faible, il ne permet donc pas de tirer de conclusion vis-à-vis de la fixation de la MOD sur le sol, à l’exception de As, où la diminution de concentration en MOD avant et après mélange est de  $240,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}_{\text{sol}}^{-1}$ , ce qui représente environ 15 % de la MOD ajoutée dans le tube. Cette diminution est en accord avec les fixations d’éléments traces observées à Aubange.

### 5.4.3 Compétition entre la MOD et le glyphosate

Pour le site non contaminé, des tendances contrastées de l'effet de MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> sont observées pour les différents éléments traces. Pour Cu, nous constatons que la valeur observée est égale à la valeur théorique. A l'inverse, les concentrations observées sont inférieures à la valeur théorique pour Pb et As. Pour ces deux derniers éléments, les effets de la MOD et du glyphosate augmentent l'extractibilité lorsqu'ils sont seuls en solution. Cette diminution moyenne de 22,4 % est donc probablement également due à un effet de compétition pour un même pool d'éléments disponibles à la complexation mais insuffisant que pour permettre à la MOD et au glyphosate de présenter leur effet maximal. Enfin, Cd se comporte différemment puisque l'on observe une valeur supérieure de 15 % à celle de la valeur théorique : la MOD et le glyphosate seuls favorisent la libération des éléments traces alors que leur combinaison est synergique (interaction positive entre les deux composés). En revanche, le pH ne semble pas expliquer les variations observées car il ne change pas entre MOD<sub>100</sub> et MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub>.



Pour les sols contaminés, on observe des valeurs assez proches entre MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> et les valeurs théoriques pour la majorité des cas. Par exemple, les deux effets individuels de la MOD et du glyphosate semblent parfaitement s'additionner sans aucune compétition, comme c'est le cas de Cu à Sainte-Walburge (Figure 28).

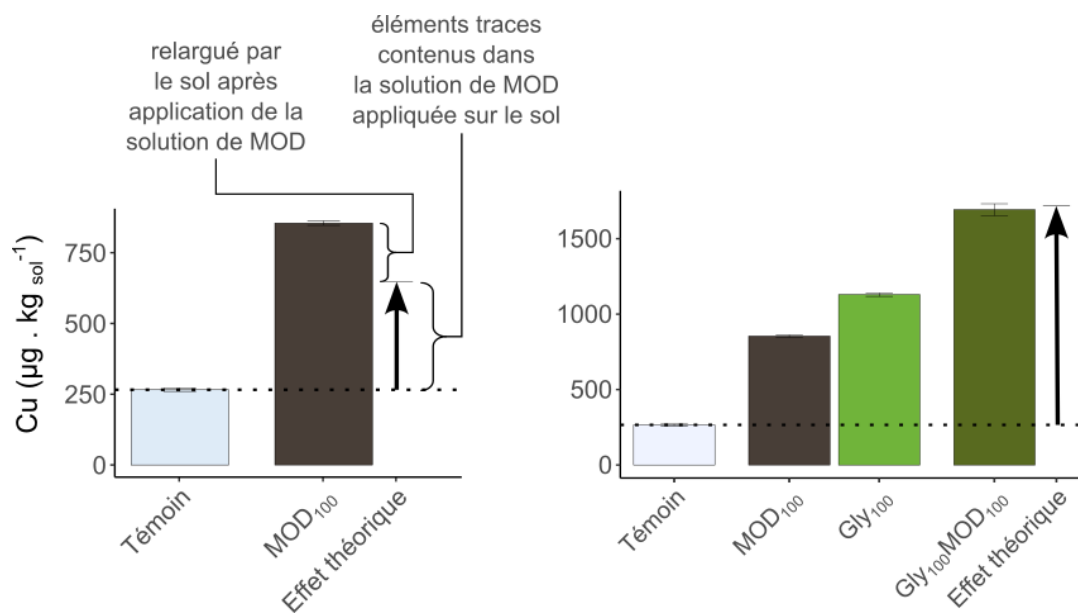


Figure 28 - Comparaison des modalités MOD<sub>100</sub> et MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> pour Cu à Sainte-Walburge

Cependant, de même que pour les sols non contaminés, certains cas particuliers sont observés pour les sols contaminés. Par exemple, pour Pb à Aubange, la fixation prédite par l'effet théorique est inférieure à la fixation mesurée pour MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub>, une explication possible serait qu'une saturation au processus d'adsorption, correspondant aux sites disponibles pour ces composés, empêcherait la MOD et le glyphosate de fixer autant de Pb. Pour As à Aubange, la présence de glyphosate pourrait ne pas permettre à la MOD de fixer autant As qu'elle ne le fait seule car une partie de As serait déjà complexée avec Gly, donc indisponible à la fixation pour la MOD. Enfin, pour Cd à Sainte-Walburge, on observe une concentration libérée pour MOD<sub>100</sub>Gly<sub>100</sub> supérieure à celle de l'effet théorique, on a donc potentiellement affaire à un effet de synergie. En effet, l'observation de concentrations plus élevées en glyphosate résiduel dans la solution après mélange à Sainte-Walbuge (58 µg·L<sup>-1</sup>, tandis que celles de Vieusart, Bressoux et Aubange sont respectivement de 22,6, 32,2 et 15,5 µg·L<sup>-1</sup>) permet de confirmer cette hypothèse.



## 6 Conclusion et perspectives

---

Les résultats obtenus montrent que l'influence du tébuconazole sur l'extractibilité des éléments traces varie en fonction de l'élément et du site considéré. En particulier, les résultats les plus marquants concernent Pb qui est le plus mobilisé en présence de tébuconazole. L'interaction entre Pb et le tébuconazole n'est cependant que très peu étudiée dans la littérature, contrairement à Cu qui est relativement bien documenté alors que son effet est moindre. Il serait donc intéressant d'analyser l'effet du tébuconazole sur un plus grand nombre d'éléments afin de ne pas sous-estimer l'ampleur de son effet sur la mobilité de certains éléments traces très toxiques.

Bien que son effet relatif diminue avec le niveau de contamination des sols étudiés, les quantités libérées dans l'environnement sont d'autant plus importantes que le site est contaminé, ce qui signifie que son potentiel impact environnemental dépend fortement du sol sur lequel il est appliqué. Cependant, la formulation de ce dernier pour Tebusip® réduit légèrement son impact environnemental. Les différentes concentrations étudiées pour ce même produit formulé n'ont en revanche montré aucune variation au niveau des résultats. Il serait donc intéressant d'étudier l'effet du tébuconazole formulé à des concentrations encore plus faibles afin de déterminer la concentration minimale pour laquelle ce dernier est effectif dans le contexte de la mobilisation des éléments traces.

L'impact de la compétition entre le glyphosate et le tébuconazole a également pu être caractérisé. De plus, les effets théoriques calculés en faisant l'hypothèse d'une additivité des effets individuels de chaque pesticide se sont montrés plutôt proches des effets réels observés. Ces résultats suggèrent que les deux composés n'interagissent pas ensemble lorsqu'ils sont tous deux présents dans la même solution de sols. Il semblerait en effet que le tébuconazole et le glyphosate présentent un effet additif, c'est-à-dire qu'ils conservent chacun leurs effets respectifs, à l'exception de quelques cas particuliers.

D'autre part, l'apport de matière organique dissoute sur les sols présente quatre effets possibles en fonction du site et de l'élément considéré et produit un effet libérateur dans certains cas alors qu'il produit un effet fixateur pour d'autres. En présence de matière organique dissoute, les effets observés pour le glyphosate varient fortement et il n'est pas possible de dégager de tendance claire. Les mécanismes qui sont en œuvre derrière ces résultats nécessiteraient donc d'être étudiés davantage afin de parvenir à une meilleure compréhension des résultats obtenus.

Sachant que les sols agricoles sont affectés par la présence d'un grand nombre de composés, il serait intéressant d'évaluer ces effets de compétition entre composés organiques avec des mélanges impliquant davantage de composés que le tébuconazole et le glyphosate afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles auxquelles les sols sont exposés. De même, il serait intéressant d'évaluer ces effets pour une plus large gamme d'éléments afin d'élargir notre compréhension sur ces interactions.

## Références

---

- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- Ahemad, M. (2013). Pesticides as Antagonists of Rhizobia and the Legume-Rhizobium Symbiosis: A Paradigmatic and Mechanistic Outlook. *Biochemistry & Molecular Biology*, 1, 65–75. <https://doi.org/10.12966/bmb.12.02.2013>
- Alletto, L., Coquet, Y., Benoit, P., Heddadj, D., & Barriuso, E. (2010). Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30(2), 367–400. <https://doi.org/10.1051/agro/2009018>
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., Van Grieken, R., & Maenhaut, W. (1988). Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 93(D2), 1605–1615. <https://doi.org/10.1029/JD093iD02p01605>
- Barrett, K. A., & McBride, M. B. (2006). Trace Element Mobilization in Soils by Glyphosate. *Soil Science Society of America Journal*, 70(6), 1882–1888. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0415>
- Belanger, I., Delsate, D., Ghysel, P., Laloux, M., & Boulvain, F. (2002). *Carte géologique Saint-Léger—Messancy Musson—Le Fays Houwald n° 71/3-4, 71/7-8 et 72/1*. Service public de Wallonie.
- Bemelmans, N., Arbalestrie, B., Dailly, H., Bodart, E., & Agnan, Y. (2023). Influence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid on the mobility of trace elements in uncontaminated and contaminated agricultural soils. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29660-w>
- Bento, C. P. M., Yang, X., Gort, G., Xue, S., Van Dam, R., Zomer, P., Mol, H. G. J., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2016). Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Science of The Total Environment*, 572, 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.215>
- Borggaard, O. K., & Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: A review. *Pest Management Science*, 64(4), 441–456. <https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Borggaard, O. K., Holm, P. E., & Strobel, B. W. (2019). Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: A review. *Geoderma*, 343, 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.041>
- Bradl, H. B. (2005). Chapter 1 Sources and origins of heavy metals. In *Interface Science and Technology* (Vol. 6, pp. 1–27). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(05\)80020-1](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(05)80020-1)
- Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.-P., & Coquet, Y. (2005). *Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales* (p. 637 p.). France Agricole. <https://hal.inrae.fr/hal-02834096>
- Deconinck, J.-F., Brigaud, B., & Pellenard, P. (2016). *Pétrographie et environnements sédimentaires*.

- Dejardin, R. (2023). *Influence des pesticides sur la mobilité et le transfert des éléments traces du sol vers la plante: Cas d'agroécosystèmes belges non-contaminés et contaminés*. UCLouvain.
- Divisekara, T., Navaratne, A. N., & Abeysekara, A. S. K. (2018). Impact of a commercial glyphosate formulation on adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on paddy soil. *Chemosphere*, *198*, 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.155>
- EC. (2024, June 5). *Présentation générale des biocides*. [https://health.ec.europa.eu/biocides/overview\\_fr](https://health.ec.europa.eu/biocides/overview_fr)
- EFSA. (2024, April 23). *Pesticides* | EFSA. <https://www.efsa.europa.eu/fr/topics/topic/pesticides>
- Evans, P., Schmalzl, K., Forsyth, C., Fallon, G., Schmid, S., Bendixen, B., & Heimdal, S. (2007). Formation and Structure of Metal Complexes with the Fungicides Tebuconazole and Propiconazole. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *27*, 243–256. <https://doi.org/10.1080/02773810701702220>
- FAO. (2024). *Pesticides use and trade, 1990–2022*. <https://openknowledge.fao.org/handle/20.500.14283/cd1486en>
- FAOSTAT. (2024). FAOSTAT. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/EP>
- Förstner, U. (1993). Metal speciation-general concepts and applications. *Int J Environ Anal Chem. International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *51*, 5–23. <https://doi.org/10.1080/03067319308027608>
- Gandhi, K., Khan, S., Patrikar, M., Markad, A., Kumar, N., Choudhari, A., Sagar, P., & Indurkar, S. (2021). Exposure risk and environmental impacts of glyphosate: Highlights on the toxicity of herbicide co-formulants. *Environmental Challenges*, *4*, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100149>
- Gavrilescu, M. (2005). Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Engineering in Life Sciences*, *5*(6), 497–526. <https://doi.org/10.1002/elsc.200520098>
- Herbosch, A., & Blockmans, S. (2012). *Carte géologique Wavre—Chaumont-Gistoux n°40/1-2*. Service public de Wallonie.
- Institut royal météorologique. (2024). KMI. <https://www.meteo.be/fr/climat/climat-de-la-belgique/climat-dans-votre-commune>
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—An environmental issue. *Geoderma*, *122*(2–4), 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004>
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed). CRC Press.
- Kim, K.-H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of The Total Environment*, *575*, 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
- La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)—Labster*. (2024). Labster. [https://theory.labster.com/fr/niche\\_hplc/](https://theory.labster.com/fr/niche_hplc/)
- Lewis, K., Tzilivakis, J., Warner, D., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, *22*, 1–15. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- McBride, M. B. (1991). Electron Spin Resonance Study of Copper Ion Complexation by Glyphosate and Related Ligands. *Soil Science Society of America Journal*, *55*(4), 979–985. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500040014x>

- Mertens, M., Höss, S., Neumann, G., Afzal, J., & Reichenbecher, W. (2018). Glyphosate, a chelating agent—Relevant for ecological risk assessment? *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), 5298–5317. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1080-1>
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., & Ramos, A. (2002). The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. *Chemosphere*, 47(7), 747–752. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00338-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00338-1)
- Nriagu, J. O. (1989). *A global assesement of natural sources of atmospheric trace metals*.
- Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M. (1988). *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*.
- Oerke, E.-C. (2006). Crop losses to pests. *The Journal of Agricultural Science*, 144(1), 31–43. <https://doi.org/10.1017/S0021859605005708>
- Ondrasek, G., Bakić Begić, H., Zovko, M., Filipović, L., Meriño-Gergichevich, C., Savić, R., & Rengel, Z. (2019). Biogeochemistry of soil organic matter in agroecosystems & environmental implications. *Science of The Total Environment*, 658, 1559–1573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.243>
- Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4), 269–298. <https://doi.org/10.1139/a01-012>
- Pacyna, J. M., Sundseth, K., & Pacyna, E. G. (2016). Sources and Fluxes of Harmful Metals. In J. M. Pacyna & E. G. Pacyna (Eds.), *Environmental Determinants of Human Health* (pp. 1–25). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-43142-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-43142-0_1)
- Pereira, B., Titeux, H., Schneider, A., & Sonnet, P. (2012). *Rapport final du projet POLLUSOL 2—Partie “sols.”*
- Pereira, B., Vandeuren, A., & Delmelle, P. (2018). *Gestion des concentrations de fond élevées à l'échelle régionale: Mesure et diagnostic du risque adapté aux spéci\_cités du contexte wallon (acronyme: CAPASOL 6)*. UCLouvain.
- Phytoweb. (2024, March 4). <https://apps.health.belgium.be/fytoweb/pages/public/detail.xhtml?dswid=-6186&product=37778765>
- Pimentel, D. (2009). Pesticides and Pest Control. In R. Peshin & A. K. Dhawan (Eds.), *Integrated Pest Management: Innovation-Development Process* (pp. 83–87). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8992-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8992-3_3)
- Rauch, J. N., & Pacyna, J. M. (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2), 2008GB003376. <https://doi.org/10.1029/2008GB003376>
- Série TOC-L. (2024). <https://www.shimadzu.fr/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/toc-l-series/index.html>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
- Sprankle, P., Meggitt, W. F., & Penner, D. (1975). Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. *Weed Science*, 23(3), 229–234.
- SPW. (2005). *Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250000*. <http://geoportail.wallonie.be/catalogue/64bbc088-367c-485c-bd7c-d2d08baedf9d.html>

- Statista. (2024, February 5). *Infographie: Quels pays utilisent le plus de pesticides en Europe ?* Statista Daily Data. <https://fr.statista.com/infographie/15061/utilisation-pesticides-en-europe-par-pays>
- Tack, F. M. G. (2010). Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. In P. S. Hooda (Ed.), *Trace Elements in Soils* (1st ed., pp. 9–37). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch2>
- Telgmann, L., Lindner, U., Lingott, J., & Jakubowski, N. (2017). Analysis and speciation of lanthanoides by ICP-MS. In *Handbook of Rare Earth Elements: Analytics* (pp. 124–144).
- Thami, A. (2021). *Transfert des éléments traces dans le système sol-plante: Influence d'apports de matières organiques sur des sols agricoles non contaminés et contaminés*. UCLouvain.
- Tremel-Schaub, A., & Feix, I. (2005). *Contamination des sols: Transferts des sols vers les plantes*. EDP Sciences.
- Tudi, M., Daniel Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., & Phung, D. T. (2021). Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(3), 1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>
- US EPA, O. (2014, October 3). *What is a Pesticide?* [Overviews and Factsheets]. <https://www.epa.gov/minimum-risk-pesticides/what-pesticide>
- Van de Castele, C. (2021). *Arsenic dans les profils de sols développés sur des matériaux parentaux de la Formation d'Aubange: Origine, relations géochimiques et minéraux porteurs*.
- Zhang, P.-Z., & Wu, J. (2005). A copper(II) complex of the fungicide tebuconazole. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61(3), m560–m562. <https://doi.org/10.1107/S1600536805004939>
- Zhang, W., Jiang, F., & Ou, J. (2011). *Global pesticide consumption and pollution: With China as a focus*.