



HAL
open science

Le cuivre dans les sols viticoles

Laurence Denaix, Manon Pierdet, Pierre Blondel, Frédéric Ouédraogo,
Jean-Yves Cornu

► **To cite this version:**

Laurence Denaix, Manon Pierdet, Pierre Blondel, Frédéric Ouédraogo, Jean-Yves Cornu. Le cuivre dans les sols viticoles. Editions Quae. Pesticides en viticulture : Usages, impacts et transition agroécologique, Editions Quae, 2023, 978-2-7592-3600-8. 10.35690/978-2-7592-3601-5 . hal-04423130

HAL Id: hal-04423130

<https://hal.inrae.fr/hal-04423130>

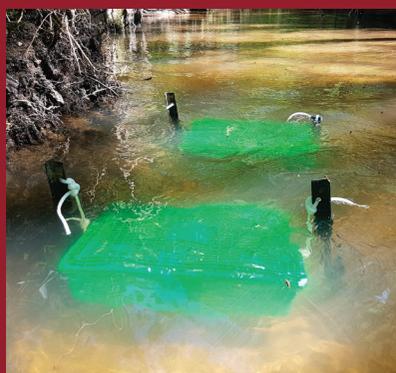
Submitted on 13 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



Pesticides en viticulture

Usages, impacts
et transition agroécologique



2

Le cuivre dans les sols viticoles

Laurence Denaix, Manon Pierdet, Pierre Blondel, Frédéric Ouédraogo, Jean-Yves Cornu

Introduction et contexte

En France, l'utilisation du cuivre en tant que fongicide contre le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*) remonte à l'invention de la bouillie bordelaise ($\text{Ca(OH)}_2 + \text{CuSO}_4$) en 1882. Auparavant, il était déjà utilisé en viticulture, badigeonné sur les échelas afin d'en prolonger la durée de vie (Branas, 1984). Grâce à son action polyvalente, son utilisation en tant que produit de contact sur les parties aériennes s'est rapidement généralisée pour lutter contre les maladies cryptogamiques en vigne.

Il existe de nombreuses formulations de fongicides à base de cuivre. La bouillie bordelaise, la plus couramment utilisée, est le résultat de la neutralisation d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) par du lait de chaux (Ca(OH)_2). Aujourd'hui, le cuivre est également utilisé sous d'autres formes : hydroxyde de cuivre, oxychlorure de cuivre, oxyde cuivreux.

Teneurs et stocks de cuivre dans les sols viticoles

Dans les horizons de surface

Le cuivre est un élément trace métallique naturellement présent dans les roches et les sols. Les concentrations rencontrées dans les horizons de surface des sols non contaminés sont de l'ordre de 10 à 30 mg/kg de sol (Baize, 1997). Ces teneurs d'origine pédogéochimique dépendent de la roche-mère : les sols développés sur des roches d'origine sédimentaire contiennent souvent plus de cuivre que les sols développés sur des roches magmatiques (métamorphiques ou plutoniques), les roches les plus concentrées en cuivre étant les roches volcaniques (Adriano, 2001).

Les concentrations actuelles de cuivre dans les sols sont le résultat de l'accumulation de différentes sources. Ainsi, les retombées atmosphériques peuvent avoir des origines naturelles telles que l'érosion éolienne, les éruptions volcaniques, les sels marins et les feux de forêts, ou des origines anthropiques comme les activités

industrielles, minières, agricoles et l'incinération de déchets. Les retombées atmosphériques moyennes en France sont estimées à 9 g Cu/ha/an (Sogreah et Ademe, 2007). Aux retombées atmosphériques s'ajoutent dans les sols agricoles des apports anthropiques liés aux pratiques agricoles : fertilisation minérale, amendements organiques (déjections animales, boues urbaines, sous-produits agro-industriels comme les vinasses ou les composts) et traitements phytosanitaires. Dans le cas des sols viticoles, ce sont essentiellement les apports de produits phytosanitaires qui sont à l'origine de l'accumulation du cuivre, même si d'autres types d'apport sont une source parfois non négligeable. Par exemple, l'épandage, dans les années 1970 à 1990, de composts de déchets ménagers a conduit dans certaines parcelles viticoles à un accroissement notable des teneurs en cuivre, mais aussi en autres métaux (plomb, zinc, cadmium...).

À l'échelle européenne, les teneurs en cuivre dans la couche de surface des sols (0-20 cm), recensées par le réseau LUCAS, fluctuent de quelques mg/kg à 496 mg/kg, avec une médiane à 12 mg/kg (Ballabio *et al.*, 2018) (tableau 2.1). Le réseau de mesure de la qualité des sols (RMQS) qui a analysé à l'échelle de la France les teneurs en éléments traces métalliques recense des teneurs pour la couche de surface (0-30 cm) allant jusqu'à 508 mg Cu/kg avec une médiane à 13 mg/kg.

Tableau 2.1. Gammes de teneurs en cuivre mesurées dans la couche de surface pour différents vignobles français.

Région	Teneur Cu total (mg/kg sol)	Référence
Côtes de Blaye	6-250 mg/kg	Pierdet, 2020
Pessac-Léognan	1,4-383 mg/kg	Anatole-Monnier, 2014
Champagne	149-639 mg/kg	Chopin <i>et al.</i> , 2008, Besnard <i>et al.</i> 2001 ; Blondel, 2021
Bourgogne	71-332 mg/kg	Parat <i>et al.</i> , 2002
Languedoc-Roussillon	22-1030 mg/kg	Michaud <i>et al.</i> , 2007 ; Bravin, 2007
Midi-Pyrénées	22-166 mg/kg	Regourd, 2000 ; Blondel, 2021

Ces teneurs correspondent à des stocks pouvant aller jusqu'à plus d'1 tonne de cuivre par hectare accumulé sur les 45 premiers centimètres du sol pour des parcelles toujours conduites en viticulture depuis le début du xx^e siècle (Pierdet, 2020).

Les pratiques de traitement de la vigne ont évolué au cours du temps. Avant la seconde guerre mondiale, la dose de cuivre apportée était de l'ordre de 20 à 50 kg/ha/an (Branas, 1984). La dose appliquée actuellement a considérablement diminué et varie, en moyenne, de 2,5 à 6,5 kg/ha/an (Andrивon *et al.*, 2017). Les différences annuelles sont liées à la variabilité des conditions climatiques selon les régions et les années, notamment à la pluviométrie pendant la période de croissance de la vigne, qui conditionne fortement le développement du mildiou. Ainsi, c'est en régions subtropicales que se trouvent les sols viticoles les plus contaminés en cuivre au monde (Brésil), avec des teneurs maximales dans la couche de surface de 3 200 mg/kg, en lien avec les fortes précipitations (Mirlean *et al.*, 2007).

En Europe, la dose de cuivre applicable est actuellement limitée à une valeur moyenne de 4 kg Cu/ha/an lissée sur 7 ans (CE 2018/1981). Des discussions sont en cours pour supprimer la notion de lissage, ce qui pourrait être compliqué les années à forte pression, notamment pour les viticulteurs en agriculture biologique qui n'utilisent que des fongicides à base de cuivre pour lutter contre le mildiou. Les teneurs mesurées dans les sols aujourd'hui sont le résultat des applications passées. Il y a donc une relation entre le nombre d'années pendant lesquelles le sol a été cultivé en vigne et la teneur en cuivre mesurée aujourd'hui dans sa couche de surface (figure 2.1).

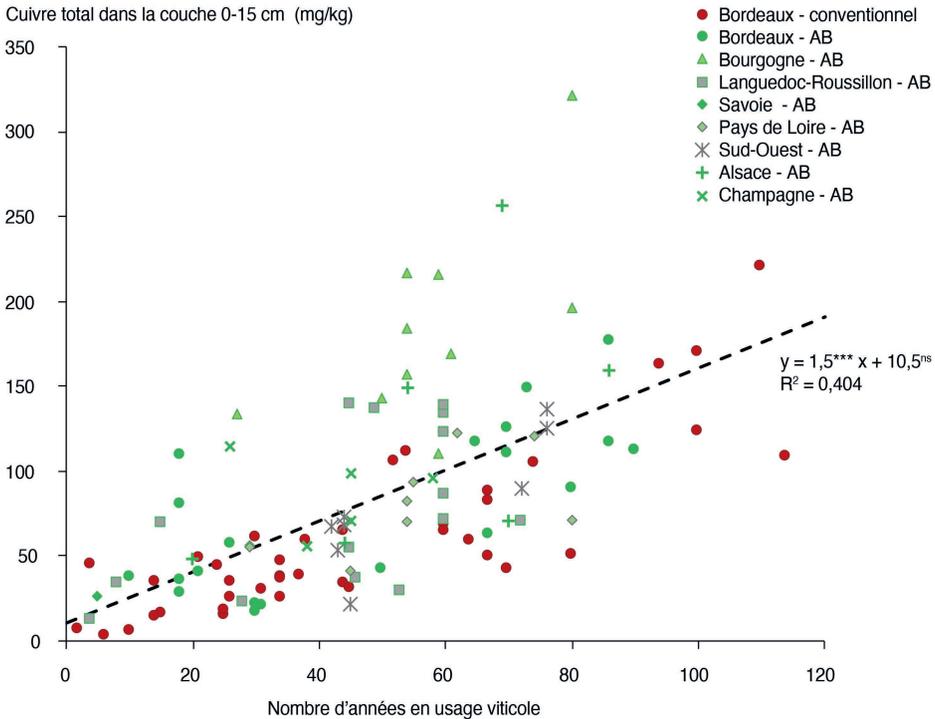


Figure 2.1. Relation significative ($p < 0,001$) entre l'âge viticole des sols et la teneur en cuivre de leur couche de surface (0-15 cm) pour des sols issus de différentes études (Anatole-Monnier, 2014 ; Pierdet, 2020 ; Blondel, 2021 ; Ouédraogo *et al.*, 2022) et provenant de différents vignobles français. Les sols ayant reçu des apports de compost urbains ont été exclus de cette analyse. Le nombre d'années en usage viticole de chaque parcelle est obtenu à partir d'une analyse de photographies aériennes anciennes (<https://remonterletemps.ign.fr/>). Les points en vert sont aujourd'hui conduits en agriculture biologique et les points en rouge le sont en agriculture conventionnelle. Aucune différence de cinétique d'accumulation de cuivre dans les sols n'apparaît entre les sols qui sont aujourd'hui en agriculture biologique et ceux qui sont aujourd'hui en agriculture conventionnelle.

Distribution du cuivre dans les profils de sols

Le cuivre contamine la surface des sols viticoles suite à son lessivage depuis les feuilles de vigne après chaque épisode pluvieux, et s'accumule pour grande partie dans la couche de surface. Une grande variabilité spatiale est ainsi observée, avec, à l'échelle de la parcelle, des teneurs différentes sous le rang et à l'inter-rang

(Mirlean *et al.*, 2007). Cette variabilité se retrouve également entre les parcelles en fonction des pratiques de traitements phytosanitaires actuelles ou passées, et des usages anciens de ces parcelles.

Le cuivre peut être incorporé dans les profils selon des processus pédologiques ou anthropiques. Deux processus pédologiques peuvent entraîner les contaminants en profondeur : le lessivage (transfert particulaire ou colloïdal) et la lixiviation (transfert sous forme ionique). Dans des sols sableux et acides, notamment les podzols, ou dans les sols lessivés, un transfert du cuivre peut être observé vers les horizons d'accumulation plus profonds (horizons podzoliques ou argilluviaux). Ce transfert peut être plus ou moins important selon la pluviométrie (Mirlean *et al.*, 2007). Cependant, dans les sols viticoles chaulés, ce transfert vertical du cuivre semble limité par blocage des processus pédologiques qui se produisent de façon plus intense à pH acide. L'incorporation du cuivre dans le profil est par contre notable après le labour qui précède la replantation. Ce labour, qui va enfouir la couche de surface, modifie la distribution du cuivre dans le sol, créant parfois des couches très contaminées vers 30 à 40 cm de profondeur (Brun *et al.*, 1998 ; Pierdet, 2020). La figure 2.2 illustre cette distribution dans différents sols, dont un podzsol qui, ayant connu deux plantations successives, présente cette « inversion » de teneur en cuivre, la couche 15-30 cm étant plus contaminée que la couche de surface (0-15 cm). Le labour profond peut aussi affecter l'agrégation et le lessivage particulaire, favoriser la minéralisation de la matière organique ou modifier l'adsorption du cuivre sur les constituants du sol, tous ces processus favorisant les transferts en profondeur.

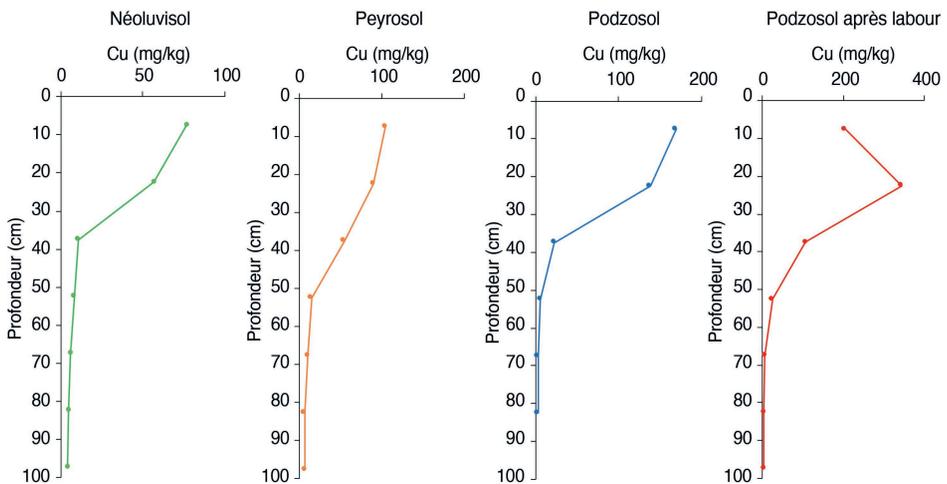


Figure 2.2. Distribution du cuivre dans différents sols de la région de Blaye ayant tous un passé viticole de plus de 70 ans (Pierdet, 2020).

Mobilité vers les aquifères superficiels

Le cuivre étant fortement retenu en surface, ses transferts vers les aquifères superficiels se font essentiellement par érosion et ruissellement, notamment dans les vignobles en pente dont la surface n'est pas enherbée. Les concentrations en cuivre dans les eaux de ruissellement sont bien plus élevées, parfois de plus d'un facteur 20, que dans les eaux d'infiltration (Banas *et al.*, 2010). L'étude des niveaux de contamination des eaux des bassins de rétention en aval des parcelles viticoles recevant les eaux de ruissellement montrent des concentrations pouvant dépasser 100 µg/L et ainsi excéder les seuils toxiques d'un grand nombre d'espèces aquatiques. Malgré cela, le rapport entre la quantité exportée par ruissellement comparée à la quantité totale dans les sols reste très faible. Le traçage isotopique du cuivre dans un bassin-versant a permis d'estimer à environ 1 % la part de cuivre total transférée par ruissellement, dont seulement 16 % sous forme dissoute (Babcsányi *et al.*, 2016). De manière générale il est admis que le cuivre a une faible mobilité dans les sols. Cependant, les aquifères supérieurs sont souvent plus contaminés en cuivre dans les zones viticoles. Un suivi des eaux de drainage de parcelles viticoles bordelaises a montré une variation de concentration allant de 9 à 430 µg/L au cours de l'année (Pierdet, 2020). Les données de cuivre dans les eaux de bassins-versants agricoles espagnols (Arenas-Sánchez *et al.*, 2019) montrent des concentrations dans les différents ruisseaux variant au cours de la saison, avec des concentrations maximales de 15 µg/L. Dans des cours d'eau de volumes plus élevés, un phénomène de dilution se produit et ainsi le niveau retrouvé dans la Garonne est de l'ordre de 5 µg/L (Masson *et al.*, 2006). Cependant, les variations de débits prévues suite au changement climatique pourraient conduire à une augmentation de ces teneurs, et donc à une dégradation de la qualité des masses d'eau.

Spéciation⁹, réactivité et biodisponibilité du cuivre

Pourquoi le cuivre est-il fortement retenu en surface ? Affinités pour les phases solides du sol

La matrice solide est le compartiment accumulateur de cuivre dans les sols. Dans la plupart des sols, de 95 % à 99 % du cuivre sont associés à la matrice solide, selon un schéma de répartition illustré en figure 2.3. Deux grands mécanismes d'adsorption¹⁰ expliquent la rétention sur les phases solides : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption).

Dans le cas de la physisorption, les ions métalliques (ici Cu²⁺) sont fixés sur les surfaces chargées négativement par attraction électrostatique assimilée à de

9. La spéciation est la description des différentes formes chimiques prises par un élément dans un milieu (ex. : matrice solide du sol, eau porale).

10. L'adsorption est définie comme la fixation d'un élément sur une surface réactive, ici sur un constituant du sol.

l'échange d'ions. Ce processus est quasi instantané et réversible. La matière organique solide et les phyllosilicates sont quantitativement les principaux constituants du sol impliqués dans la physisorption du cuivre. Le cuivre présent sous cette forme est facilement échangeable avec d'autres cations présents en solution tels que le proton (H^+) ou le calcium (Ca^{2+}).

La chimisorption implique l'établissement d'une liaison chimique (de type covalente ou ionique) entre le métal (ici le cuivre) et les atomes en surface des constituants du sol. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption et le processus est beaucoup moins réversible. La complexation de surface est le principal mécanisme de chimisorption des ions métalliques. Les oxydes de fer, aluminium ou manganèse et les matières organiques sont les principaux constituants du sol impliqués dans la complexation du cuivre.

Dans les sols carbonatés, le cuivre peut aussi précipiter avec ou sous forme de carbonates. De tels carbonates de cuivre, de type malachite¹¹, ont ainsi été observés dans les sols de Champagne (Besnard *et al.*, 2002).

Le cuivre s'accumule ainsi majoritairement dans les fractions les plus fines du sol, ou dans les matières organiques particulières en décomposition (Flores-Vélez *et al.*, 1996 ; Besnard *et al.*, 2002).

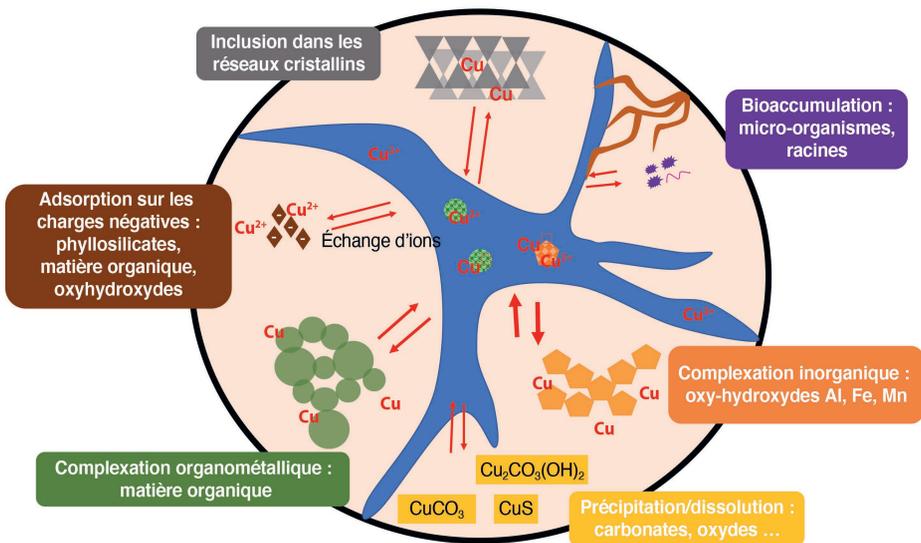


Figure 2.3. Représentation schématique de la répartition du cuivre entre les différents types de constituants du sol.

La forte affinité du cuivre pour la matière organique explique que, dans les sols viticoles, où l'entrée de cuivre se fait quasi exclusivement par la surface, cet élément s'accumule dans les premiers centimètres du sol, dès qu'il rencontre des constituants organiques.

11. La malachite est un carbonate de cuivre : $Cu_2CO_3(OH)_2$.

Échanges solide-solution

La mobilité du cuivre vers les nappes et son transfert vers les organismes vivants dépendent fortement de sa capacité à passer en solution. La concentration en cuivre dans l'eau porale¹² des sols est le plus souvent positivement corrélée à la teneur totale en cuivre du sol, et négativement corrélée à la teneur en matière organique du sol ou au pH (Sauvé *et al.*, 1997). Des relations (fonctions de pédotransfert) faisant intervenir les trois mêmes paramètres permettraient de prédire la concentration totale de cuivre dans l'eau porale de sols viticoles (Ouédraogo *et al.*, 2022).

Le passage du cuivre en solution dépend donc d'une part de la teneur en cuivre du sol : plus le sol contient de cuivre, plus la concentration de cuivre en solution en équilibre avec les constituants solides est élevée. Le passage du cuivre en solution dépend aussi de la nature de ces constituants, et notamment de sa teneur en matière organique. Plus le sol a une teneur en matière organique élevée, plus la concentration en cuivre total en solution a tendance à être faible, toutes choses étant par ailleurs égales. La matière organique agit sur la rétention du cuivre tant par sa quantité (sa teneur dans les sols) que par sa qualité, la capacité de fixation de cuivre par les matières organiques pouvant fortement varier, notamment avec leur degré d'humification. De plus, la matière organique dissoute favorise le passage du cuivre en solution grâce à la formation de complexes organométalliques solubles en fonction de sa qualité, notamment du type de molécules et de leur degré d'humification (Djae *et al.*, 2016).

Enfin, le passage du cuivre en solution dépend du pH du sol. La concentration du cuivre en solution est le plus souvent négativement corrélée au pH ; elle est donc généralement plus élevée dans les sols de pH acide que dans les sols de pH neutre à alcalin. Le pH du sol affecte l'ensemble des mécanismes de rétention du cuivre sur les phases solides. Il influe tout d'abord sur la charge de surface des constituants du sol. Ainsi, une hausse de pH a pour effet d'augmenter la charge de surface négative variable des phyllosilicates et des matières organiques et, par suite, de favoriser la physisorption de Cu^{2+} . Une hausse de pH favorise également la chimisorption du cuivre en augmentant l'hydrolyse de Cu^{2+} en solution et en diminuant la concurrence des protons pour la complexation de surface. Dans les sols contaminés en cuivre, la concentration de Cu^{2+} diminue de manière continue lorsque le pH augmente, alors que le cuivre total en solution ne diminue plus au-delà de pH 6, voire remonte au-delà de pH 7 (Bravin *et al.*, 2012). Cela semble être dû à l'augmentation avec le pH de la capacité de complexation de la matière organique en solution pour le cuivre.

Spéciation du cuivre en solution

En solution, le cuivre est présent soit sous forme ionique (Cu^{2+}), soit associé à des anions minéraux (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Cl}^- \dots$), soit complexé par la matière organique dissoute (MOD). Cette spéciation est importante pour prédire

12. L'eau porale ou la solution du sol est l'eau et ses solutés qui remplissent la porosité du sol.

le comportement de cet élément dans les sols. Du fait de la grande affinité du cuivre pour la MOD, il est majoritairement présent en solution sous forme de complexes organiques. Dans les sols neutres à alcalins, la fraction de cuivre ionique est souvent inférieure à 1 % quand celle associée à la MOD est souvent supérieure à 95 % (Martinez et McBride, 1999). Le pH a un très fort effet sur la concentration en Cu^{2+} en solution. La figure 2.4 montre ainsi une relation négative, forte et étroite entre le pH et la fraction ionique de cuivre en solution dans des sols viticoles : le passage de pH 5,5 à pH 7 génère une diminution d'un facteur 1 000 de la fraction ionique du cuivre en solution. En conséquence, il est fréquent d'observer des concentrations de cuivre ionique en solution plus élevées dans des sols acides à teneurs modérées en cuivre que dans des sols alcalins à teneurs élevées en cuivre.

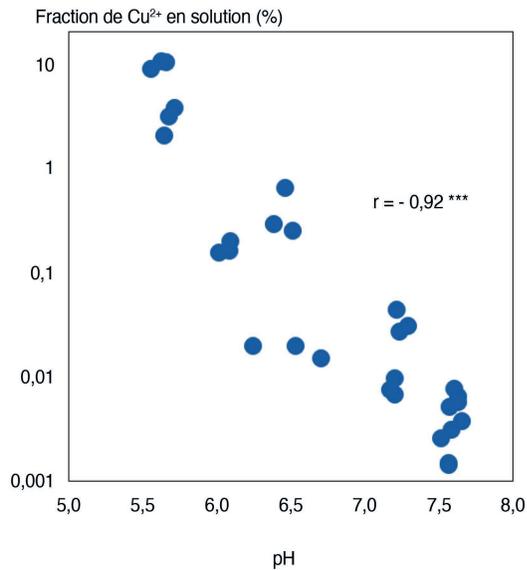


Figure 2.4. Relation entre le pH et la fraction ionique de cuivre mesurée dans l'eau porale de dix sols viticoles de l'AOP Pessac Léognan (Cornu *et al.*, 2020).

La matière organique est un compartiment dont la qualité et la quantité peuvent varier au cours du temps, du fait de l'activité microbienne, de la température ou de l'humidité des sols. Le pH est également variable sur une saison de culture en lien, notamment, avec la dynamique de l'azote (nitrification *versus* dénitrification). Cela a des conséquences sur les échanges sol-solution du cuivre. Ainsi, l'apport de matières organiques conduit le plus souvent à une augmentation de la concentration totale en solution, mais une baisse drastique de sa fraction ionique (Ouédraogo *et al.*, 2022).

Dans le cadre du projet PhytoCOTE, un monitoring sur quatre parcelles viticoles pendant plus d'une année a permis de suivre la composition chimique de la solution du sol extraite par bougies poreuses à une profondeur de 15 cm (Pierdet, 2020).

La figure 2.5 montre que cette concentration est très variable au cours de l'année. Il est possible de distinguer deux périodes : la période de traitement, entre avril et juillet, où la concentration dans la solution est impactée par les apports de fongicides. Le sol est capable de tamponner ces apports sauf dans le cas d'un sol acide sableux et pauvre en matière organique (D2) où les concentrations augmentent très fortement (facteur 5), alors que ce sol n'est pas le plus contaminé de la série étudiée.

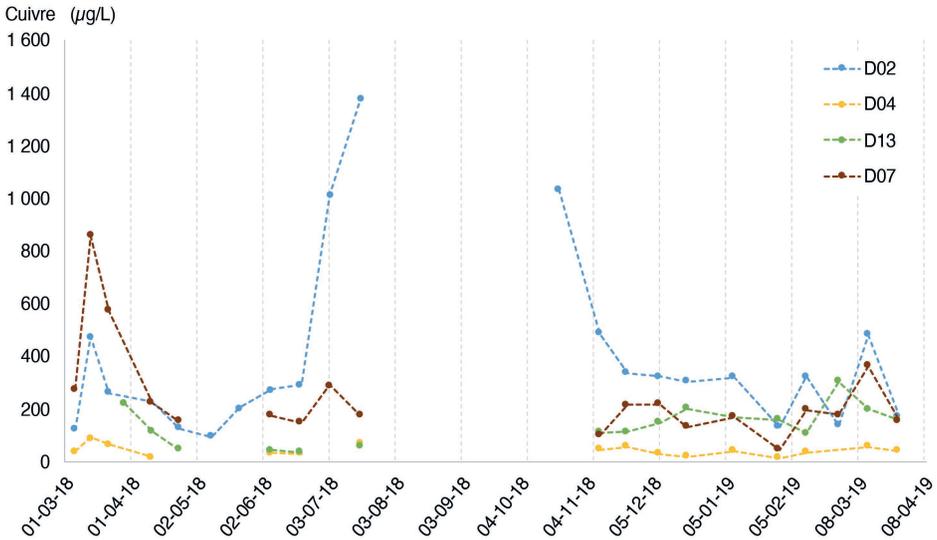


Figure 2.5. Évolution au cours du temps de la concentration totale en cuivre sur quatre sols viticoles dans l'appellation côtes-de-Blaye : D2 ($Cu_{tot} = 101$ mg/kg ; pH = 5,3 ; MO = 0,8 %) ; D4 ($Cu_{tot} = 16$ mg/kg ; pH = 7,4 ; MO = 2,1 %) ; D7 ($Cu_{tot} = 197$ mg/kg, pH = 6,8 ; MO = 1,4 %) ; D13 ($Cu_{tot} = 161$ mg/kg, pH = 6,5 ; MO = 1,1 %).

La seconde période correspond à la fin d'hiver/début de printemps ; c'est-à-dire la période de réchauffement des sols. Dans cette période, un pic de concentration de cuivre en solution a été mesuré dans tous les sols, d'autant plus élevé que cette teneur en cuivre était haute. Il semble donc que lors de la reprise de l'activité biologique liée à l'augmentation de la température du sol, les complexes cuivre-matière organique se dégradent, libérant ainsi du cuivre en solution. Nous avons confirmé cette observation deux années de suite.

Cet effet de la température nous conduit à nous interroger sur le fonctionnement futur des sols viticoles suite au réchauffement climatique. Une augmentation généralisée des températures conduira-t-elle à une minéralisation plus intense des complexes organiques fixant le cuivre ? Pour tester cette hypothèse, un suivi couplé de la dynamique du cuivre et de la matière organique a été réalisé dans des sols viticoles incubés à différentes températures pendant deux mois. Cette expérience souligne que l'effet d'une hausse de température sur la mise en solution du cuivre est assez variable entre les sols, selon la présence d'oxydes capables de fixer le cuivre libéré lors de la minéralisation de la MO (Ouédraogo *et al.*,

2022). Pour mieux prédire le comportement du cuivre dans les sols suite aux changements climatiques à venir, il semble important de poursuivre ces études sur une grande variété de sols, en incluant également l'effet de l'humidité du sol.

Biodisponibilité du cuivre

Les transferts vers les organismes s'expliquent par le concept de biodisponibilité. Ce concept décrit par Peijnenburg *et al.* (1997) et normalisé en 2006 (ISO 2006) se décompose en trois processus présentés dans la figure 2.6 :

- la disponibilité environnementale reflète la part de contaminants potentiellement disponibles pour les organismes vivants. Elle implique directement les échanges sol-solution de sol ;
- la biodisponibilité environnementale correspond à la part de contaminant susceptible d'entrer en contact avec les organismes du sol et d'être absorbée par des processus physiologiques ;
- la biodisponibilité toxicologique prend en compte l'accumulation des contaminants dans l'organisme et les processus de détoxification qui vont conduire, *in fine*, à une concentration dans l'organisme induisant l'expression d'une toxicité.

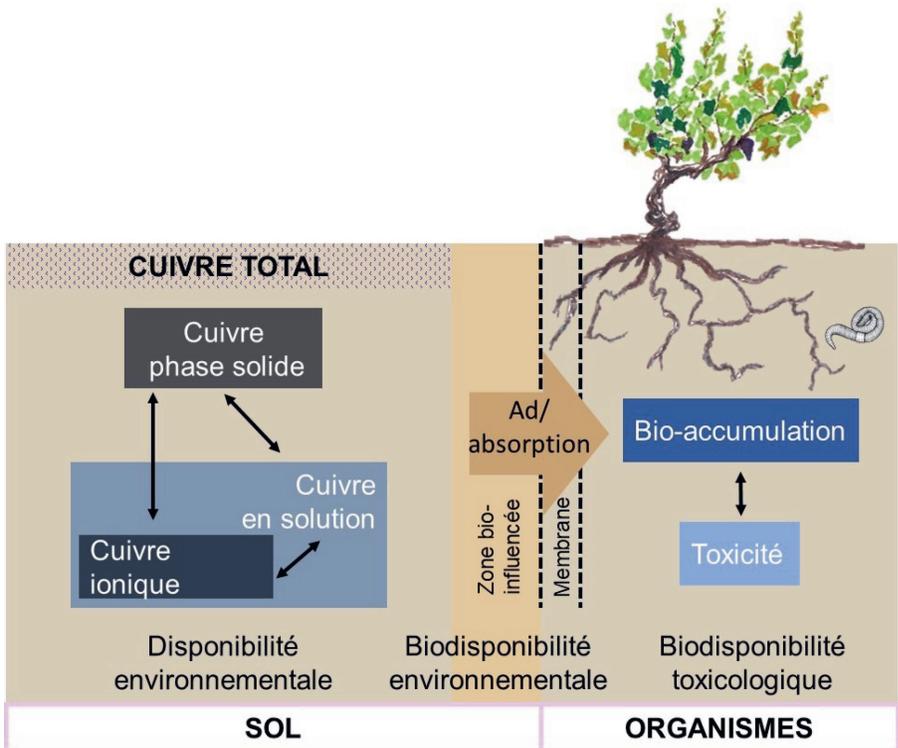


Figure 2.6. Schéma conceptuel de la biodisponibilité des contaminants pour les organismes du sol (Pierdet, 2020).

La spéciation du cuivre en solution est importante pour prédire la biodisponibilité du cuivre dans le sol. En effet, seul l'ion Cu^{2+} en solution est considéré comme capable de traverser une membrane biologique et d'être absorbé par un organisme vivant. Certains complexes présents en solution dits « labiles » peuvent se dissocier et alimenter le flux de Cu^{2+} prélevé par les organismes. Ces complexes labiles de cuivre sont donc à inclure dans le compartiment disponible.

À l'interface sol-membrane biologique, l'organisme vivant peut modifier la spéciation du cuivre par l'intermédiaire de son effet sur les conditions physico-chimiques du milieu, notamment le pH par l'excrétion de protons (H^+) ou d'ions hydroxydes (OH^-). Mais il peut aussi agir (dans une moindre mesure) sur la concentration de ligands¹³ susceptibles de complexer le cuivre par le biais de l'exsudation d'acides organiques. Le prélèvement de cuivre par l'organisme peut également générer un appauvrissement progressif de la concentration de Cu^{2+} en solution dans son proche environnement. C'est pourquoi il faut prendre en compte ces processus à l'œuvre dans la zone bio-influencée (rhizosphère pour les plantes) pour évaluer la biodisponibilité environnementale. Une telle prise en compte a permis de montrer, par exemple, que l'activité alcalinisante des racines de blé dur en sols très acides induit une forte diminution de la biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère (Bravin, 2007).

Le niveau d'exposition critique au-dessus duquel le cuivre exprime sa toxicité peut fortement varier entre organismes vivants en fonction de l'efficacité des processus de détoxification à l'œuvre. La biodisponibilité toxicologique doit prendre en compte ces processus (décrits plus bas pour le cuivre) pour prédire l'écotoxicité réelle du cuivre dans un contexte donné, caractérisé par un degré de sensibilité/tolérance au cuivre des organismes exposés.

Écotoxicité du cuivre

Le cuivre est un oligoélément indispensable à la vie. Il est impliqué dans différentes fonctions physiologiques. Il existe donc une concentration tissulaire critique de cuivre en dessous de laquelle l'organisme est carencé et voit son métabolisme perturbé. De par ses valences multiples ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$), il joue un rôle important dans les systèmes enzymatiques impliquant des réactions d'oxydoréduction.

Au-delà d'un certain seuil, cet élément devient toxique, perturbant le fonctionnement physiologique ou la reproduction, jusqu'à la létalité. Cette toxicité à relativement faible dose s'explique par son aptitude à déplacer d'autres ions métalliques de leurs cibles physiologiques. L'excès de cuivre se traduit souvent par des déséquilibres nutritionnels.

Le cuivre a une action optimale dans une gamme étroite de concentrations : on passe donc de l'optimum à l'excès plus rapidement pour le cuivre que pour

13. Un ligand est une molécule ou un élément chimique qui se lie à un élément métallique, ici le cuivre, pour former un complexe métallique.

les macroéléments, voire que pour la plupart des oligoéléments (Cornu, 2017), d'où l'intérêt accru de bien maîtriser sa disponibilité dans les sols où il est présent en excès.

Plantes

Chez les plantes, le cuivre intervient dans des systèmes enzymatiques impliqués dans la chaîne respiratoire et la protection des tissus contre les espèces réactives de l'oxygène, mais aussi dans la photosynthèse, le métabolisme des parois cellulaires, la fixation de l'azote atmosphérique (chez les légumineuses) et la dégradation des protéines. Une teneur foliaire comprise entre 3 et 30 mg Cu/kg MS (matière sèche) est généralement considérée comme optimale pour la croissance des plantes (Reuter et Robinson, 1997). Notons que les plantes hypersensibles à la toxicité cuprique telles les crucifères peuvent montrer des signes de cette toxicité dès 20 mg Cu/kg dans leurs organes aériens. Le signe le plus visible de l'excès de cuivre dans une plante est l'induction d'une déficience en fer et de symptômes de chlorose ferrique (jaunissement des feuilles).

La forme chimique absorbée par les racines des plantes est la forme ionique (l'ion Cu^{2+} est réduit en Cu^+ à la surface des racines avant d'être internalisé par des protéines membranaires spécifiques telles que les protéines COPT). Par homologie avec le fer, il est suggéré que des complexes Cu-phytosidérophores¹⁴ (voire Cu-sidérophores microbiens) sont prélevés intacts par les racines des graminées, mais cela n'a pas été démontré expérimentalement.

Le cuivre s'accumule principalement dans les racines, majoritairement dans l'apoplasme¹⁵. Sa translocation vers les organes aériens est finement régulée de manière à protéger notamment l'appareil photosynthétique qui tolère mal les excès de cuivre. Les racines sont donc l'organe « tampon » qui stocke et détoxifie le cuivre lorsque celui-ci est présent en excès dans le sol, et ce jusqu'à une concentration critique qui varie en fonction des plantes et de leur tolérance au cuivre, selon l'efficacité de leurs processus de détoxification dans les racines. Ces processus visent à limiter le prélèvement de cuivre et à le séquestrer dans des lieux (vacuole, paroi cellulaire) et sous des formes chimiques (par exemple complexé à des biomolécules telles les métallothionéines) minimisant son effet néfaste sur le métabolisme de la plante. Au-delà d'une concentration critique, le cuivre provoque une « rhizotoxicité » qui se traduit par un épaississement et un raccourcissement des racines, l'apparition d'une coloration brune, la diminution de la ramification et, à l'extrême, un déchirement des tissus périphériques.

Il est compliqué de définir des seuils de phytotoxicité de contaminants dans les sols – que ce soit des seuils d'effet (CE_{ex} = concentration effective induisant x %

14. Molécules organiques exsudées par les racines des plantes chélatant les métaux dont le fer pour favoriser leur assimilation.

15. Zone externe de la racine qui comprend l'espace intercellulaire.

d'effet sur la croissance de la plante) ou de non-effet (NOEC = no observed effect concentration) – car ceux-ci dépendent fortement de la méthodologie suivie. Dans la plupart des travaux menés sur le cuivre, du cuivre frais est apporté au sol et des végétaux sont cultivés, soit immédiatement après l'apport, soit après un temps d'équilibre permettant au cuivre de se redistribuer sur les différentes phases (ce temps d'équilibre est appelé « vieillissement » du cuivre). Les paramètres suivis sont l'élongation racinaire ou la biomasse produite. Ces travaux fournissent des seuils de phytotoxicité du cuivre très variables selon les sols (tableau 2.2) lorsque ceux-ci sont exprimés en teneur totale de cuivre dans le sol, c'est-à-dire sans tenir compte de sa disponibilité. Fort logiquement, ces valeurs seuils telles qu'exprimées dépendent étroitement des caractéristiques du sol influant sur la disponibilité du cuivre : pH, CEC, teneur en matière organique et teneur en oxydes de fer (Rooney *et al.*, 2006). Les seuils les plus bas sont d'ailleurs peu réalistes car ils correspondent à des teneurs du fond pédogéochimique de nombreux types de sols.

Tableau 2.2. Seuils écotoxiques minimum et maximum exprimés en mg Cu/kg sol pour différentes plantes cultivées sur des sols contaminés artificiellement en cuivre (NA = non analysé).

Plante	Organe	Critère	NOEC	CE50	Références
Orge	Racines	Élongation	30-80	40-2 480	Rooney <i>et al.</i> , 2006 Ruyters <i>et al.</i> , 2013 Daoust <i>et al.</i> , 2006
	Parties aériennes	Élongation	NA	141-5 820	Daoust <i>et al.</i> , 2006
Blé tendre	Parties aériennes	Production de biomasse	NA	240-1 405	Warne <i>et al.</i> , 2008
Tomate	Parties aériennes	Production de biomasse	19-198	22-851	Rooney <i>et al.</i> , 2006 Ruyters <i>et al.</i> , 2013
Laitue	Plante entière	Production de biomasse	NA	104-729	Sacristán <i>et al.</i> , 2015

À notre connaissance, très peu d'études visant à déterminer les seuils de phytotoxicité de cuivre dans les sols ont intégré des indicateurs de disponibilité du cuivre tels que les teneurs extractibles par un extractant chimique, les concentrations en cuivre (total ou ionique) dans l'eau porale ou les quantités accumulées par un capteur passif de type DGT (cf. p. 68 pour plus de détails sur ces indicateurs). En revanche, des seuils de phytotoxicité ont été déterminés à partir de cultures hydroponiques, avec l'objectif de comparer à ces seuils les concentrations en cuivre mesurées dans l'eau porale des sols pour juger de leur phytotoxicité. Cette idée repose sur la relation étroite observée dans les sols entre la concentration en cuivre de l'eau porale et les effets phytotoxiques du cuivre (Lock et Janssen, 2003 ; Kader *et al.*, 2016). Le tableau 2.3 présente des valeurs seuil de toxicité cuprique – exprimées en concentration de cuivre en solution – obtenues pour différentes plantes.

Tableau 2.3. Seuils écotoxiques retrouvés dans la littérature pour différentes plantes cultivées en solution hydroponique ou en sol. Ces valeurs sont exprimées en $\mu\text{g/L}$.

	Milieu	Plante	Seuils de toxicité	Valeurs ($\mu\text{g/L}$)	Références
Cuivre total	Solution hydroponique	Vigne	CE50	250	Juang <i>et al.</i> , 2012
		Maïs	CE50	413	Ouzounidou <i>et al.</i> , 1995
		Blé dur	CE50	489	Michaud <i>et al.</i> , 2008
		Tournesol	CE50	607	Kolbas <i>et al.</i> , 2014
Cuivre ionique (Cu^{2+})	Solution hydroponique	Blé dur	CE50	4	Bravin <i>et al.</i> , 2010a
		Vigne	CE50	32	Garcia, 2004
	Eau porale de sols	Concombre	CE50	140	Kader <i>et al.</i> , 2016

En comparant avec les concentrations mesurées dans l'eau porale des sols viticoles, il apparaît clairement que ces valeurs sont dépassées, notamment pour la vigne dans certains sols acides fortement contaminés en cuivre (figure 2.7). L'étude faite sur l'évolution temporelle de la concentration en solution montre aussi un dépassement de ces seuils à certaines périodes de l'année (figure 2.5).

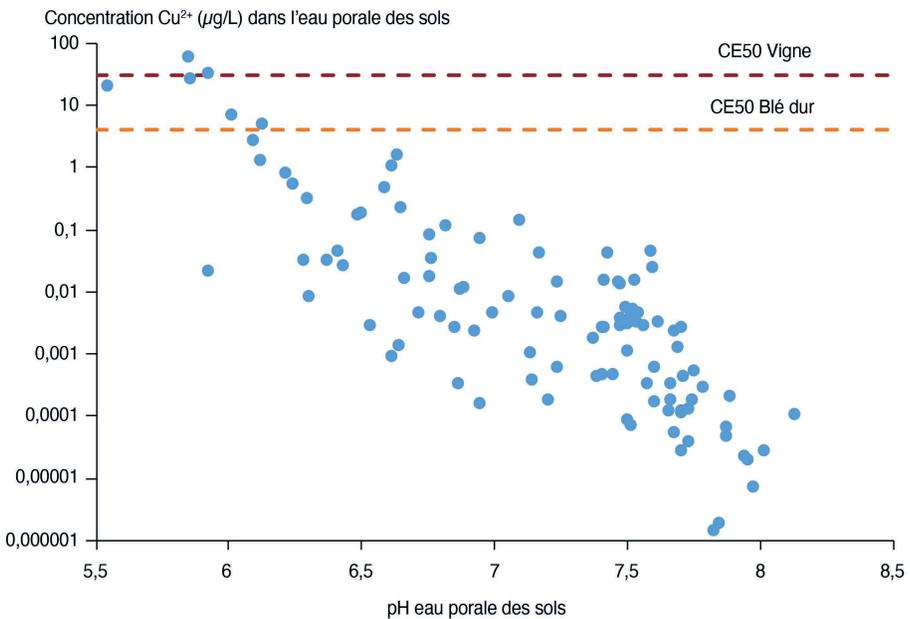


Figure 2.7. Comparaison entre des seuils écotoxiques pour la vigne ou le blé dur et les concentrations en Cu^{2+} mesurées dans l'eau porale de sols viticoles issus de différents vignobles français (d'après Ouédraogo *et al.*, 2022 ; Blondel, 2021).

Organismes telluriques

Le cuivre peut avoir des effets négatifs sur les organismes du sol constituant la méso ou microfaune ainsi que la microflore. À forte concentration, cet élément

peut impacter la survie des organismes. À plus faible concentration, des effets ont été observés sur la reproduction ou la croissance des vers de terre, des enchytrées et des collemboles (Sørensen et Holmstrup, 2005 ; Ruyters *et al.*, 2013). La reproduction s'avère être le paramètre le plus sensible à la contamination. Des effets génotoxiques et cytotoxiques ont été observés et semblent variables selon les espèces, le temps d'exposition et les formes chimiques du cuivre apporté (Wang *et al.*, 2018). Le comportement des organismes est aussi impacté par la contamination cuprique. Il a clairement été montré que les vers de terre et les enchytrées avaient des stratégies d'évitement des zones les plus contaminées (Bart *et al.*, 2017). Certaines espèces sont plus tolérantes que d'autres, comme cela a été observé chez les enchytrées *Enchytraeus albidus* et *Enchytraeus luxuriosus* (de Barros Amorim *et al.*, 2005) ou les collemboles *Folsomia candida*, *Sinella communis* et *Proisotoma minuta* (Greenslade et Vaughan, 2003). En conséquence, la biodiversité varie avec le niveau de contamination. L'abondance et la diversité des organismes du sol sont aussi affectées par les niveaux de biodisponibilité du cuivre.

Une récente synthèse de l'impact écotoxique du cuivre sur la biodiversité tellurique, et les échanges scientifiques qui en ont suivi, ont conclu « qu'une dose de 4 kg/ha/an ne présente pas de risque à court terme pour la biodiversité des sols dans certains vignobles mais pourrait constituer une menace dès à présent dans les vignobles les plus vulnérables (forte accumulation historique, conditions spécifiques de pH et de matière organique des sols) » (Karimi *et al.*, 2021 ; Imfeld *et al.*, 2021). En effet, ce n'est pas la dose du cuivre apporté, mais bien sa disponibilité, dépendant du pH, de la teneur en matières organiques des sols (et autres phases sorbantes) et de la teneur totale en cuivre, qu'il faut considérer. Cependant, les seuils de toxicité pour les espèces telluriques sont généralement exprimés en fonction de teneurs de cuivre total et non de valeurs de disponibilité. D'autre part, la plupart des évaluations des seuils écotoxicologiques sont réalisées en laboratoire, avec des espèces modèles, comme le ver du fumier *Eisenia fetida*, qui ne se retrouvent pas dans les sols viticoles. Nous manquons de références sur les espèces effectivement présentes dans les milieux. Ces biotests sont souvent de courte durée et la forme chimique du cuivre employée dans ces études conduit à surestimer les résultats (Chapman *et al.*, 2003). Par exemple, il a été observé que, contrairement à différentes formulations commerciales d'oxychlorure de cuivre ou de bouillie bordelaise, les sels de cuivre diminuaient le pH, ce qui peut augmenter la disponibilité du métal (Vázquez-Blanco *et al.*, 2020).

L'utilisation de sols artificiels tend à surestimer la biodisponibilité du métal comparé à un sol naturel (Spurgeon et Hopkin, 1995). La biodisponibilité diminue également en fonction du temps écoulé après l'apport de cuivre, par un phénomène appelé « vieillissement », qui correspond au changement de spéciation du métal et à son adsorption progressive sur les phases solides (Daoust *et al.*, 2006 ; Ruyters *et al.*, 2013). Par conséquent, cela conduit à des valeurs de toxicité très diverses. Le tableau 2.4 récapitule les valeurs seuils de CE50 et NOEC retrouvées

chez divers auteurs pour des teneurs de cuivre total dans les sols. Ces seuils sont très variables d'un sol à l'autre et cette variabilité s'explique dans de nombreux cas par la teneur en matière organique ou en oxydes, la CEC et le pH des sols utilisés. Des équations ont ainsi pu être déterminées à partir de ces paramètres du sol pour prédire les NOEC ou CE10 et CE50 pour certains organismes du sol (Criel *et al.*, 2008).

Tableau 2.4. Quelques seuils écotoxiques mentionnés dans la littérature pour les organismes de la mésofaune du sol.

Ce tableau présente les valeurs minimales et maximales retrouvées pour les différents sols testés dans les publications, exprimées en mg Cu/kg de sol (NA = non analysé).

Organisme	Critère	NOEC mg Cu/kg sol	CE50 mg Cu/kg sol	Références
Nématodes	Survie	NA	413-1061	Donkin et Dusenbery, 1993
	Reproduction	< 23-922	45-2270	Criel <i>et al.</i> , 2008
Collemboles	Reproduction	< 10-320	102-662	de Barros Amorim <i>et al.</i> , 2005 ¹⁶
	Mortalité	10 → 1000	75 → 1000	
Enchytrées	Reproduction	100 → 320	122 → 320	
	Mortalité	> 320	> 320	
Ver du fumier (<i>Eisenia fetida</i>)	Reproduction	54-328	72-778	Criel <i>et al.</i> , 2008
	Mortalité	NA	335-6190	Daoust <i>et al.</i> , 2006

Pour les micro-organismes du sol, la respiration, l'abondance et la diversité sont affectées par la contamination en cuivre (Scott-Fordsmann *et al.*, 2000 ; de Barros Amorim *et al.*, 2005 ; Fernández-Calviño *et al.*, 2010). Les communautés fongiques semblent plus tolérantes que les communautés bactériennes, leur croissance étant affectée à des doses plus élevées (Vázquez-Blanco *et al.*, 2020). Les activités enzymatiques des communautés microbiennes sont perturbées par l'excès de cuivre (Fernández-Calviño *et al.*, 2010 ; Mackie *et al.*, 2013), modifiant ainsi le fonctionnement des sols. Les activités enzymatiques semblent être les paramètres les plus sensibles pour rendre compte d'un effet sur les communautés microbiennes des sols. Pour tous ces paramètres, là encore, la dose induisant un effet varie très fortement selon les sols.

Bien que la croissance et la structure des communautés microbiennes soient négativement impactées par la présence de cuivre, le pH apparaît un facteur clef dans la composition de ces communautés et leur résistance face au cuivre (Vázquez-Blanco *et al.*, 2020). D'autres facteurs semblent aussi jouer un rôle non négligeable sur la tolérance des communautés microbiennes au cuivre, comme le taux de carbone organique (Soler-Rovira *et al.*, 2013) ou encore la texture du sol. Il paraît

16. Ces auteurs ayant comparé des seuils obtenus immédiatement après la contamination (3 jours) et des seuils obtenus après une période de « vieillissement » de 70 jours, nous avons préféré présenter ces dernières valeurs, plus réalistes.

donc pertinent de ne pas raisonner par rapport à la teneur totale en cuivre mais bien par rapport à la teneur disponible. Ces références manquent actuellement.

Gestion agronomique de la disponibilité

Méthodes de suivi de la disponibilité

La disponibilité environnementale du cuivre dans un sol s'évalue le plus souvent *via* une analyse de terre en utilisant des réactifs d'extraction chimique (eau, sels neutres, combinaison de sels et d'acides de force variable) qui mobilisent préférentiellement les éléments présents dans la solution de sol et dans le compartiment échangeable de la phase solide du sol. Aujourd'hui, le protocole le plus couramment utilisé pour évaluer la disponibilité de cuivre dans un sol est l'extraction en présence d'EDTA (éthylène diamine tétraacétique acid) (NF X31-120). En théorie, l'utilisation de molécules chélatantes telles que l'EDTA permet d'extraire efficacement le cuivre de la phase solide et d'estimer ainsi la capacité du sol à renouveler le cuivre dans la solution. L'interprétation de l'analyse de terre repose sur l'acquisition de références qui permettent de connaître la disponibilité « critique » du cuivre dans le sol, séparant les situations « normales » des situations « à risque de toxicité cuprique ».

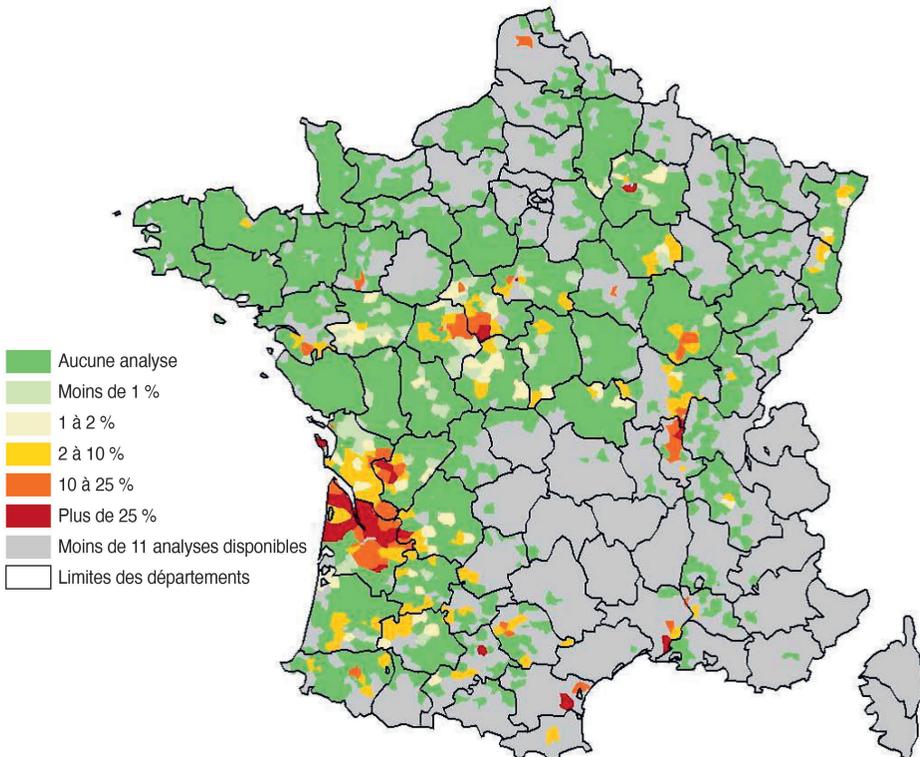


Figure 2.8. Pourcentage des valeurs de $\text{Cu}_{\text{EDTA}} > 60 \text{ mg/kg}$ par rapport au nombre d'analyses disponibles par canton (Baize *et al.*, 2006). Cette carte est tirée de la base de données des analyses de terres (BDAT).

Pour les sols viticoles, il semblerait qu'un seuil critique de disponibilité de cuivre soit utilisé par certains laboratoires d'analyses pour l'interprétation des teneurs en cuivre extrait à l'EDTA, et fixé à 60 mg/kg sans qu'il n'ait été possible de savoir précisément sur quels travaux ce seuil se fondait. Un exemple de cartographie de risque de toxicité cuprique est présenté en figure 2.8. La carte présente en rouge les cantons à fort risque de toxicité du cuivre pour lesquels plus de 25 % des analyses de terres présentent des valeurs de Cu_{EDTA} supérieures au seuil critique de 60 mg/kg. Ces cantons à risque correspondent le plus souvent à des cantons viticoles.

Parce que la matière organique, qu'elle soit solide ou en solution, conditionne fortement la disponibilité du cuivre dans le sol, il est souvent admis que le rapport entre la teneur en cuivre extraite à l'EDTA et la teneur en matière organique du sol est l'indicateur le plus pertinent du risque de toxicité cuprique. Ainsi, un sol avec un ratio $\text{Cu}_{\text{EDTA}}/\text{MO}$ supérieur à 30 serait à risque de toxicité cuprique pour les céréales à paille (Braun, 2019) – ce qui serait le cas par exemple d'un sol de vigne de $\text{Cu}_{\text{EDTA}} = 60 \text{ mg kg}^{-1}$ dont la teneur en MO serait inférieure à 2 %.

Estimer la disponibilité du cuivre à partir de réactifs d'extraction est un rêve de chimiste et la valeur prédictive de ce type d'indicateurs reste très perfectible. La figure 2.9 montre, par exemple, qu'en sols viticoles le cuivre extrait à l'EDTA est étroitement corrélé au cuivre total du sol extrait à l'eau régale¹⁷. La valeur prédictive du cuivre extrait à l'EDTA en termes de disponibilité dans le sol ne serait donc pas supérieure à celle du cuivre total, en contexte viticole. Ceci est peut-être dû à la source de contamination cuprique de ces sols, le cuivre apporté *via* les traitements fongicides étant *a priori* très facilement mobilisable par l'EDTA.

Aussi, en marge de ces méthodes d'extraction se développent des méthodes alternatives d'évaluation de la disponibilité du cuivre et des autres éléments traces dans le sol, parmi lesquelles les capteurs passifs dont la DGT pour « gradient diffusif en couche mince ». Cette méthode repose sur un dispositif accumulateur disposé à la surface d'un échantillon de terre ou directement dans un sol et accumulant le cuivre au prorata de sa concentration ionique en solution et de la capacité de réapprovisionnement à partir de la phase solide. Cette méthode intègre plus de processus du transfert sol-plante que de simples d'extractions et ses capacités prédictives s'avèrent souvent supérieures, notamment pour le cuivre (Zhang *et al.*, 2001). Elle a aussi l'avantage d'intégrer les fluctuations sur une durée et donc de prendre en compte la variabilité temporelle de la disponibilité. Par ailleurs, un biotest normalisé utilisant des plantes (ISO 16198), souvent nommé RHIZOtest (Bravin *et al.*, 2010b), permet d'intégrer un ensemble de processus encore plus large que la DGT intervenant dans le transfert sol-plante et notamment la bio-influence des racines (autrement appelé effet rhizosphère). Le RHIZOtest, tout comme la DGT, relève toutefois encore davantage du domaine de la recherche

17. L'eau régale est un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique utilisé pour dissoudre les constituants présents dans les sols afin d'en faire une analyse élémentaire. Cependant, ce réactif n'est pas capable de dissoudre les silicates. On parle d'analyse « pseudo-totale » lorsque l'on utilise ce réactif.

que de la pratique. Avant d'être diffusées, ces méthodes nécessitent d'être validées dans des contextes viticoles contrastés afin que nous acquérions, au moins pour le cuivre, des valeurs de références robustes permettant d'identifier les sols à risque de toxicité cuprique.

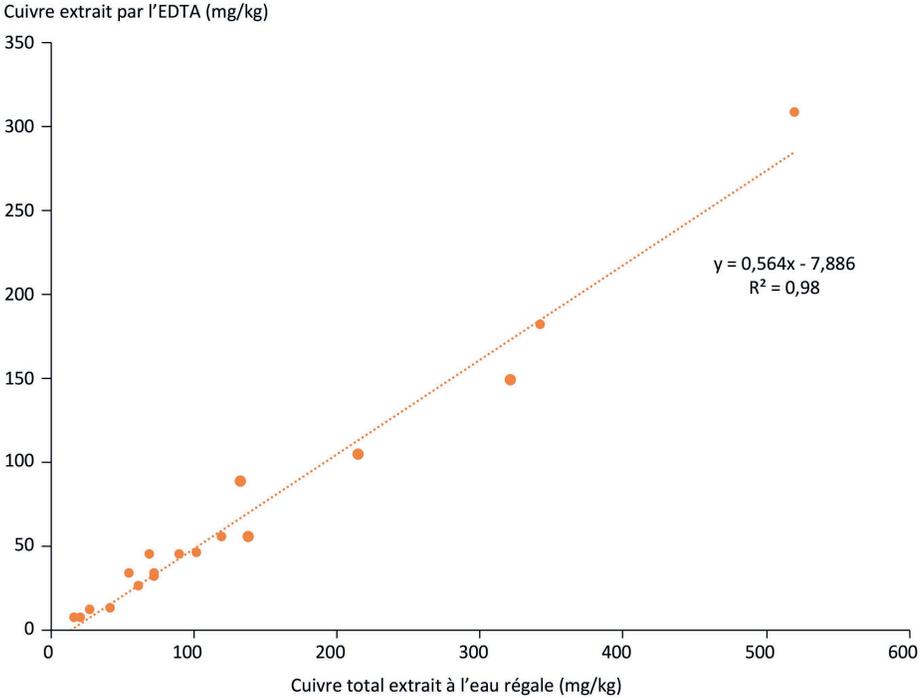


Figure 2.9. Relation entre le cuivre extrait par l'EDTA (méthode NF X31-120) et le cuivre total extrait à l'eau régale (méthode ISO 11466) pour des sols viticoles provenant de différentes régions françaises.

Quels leviers agronomiques pour contenir la disponibilité du cuivre ?

Contenir la disponibilité de cuivre passe par le fait de limiter au maximum les apports de fongicides à base de cuivre dans les parcelles de vigne à risque de toxicité cuprique. Toutefois, même si la quantité de cuivre apporté par ces fongicides a nettement diminué depuis une centaine d'années, il est difficile d'envisager à moyen terme de remplacer complètement le cuivre en viticulture (Andriveau *et al.*, 2017), notamment en viticulture biologique où l'utilisation de fongicides de synthèse est interdite. Il convient donc, dans ces parcelles à risque, de contenir la disponibilité du cuivre dans le sol *via* d'autres leviers agronomiques, notamment grâce à une bonne gestion du pH et de la teneur en matière organique du sol (Brunetto *et al.*, 2016).

Relever *et/ou* maintenir par chaulage (par apport au sol d'amendement calcaïque ou calco-magnésien) le pH du sol au-dessus de 6,5 est un moyen efficace pour contenir la disponibilité du cuivre dans le sol car l'adsorption de cet élément

sur la phase solide du sol et la complexation du cuivre par la matière organique en solution sont favorisées à pH élevé. Le chaulage a permis de régler dans les années 1960 le problème de toxicité cuprique sur jeunes plants de vigne observé dans les sols de graves, naturellement très acides (pH < 5), du vignoble bordelais (Delas, 1963).

Notons que le chaulage doit être bien maîtrisé afin que le pH du sol ne soit pas trop élevé (c'est-à-dire qu'il reste inférieur à 7,5) et n'induit une déficience en certains oligoéléments, notamment en fer. Ceci est particulièrement important dans les sols viticoles calcaires où la présence de cuivre en excès serait susceptible d'augmenter le risque de carence en fer (Michaud *et al.*, 2008), mais potentiellement aussi dans les horizons de surface des sols surchaulés.

Enrichir le sol par l'apport d'amendements organiques est probablement le moyen le plus efficace pour contenir la disponibilité du cuivre dans les sols, sous réserve que ces amendements soient peu chargés en cuivre. Cet effet « protecteur » des amendements organiques pour les organismes du sol s'explique avant tout par la capacité de la MO solide à sorber le cuivre sur la phase solide du sol et à celle de la MO dissoute à complexer le cuivre en solution. Il tient aussi, en contexte acide, à leurs propriétés alcalinisantes (Laurent *et al.*, 2020). L'apport de matière organique permet ainsi de corriger des situations de toxicité cuprique. La figure 2.10 montre qu'un apport de compost en surface peut limiter la toxicité cuprique et favoriser la croissance du blé dur sur un sol à antécédent viticole (Braun, 2019). L'auteur ajoute que l'effet « protecteur » de la MO vis-à-vis du cuivre semble davantage s'exprimer lorsque la matière organique n'est pas diluée par le labour. Le labour, notamment le labour profond, a d'ailleurs tendance à favoriser la minéralisation rapide de la matière organique et à augmenter les transferts vers la profondeur (Pierdet, 2020).

La phytoremédiation est parfois évoquée comme moyen de contenir les effets délétères de l'excès de cuivre en sols viticoles (Mackie *et al.*, 2012). Les systèmes viticoles sont des systèmes dans lesquels la culture de plantes de service est relativement aisée, que ce soit dans l'inter-rang ou en période de jachère. Mais quels services peuvent rendre ces cultures dites « de service » vis-à-vis de la problématique cuivre ? Ce qui semble faire consensus est que l'enherbement ou l'implantation d'engrais verts dans l'inter-rang permet de limiter les transferts latéraux (érosion éolienne et hydrique) et verticaux (lessivage et lixiviation) de cuivre, et ainsi de limiter la dissémination du cuivre vers les aquifères et les agroécosystèmes adjacents. Ces plantes de service seraient également susceptibles d'offrir une protection rhizosphérique aux organismes du sol (Cesco *et al.*, 2021) par la baisse locale de la disponibilité du cuivre dans leur rhizosphère issue de l'activité des racines. Pour bien jouer leur rôle, ces plantes de service pourraient être sélectionnées, en matière d'espèces et de variétés, pour leur capacité à tolérer le cuivre excédentaire des sols de vigne.



Figure 2.10. Impact de l'apport de compost en surface sur la toxicité du cuivre sur céréale à pailles dans un sol à antécédent viticole (© ARVALIS-Institut du végétal).

Ce qui est plus sujet à caution est que des plantes de service pourraient extraire des quantités de cuivre assez importantes pour alléger la charge en cuivre des sols viticoles. La phytoextraction de cuivre se heurte en effet à deux limites majeures qui freinent sa mise en place en viticulture : 1) la contamination en cuivre des sols de vigne – même si problématique pour la pérennité des agroécosystèmes viticoles – reste modérée comparée à la contamination métallique des sols dans lesquels la phytoextraction, par exemple de nickel, s'avère efficace, et 2) à notre connaissance, aucune plante terrestre hyperaccumulatrice de cuivre, c'est-à-dire capable d'accumuler plus de $300 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ dans ses organes aériens, n'a à ce jour été identifiée, alors qu'il existe de nombreuses plantes hyperaccumulatrices de nickel, de zinc ou cadmium. Phytoextraire ne serait-ce qu' 1 kg Cu/ha/an ne semble à ce jour pas aisé en contexte viticole (Cornu *et al.*, 2020), ce qui semble peu au regard des quantités de cuivre apportées annuellement par le biais des traitements fongicides à base de cuivre.

Le cuivre reste actuellement le moyen le moins problématique pour lutter le plus naturellement possible contre le mildiou

Le cuivre, utilisé à doses très modérées comme aujourd'hui, est un fongicide multisite d'intérêt, neutralisé par la matière organique du sol, en attente tout au moins d'autres solutions alternatives à celles des traitements phytosanitaires de synthèse.

La prise de conscience écologique qui a amené des producteurs à s'affranchir des molécules chimiques de synthèse en vogue à partir des années 1950 les a conduits à établir les bases de l'agriculture biologique, en revenant aux fondamentaux de l'agronomie.

Leur volonté de respecter autant que possible les cycles du vivant leur a permis de progresser dans les connaissances scientifiques et de limiter graduellement les doses de cuivre employées. Cet apprentissage s'est fait en réduisant d'abord les doses de cuivre à chaque traitement, suite au constat que le lessivage après 20 mm de pluie environ nécessitait un renouvellement de protection, quelle que soit la dose employée préalablement.

En établissant en 2006 une dose de 6 kg/ha/an en moyenne sur cinq années, la réglementation de l'agriculture biologique validait cette baisse de huit à dix fois des doses employées jusqu'à l'arrivée des molécules de synthèse. Elle validait également une baisse de 40 % par rapport à la dose permise en agriculture conventionnelle (10 kg/ha/an).

En tant que vigneron biologique en Champagne, dans une région soumise régulièrement aux influences océaniques, 4 kg/ha est la dose que j'ai utilisée en moyenne de 2012 à 2017, soit exactement la moyenne qui est ressortie en 2018 de notre enquête sur les usages des vignerons bio champenois. Si, pour la plupart de ces années, je n'ai pas eu besoin de 4 kg/ha, en 2012 et 2016, il m'a néanmoins fallu renouveler davantage mes protections cupriques lessivées par des épisodes pluvieux à répétition et dépasser cette dose de 4 kg/ha, sans atteindre toutefois celle de 6 kg/ha en moyenne autorisée à cette époque.

Le lissage pluriannuel des doses pratiquées par les vignerons bio a montré son efficacité pour baisser la dose moyenne, tout en permettant de répondre plus efficacement à des conditions climatiques exceptionnelles. Mais cette pratique empirique n'a jamais été évaluée par les agences chargées de l'estimation des risques liés à l'usage des matières actives.

En n'ayant pas statué sur ce principe de lissage au niveau politique lors de la ré-autorisation du cuivre en 2018, les ministres européens ont laissé aux agences nationales la tâche de décider de cette possibilité de lissage, sans en avoir construit au préalable les outils et expérimentations nécessaires à l'appréciation de ce mode d'utilisation. Dans cette optique de redéfinition des futures AMM, nous notons avec satisfaction que les usages et les limites d'utilisation sur le terrain, souvent validés par l'empirisme des vignerons, ont été repris par l'Anses dans le rapport de l'auto-saisine qu'elle a rendu public en 2022.

Nous espérons que les essais entrepris par les fabricants de produits cupriques depuis deux ou trois saisons pour estimer l'impact du cuivre avec un protocole incluant une variabilité annuelle permettront de considérer favorablement cet usage de bon sens lors de la prochaine évaluation du cuivre en 2025.

Le cuivre est un héritage du passé, que les viticultures biologiques et de préservation des sols sont les plus adaptées à gérer aujourd'hui pour éviter sa diffusion dans l'environnement. Nous voyons bien par la pratique des couverts végétaux et des engrais verts que nos sols champenois sont très résilients et ne montrent pas d'effet notable du cuivre sur ceux-ci. Nous pensons que les doses maintenant utilisées sont certainement très proches de celles que des sols vivants peuvent neutraliser annuellement par captation par la matière organique produite ou apportée.

Le cuivre n'est pas pour moi la solution définitive contre le mildiou ; son usage en doses modérées n'est pas possible sans l'acceptation préalable de risques de perte de récolte, tant son efficacité à ces doses est loin de l'idée d'un traitement « d'assurance ». Mais il reste le moyen le moins problématique pour poursuivre le plus naturellement possible cette culture de la vigne.

Les moyens de protection complémentaires que nous cherchons à travers l'usage de plantes et de minéraux ne nous permettent pas de nous affranchir du cuivre. En année à faible pression, ils permettent d'améliorer un peu l'efficacité du cuivre, mais en année à pression forte, ils sont notoirement insuffisants, comme l'année 2021 vient encore de nous le montrer.

Les nouvelles règles imposées pour les pulvérisations aux abords des habitations laissent la possibilité d'utiliser du cuivre. En Champagne, qui est l'une des régions largement concernées par ces distances de sécurité, les vignerons conventionnels expérimentent ainsi, par obligation, des parcours de protection sans pesticides de synthèse. Je vois parmi eux maintenant un nouveau regard sur nos pratiques biologiques et je constate que les nouvelles conversions bio ont suivi en corrélation une belle courbe de progression. L'usage modéré du cuivre, avec son mode d'action multisite sans génération de résistances, montre ainsi toute son efficacité pour limiter l'usage des molécules de synthèse, notamment celles classées CMR et PE. Il permet aussi de préserver la valeur du foncier viticole autour de nos villages.

J'espère fermement que nous trouverons d'autres moyens à l'avenir pour renforcer la résistance de nos cépages, afin de nous affranchir en grande partie de cette pression permanente que nous subissons pour préserver nos récoltes.

Témoignage de Pascal Doquet, président de l'Association des Champagnes biologiques, référent à la FNAB pour le dossier du cuivre.

Conclusion et perspectives

L'historique de l'usage du cuivre en viticulture, sur plus d'une centaine d'années, a conduit à une contamination des sols viticoles pouvant atteindre des niveaux élevés. Le cuivre, qui a une forte affinité pour la matière organique, s'accumule en surface et peut être incorporé en profondeur lors des labours. Il peut avoir des effets délétères pour les plantes et organismes du sol. Nous manquons de références permettant de définir des seuils de toxicité, sur la base d'indicateurs de la (bio)disponibilité environnementale, et ce pour une large gamme d'organismes réellement présents dans les sols, ce qui est indispensable pour construire une réglementation protectrice des sols vivants.

Il apparaît essentiel de gérer cet héritage en limitant la disponibilité de cet élément par des méthodes agronomiques pour éviter les effets toxiques, et en parallèle de réduire au maximum son usage notamment dans les sols déjà fortement contaminés.

L'apport de matières organiques exogènes est généralement bénéfique à la santé des sols. Cependant, leur rôle est encore à mieux comprendre, notamment pour identifier les matières organiques les plus complexantes qui permettraient de

« bloquer » sur le long terme le cuivre sous une forme peu mobile et peu disponible pour les organismes vivants.

Des suivis *in situ* de cette disponibilité nous permettraient de mieux comprendre les effets des pratiques agricoles et des conditions climatiques pour pouvoir conseiller les meilleures pratiques à adopter pour une viticulture durable.

Références bibliographiques et numériques

- Adriano D.C., 2001. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. New York : Springer (2nd ed.), 867 p.
- Anatole-Monnier L., 2014. *Effets de la contamination cuprique des sols viticoles sur la sensibilité de la vigne à un cortège de bioagresseurs*. Thèse de doctorat (écologie et environnement), université de Bordeaux. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01198938/file/MONNIER_LAETITIA_2014.pdf.
- Andrivon D., Bardin M., Bertrand C., Brun L., Daire X., Fabre F. *et al.*, 2017. *Peut-on se passer du cuivre en protection des cultures biologiques ?* Synthèse du rapport d'expertise scientifique collective. Paris : INRA, 66 p. <https://www.inrae.fr/sites/default/files/pdf/expertise-cuivre-en-ab-synthese-francais-1.pdf>.
- Arenas-Sánchez A., Rico A., Rivas-Tabares D., Blanco A., Garcia-Doncel P., Romero-Salas A. *et al.*, 2019. Identification of contaminants of concern in the upper Tagus river basin (central Spain). Part 2 : Spatio-temporal analysis and ecological risk assessment. *Science of the Total Environment* 667, 222-233. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.286>.
- Babcsányi I., Chabaux F., Granet M., Meite F., Payraudeau S., Duplay J. *et al.*, 2016. Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment : insights from copper stable isotopes. *Science of the Total Environment* 557-558, 154-162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.037>.
- Baize D., 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. Paris : Inra, 410 p.
- Baize D., Saby N., Walter C., 2006. Le cuivre extrait à l'EDTA dans les sols de France : probabilités de carences et de toxicités selon la BDAT. *Étude et Gestion des Sols* 13(4), 259-268.
- Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J.H., Orgiazzi A., Jones A. *et al.*, 2018. Copper distribution in European topsoils : an assessment based on Lucas soil survey. *Science of the Total Environment* 636, 282-298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>.
- Banas D., Marin B., Skraber S., Chopin E.I.B., Zanella A., 2010. Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France). *Environmental Pollution* 158, 476-482. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S026974910900428X?via%3Dihub>.
- Bart S., Laurent C., Péry A.R.R., Mougin C., Pelosi C., 2017. Differences in sensitivity between earthworms and enchytraeids exposed to two commercial fungicides. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 140, 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.02.052>.
- Besnard E., Chenu C., Robert M., 2001. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution* 112(3), 329-337. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00151-2).
- Besnard E., Folkert F. van Oort, Jongmans T., 2002. *Amendements organiques, distribution du cuivre et structure des sols en Champagne : les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. Paris : INRA, 566 p. (coll. Un point sur).

- Blondel P., 2021. *Analyse de la contamination en cuivre de sols viticoles cultivés en agriculture biologique*. Master 2, université de Bordeaux.
- Branas J., 1984. Histoire et fonction du cuivre dans la viticulture de qualité. *Le Progrès agricole et viticole* 22, 521-523.
- Braun P., 2019. Cuivre : de la carence à la toxicité. *Perspectives agricoles* 464, 49-51.
- Bravin M., 2007. *Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé dur cultivé en sols à antécédent viticole*. Thèse de doctorat, Montpellier SupAgro, 203 p.
- Bravin M.N., Garnier C., Lenoble V., Gérard F., Dudal Y., Hinsinger P., 2012. Root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 256-268. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.031>.
- Bravin M.N., Le Merrer B., Denaix L., Schneider A., Hinsinger P., 2010a. Copper uptake kinetics in hydroponically grown durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) as compared with soil's ability to supply copper. *Plant and Soil* 331, 91-104. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0235-3>.
- Bravin M.N., Michaud A., Laravi B., Hinsinger P., 2010b. RHIZOtest : a plant-based biotest to account for rhizosphere processes when assessing copper bioavailability. *Environmental Pollution*, 158(10), 3330-3337. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.07.029>.
- Brun L.A., Mailliet J., Richarte J., Herrmann P., Remy J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution* 102(2-3), 151-161.
- Brunetto G., Bastos de Melo G.W., Terzano R., Del Buono D., Astolfi S., Tomasi N. *et al.*, 2016. Copper accumulation in vineyard soils : rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity. *Chemosphere* 162, 293-307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.104>.
- CE (Commission européenne), 2018. *Règlement d'exécution (UE) 2018/1981 de la Commission du 13 décembre 2018 renouvelant l'approbation des substances actives « composées de cuivre » comme substances dont on envisage la substitution, conformément au règlement (CE) n° 1107/2009 du Parlement européen et du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, et modifiant l'annexe du règlement d'exécution (UE) n° 540/2011 de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32018R1981#:~:text=R%C3%A8glement%20d'ex%C3%A9cution%20\(UE\),sur%20le%20march%C3%A9%20des%20produits](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32018R1981#:~:text=R%C3%A8glement%20d'ex%C3%A9cution%20(UE),sur%20le%20march%C3%A9%20des%20produits).
- Cesco S., Pii Y., Borruso L., Orzes G., Lugli P., Mazzetto F. *et al.*, 2021. A smart and sustainable future for viticulture is rooted in soil : how to face Cu toxicity. *Applied Sciences*, 11(3), 907. <https://doi.org/10.3390/app11030907>.
- Chapman P.M., Wang F., Janssen C.R., Goulet R.R., Kamunde C.N., 2003. Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids : current status. *Human and Ecological Risk Assessment* 9(4), 641-697. <https://doi.org/10.1080/713610004>.
- Chopin E.I.B., Marin B., Mkoungafoko R., Rigaux A., Hopgood M.J., Delannoy E. *et al.*, 2008. Factors affecting distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (*Vitis vinifera* L.) in the Champagne region of France. *Environmental Pollution* 156(3), 1092-1098. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.015>.
- Cornu J.Y., 2017, Biogéochimie des oligoéléments. In Colomb B. (dir.), *Guide de la fertilisation raisonnée*. Paris : Éditions France Agricole (2^e éd.), 606 p., 163-184.
- Cornu J.Y., Lebeau T., Waterlot C., 2020. Phytoextraction du cuivre : intérêt et limites à sa mise en œuvre en viticulture. *Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques* 177, 35-37.

Criel P., Lock K., Van Eeckhout H., Oorts K., Smolders E., Janssen C.R., 2008. Influence of soil properties on copper toxicity for two soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(8), 1748-1755. <https://doi.org/10.1897/07-545.1>.

Daoust C.M., Bastien C., Deschênes L., 2006. Influence of soil properties and aging on the toxicity of copper on compost worm and barley. *Journal of Environmental Quality* 35(2), 558-567.

de Barros Amorim M.J., Römbke J., Schallnaß H.J., Soares A.M.V.M., 2005. Effect of soil properties and aging on the toxicity of copper for *Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus luxuriosus* and *Folsomia candida*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24(8), 1875-1885. <https://doi.org/10.1897/04-505R.1>.

Delas J., 1963. La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. *Agrochimica* 7, 258-288.

Djae T., Bravin M.N., Garnier C., Doelsch E., 2016. Parameterizing the binding properties of dissolved organic matter with default values skews the prediction of copper solution speciation and ecotoxicity in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36, 898-905. <https://doi.org/10.1002/etc.3622>.

Donkin S.G., Dusenbery D.B., 1993. A soil toxicity test using the nematode *Caenorhabditis elegans* and an effective method of recovery. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 25, 145-151. <https://doi.org/10.1007/BF00212125>.

Fernández-Calviño D., Soler-Rovira P., Polo A., Díaz-Raviña M., Arias-Estévez M., Plaza C., 2010. Enzyme activities in vineyard soils long-term treated with copper-based fungicides. *Soil Biology and Biochemistry* 42(12), 2119-2127. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.08.007>.

Flores-Vélez L.M., Ducaroir J., Jaunet A.M., Robert M., 1996. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47(4), 523-532.

Garcia O., 2004. *Accumulation du cuivre dans quelques sols viticoles du Languedoc-Roussillon et seuil de toxicité sur vigne*. Mémoire de DAA, ENSA-M (Montpellier), 31 p.

Greenslade P., Vaughan G.T., 2003. A comparison of *Collembola* species for toxicity testing of Australian soils. *Pedobiologia* 47(2), 171-179. <https://doi.org/10.1078/0031-4056-00180>.

Imfeld G., Duplay J., Payraudeau S., 2021. Commentaires sur l'article de Karimi *et al.* (2021), *Études et Gestion des Sols* 28,71-92. hal-03498086.

Juang K.W., Lee Y.I., Lai H.Y., Wang C.H., Chen B.C., 2012. Copper accumulation, translocation, and toxic effects in grapevine cuttings. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1315-1322.

Kader M., Lamb D.T., Wang L., Megharaj M., Naidu R., 2016. Predicting copper phytotoxicity based on pore-water pCu. *Ecotoxicology* 25, 481-490. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1605-7>.

Karimi B., Masson V., Guillard C., Leroy E., Pellegrinelli S., Giboulot E. *et al.*, 2021. La biodiversité des sols est-elle impactée par l'apport de cuivre ou son accumulation dans les sols vignes ? Synthèse des connaissances scientifiques. *Étude et Gestion des Sols* 28, 71-92. https://www.afes.fr/wp-content/uploads/2021/01/EGS_2021_28_Karimi_71-92.pdf.

Kolbas A., Marchand L., Herzig R., Nehnevajova E., Mench M., 2014. Phenotypic seedling responses of a metal-tolerant mutant line of sunflower growing on a Cu-contaminated soil series : potential uses for biomonitoring of Cu exposure and phytoremediation. *Plant and Soil* 376(1-2), 377-397. <http://www.jstor.org/stable/42953119>.

Laurent C., Bravin M.N., Crouzet O., Pelosi C., Tillard E., Lecomte P. *et al.*, 2020. Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates

- copper and zinc availability despite contamination. *Science of The Total Environment* 709, 135927. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135927>.
- Lock K., Janssen C.R., 2003. Influence of aging on copper bioavailability in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 1162-1166.
- Mackie K.A., Muller T., Kandeler E., 2012. Remediation of copper in vineyards – A mini review. *Environmental Pollution* 167, 16-26.
- Mackie K.A., Müller T., Zikeli S., Kandeler E., 2013. Long-term copper application in an organic vineyard modifies spatial distribution of soil micro-organisms. *Soil Biology and Biochemistry* 65, 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.06.003>.
- Martinez C.E., McBride M.B., 1999. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems. *Environmental Science & Technology* 33(5), 745-750. <https://doi.org/10.1021/es980576c>.
- Masson M., Blanc G., Schäfer J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary *via* its major tributaries. *Science of the Total Environment* 370, 133-146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.011>.
- Michaud A.M., Bravin M.N., Galleguillos M., Hinsinger P., 2007. Copper uptake and phytotoxicity as assessed *in situ* for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant and Soil* 298, 99-111. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9343-0>.
- Michaud A.M., Chappellaz C., Hinsinger P., 2008. Copper phytotoxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.). *Plant and Soil* 310, 151-165. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9642-0>.
- Mirlean N., Roisenberg A., Chies J.O., 2007. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environmental Pollution* 149(1), 10-17.
- Ouédraogo F., Cornu J.C., Janot N., Nguyen C., Sourzac M., Parlanti É. *et al.*, 2022. Do DOM optical parameters improve the prediction of copper availability in vineyard soils ? *Environmental Science and Pollution Research* 29, 29268-29284. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16361-5>.
- Ouzounidou G., Čiamporová M., Moustakas M., Karataglis S., 1995. Responses of maize (*Zea mays* L.) plants to copper stress. I. Growth, mineral content and ultrastructure of roots. *Environmental and Experimental Botany* 35(2), 167-176. [https://doi.org/10.1016/0098-8472\(94\)00049-B](https://doi.org/10.1016/0098-8472(94)00049-B).
- Parat C., Chaussod R., Leveque J., Dousset S., Andreux F., 2002. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science* 53, 663-669. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00478.x>.
- Peijnenburg W.J.G.M., Posthuma L., Eijsackers H.J.P., Allen H.E., 1997. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicology Environmental Safety* 37(2), 163-172.
- Pierdet M., 2020. *Évolution spatiale et temporelle de la mobilité des contaminants organiques et inorganiques dans des sols viticoles contrastés*. Thèse de doctorat, université de Bordeaux, 368 p.
- Regourd D., 2000. *Incidences du type de sol et des pratiques culturales sur des paramètres de qualité biologique des sols viticoles du Frontonnais*. Compte rendu ITV, 18 p.
- Reuter D.J., Robinson J.B., 1997. *Plant analysis : an interpretation manual*. Melbourne : CSIRO publishing, 572 p.

- Rooney C.P., Zhao F.J., McGrath S.P., 2006. Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(3), 726-732. <https://doi.org/10.1897/04-602R.1>.
- Ruyters S., Salaets P., Oorts K. & Smolders E., 2013. Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe : a survey. *Science of the Total Environment* 443, 470-477. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.001>.
- Sacristán D., Recatalá L., Viscarra Rossel R.A., 2015. Toxicity and bioaccumulation of Cu in an accumulator crop (*Lactuca sativa* L.) in different Australia agricultural soils. *Scientia Horticulturae* 193, 346-352.
- Sauvé S., McBride M.B., Norvell W.A., Hendershot W.H., 1997. Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils : effects of copper level ; pH and organic matter. *Water, Air and Soil Pollution* 100, 133-149. <https://doi.org/10.1023/A:1018312109677>.
- Scott-Fordsmann J.J., Krogh P.H., Weeks J.M., 2000. Responses of *Folsomia fimetaria* (Collembola : Isotomidae) to copper under different soil copper contamination histories in relation to risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(5), 1297-1303. <https://doi.org/10.1002/etc.5620190511>.
- Sogreah, Ademe, 2007. *Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine : bilan qualitatif de la contamination par les éléments traces métalliques et les composés traces organiques et application quantitative pour les éléments traces métalliques*. Paris : Ademe, 329 p.
- Soler-Rovira P., Fernández-Calviño D., Arias-Estévez M., Plaza C., Polo A., 2013. Respiration parameters determined by the ISO-17155 method as potential indicators of copper pollution in vineyard soils after long-term fungicide treatment. *Science of the Total Environment* 447, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.077>.
- Sørensen T.S., Holmstrup M., 2005. A comparative analysis of the toxicity of eight common soil contaminants and their effects on drought tolerance in the collembolan *Folsomia candida*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 60(2), 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.02.001>.
- Spurgeon D.J., Hopkin S.P., 1995. Extrapolation of the laboratory-based OECD earthworm toxicity test to metal-contaminated field sites. *Ecotoxicology* 4(3), 190-205. <https://doi.org/10.1007/BF00116481>.
- Vázquez-Blanco R., Arias-Estévez M., Bååth E., Fernández-Calviño D., 2020. Comparison of Cu salts and commercial Cu based fungicides on toxicity towards microorganisms in soil. *Environmental Pollution* 257, 113585. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113585>.
- Wang Q.Y., Sun J.Y., Xu X.J., Yu H.W., 2018. Integration of chemical and toxicological tools to assess the bioavailability of copper derived from different copper-based fungicides in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 161, 662-668. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.041>.
- Warne M.S.J., Heemsbergen D., Stevens D., McLaughlin M., Cozens G., Whatmuff M. *et al.*, 2008. Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 786-792.
- Zhang H., Zhao F.J., Sun B., Davison W., McGrath S.P., 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science and Technology* 35(12), 2602-2607.