



HAL
open science

Les éléments traces métalliques dans les écosystèmes : Transfert sol-plante

Valérie Sappin-Didier

► **To cite this version:**

Valérie Sappin-Didier. Les éléments traces métalliques dans les écosystèmes: Transfert sol-plante. Master. BEC Sciences de la terre et Environnement, écologie, spécialité "Biodiversité et écosystèmes continentaux", Université Bordeaux 1, France. 2023. hal-04712492

HAL Id: hal-04712492

<https://hal.inrae.fr/hal-04712492v1>

Submitted on 27 Sep 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.



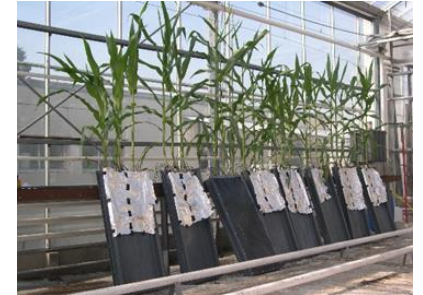
Master II BEE – Parcours BFT
Décembre 2023



Les éléments traces métalliques dans les écosystèmes :

Transfert sol-plante

Valérie Sappin-Didier
valerie.sappin-didier@inrae.fr



INRAE



Plan

- Définitions - ETM
- Origine des ETM et transferts dans les systèmes
- Notion de biodisponibilité
- Transfert sol-solution-plante
- Transfert dans la plante -Mécanismes de tolérance / d'adaptation
- Modélisation du transfert sol-plante
- Cas du Cd dans l'alimentation
- Quelques conclusions

Définitions

Eléments Traces Métalliques (ETM)

ou

Contaminants minéraux

Les éléments traces métalliques (ETM)

- Naturels, ne se dégradent pas
- Contaminant minéraux ou éléments traces métallique (ETM)

- Métaux
- Métalloïdes

- Présent dans la croûte terrestre

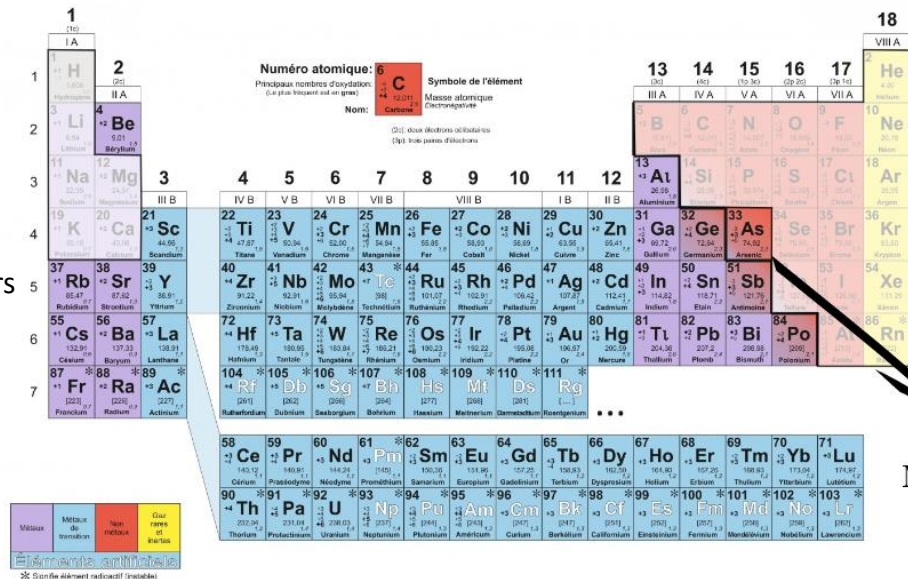
= Notion de faible quantité : [ETM] < 0.1 %

Soit à eux tous 0,6 % du total vs 99.4 % pour éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn)

- Présent dans les organismes vivants

= Eléments traces dans organismes vivants : < 0.01%

- ancien terme : *métaux lourds (pas de fondement scientifique)*

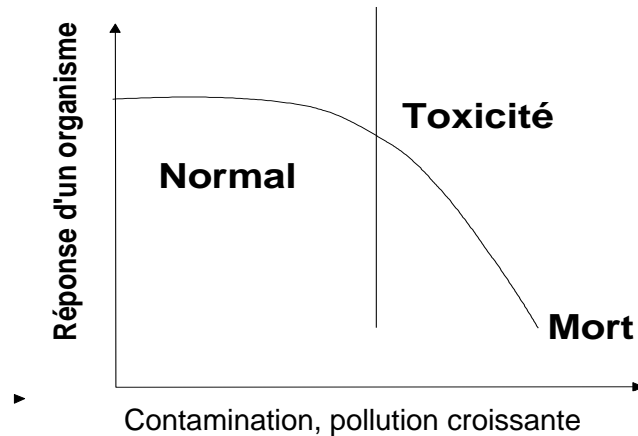


Métalloïdes

Les éléments traces métalliques (ETM)

ETM non essentiels

Aucunes fonctions physiologiques reconnues actuellement (toxiques)



Pb, Cd, Hg, Sb, Tl, W : Homme, végétaux

B: Homme

As, Cr, F: végétaux

Element	Essentiel ou non		Toxique	
	Plantes	Animaux	Plantes	Animaux
Ag	Non	Non	Oui	Oui
As	Non	Oui	Oui	Oui
B	Oui	Non	Oui	Oui
Cd	Non	Non	Oui	Oui
Co	Oui	Oui	Oui	Oui
Cr	Non	Oui	Oui	Oui
Cu	Oui	Oui	Oui	Oui
F	Non	Oui	Oui	Oui
Fe	Oui	Oui	Oui	Oui
Hg	Non	Non	Oui	Oui
Mn	Oui	Oui	Oui	Oui
Mo	Oui	Oui	Oui	Oui
Ni	Oui	Oui	Oui	Oui
Pb	Non	Non	Oui	Oui
Sb	Non	Non	Oui	Oui
Se	Oui	Oui	Oui	Oui
Sn	Non	Oui	Oui	Oui
Tl	Non	Non	Oui	Oui
W	Non	Non	Oui	Oui
Zn	Oui	Oui	Oui	Oui

Définition

- Contamination :

si concentration en élément est supérieure à un niveau moyen (à normale)

- Pollution :

si il y a un effet négatif avéré sur un organisme vivant (organisme-cible) :
bactérie, ver de terre, plante, homme.

Effets majeurs toxiques et écotoxiques des ETM

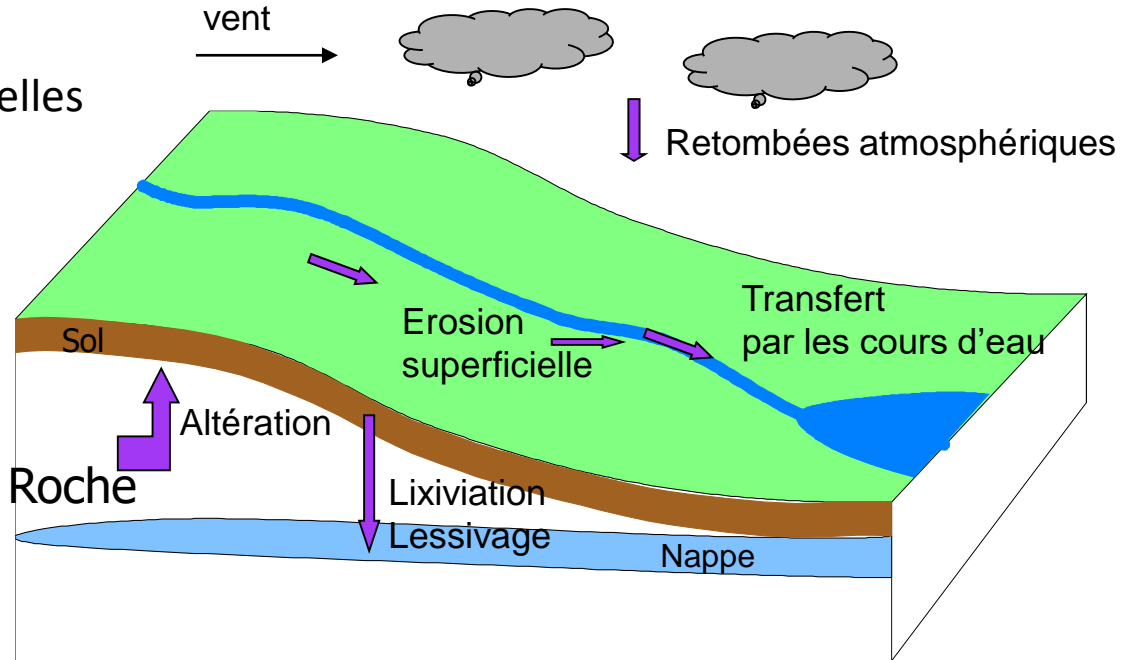
ETM	Effets
As	Toxique – possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie, cancérigène, problème osseux (Ca/Cd) (maladie Itaï-itaï)
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, écotoxique pour les plantes et les algues à niveaux modérés
Hg	Toxique chronique et aiguë
Ni	Allergie de peau, maladies respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Zn	Ecotoxique pour les végétaux à fortes teneurs

Origines des ETM ?

Origines des ETM

- Altération des roches
- Pédogénèse
- Apports atmosphériques naturels (cendres volcaniques)

Origines naturelles



Exemples de teneurs en ETM dans les roches

en mg/kg

D'après Kabata-Pendias , 2000

	Ultra basique	Basaltes	Granites	Argiles	Schistes	Calcaires	Grès
Cr	1600-3400	170-200	4-25	80-120	60-100	5-16	20-40
Co	100-200	35-50	1-7	14-20	11-20	0.1-3	0.3-10
Ni	1400-2000	130-160	5-15	40-90	50-70	7-20	5-20
Cu	10-40	60-120	10-30	40-60	40	2-10	5-30
Zn	40-60	80-120	40-60	80-120	80-120	10-25	15-30
As	0.5-1	0.6-2	1-2.6	13	5-13	1-2.4	1-1.2
Cd	0.03-0.05	0.13-0.22	0.09-0.20	0.3	0.22-0.3	0.035	0.05
Hg			0.08	0.2-0.40	0.18-0.4	0.04-0.05	0.04-0.1
Pb	0.1-1	3-8	15-24	20-40	18-25	3-10	5-10
Sn	0.35-0.5	0.9-1.5	1.5-3.6	6-10	6	0.5	0.5

Fond Pédogéochimique Naturel :

Définition

- Concentration naturelle en un élément dans un horizon de sol résultant de l'évolution géologique et pédologique, sans apport anthropique

Fond Pédogéochimique Français

Concentrations en mg/kg dans les horizons de surface

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn
Min.	0.01	0.4	0.2	0.01	0.1	0.6	0.01	0.4
Max.	17.1	2262	663	11.6	1333	1560	9.2	2707
Moyenne	0.39	41.6	17.4	0.08	24.1	30.3	0.26	68.0

<http://etm.orléans.fr>

Concentrations médianes des sols cultivés français

en mg/kg

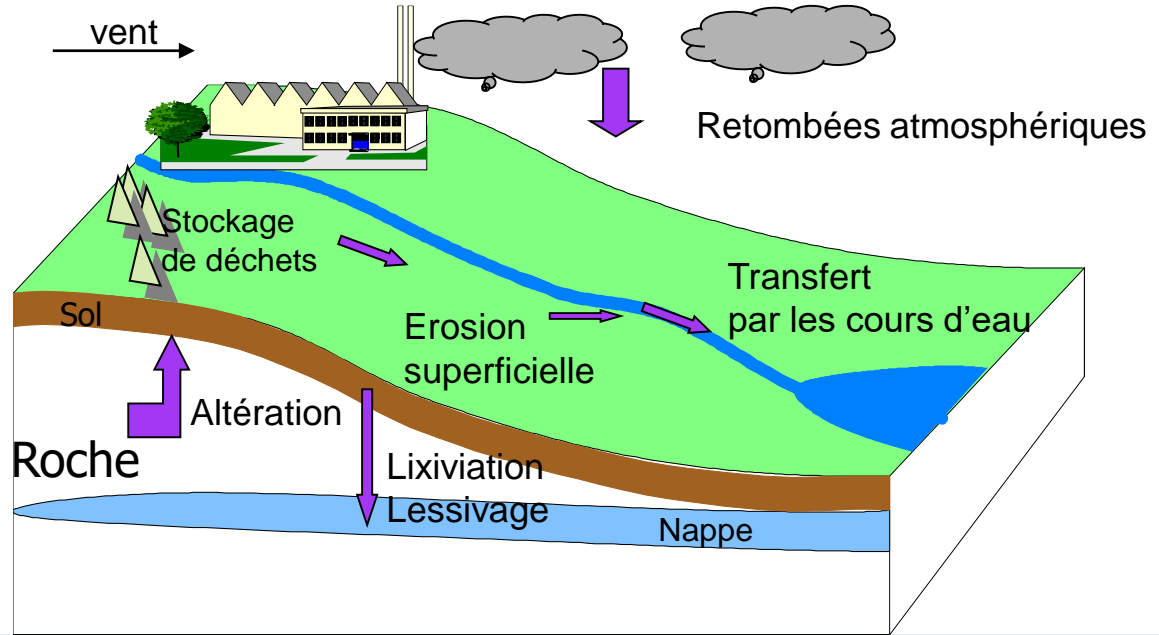
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Sableux	0.03	1.4	14.1	3.2	4.2	16.4	17
Limoneux	0.1	6.2	37.9	6.2	12.5	23.1	40
Equilibré	0.11	14.2	60.3	11.8	27.6	27	63.5
Argileux	0.21	19	76	14.5	38.4	40.7	98
Très argileux	0.2	18.8	100	16.7	57.7	42.1	432

<http://etm.orléans.fr>

Origines des ETM

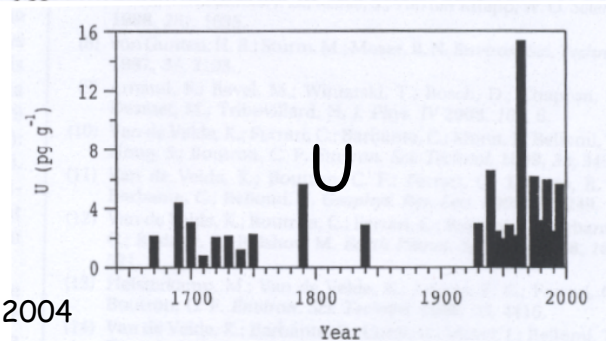
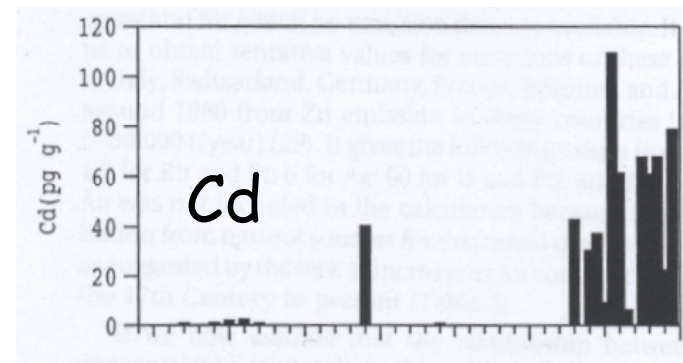
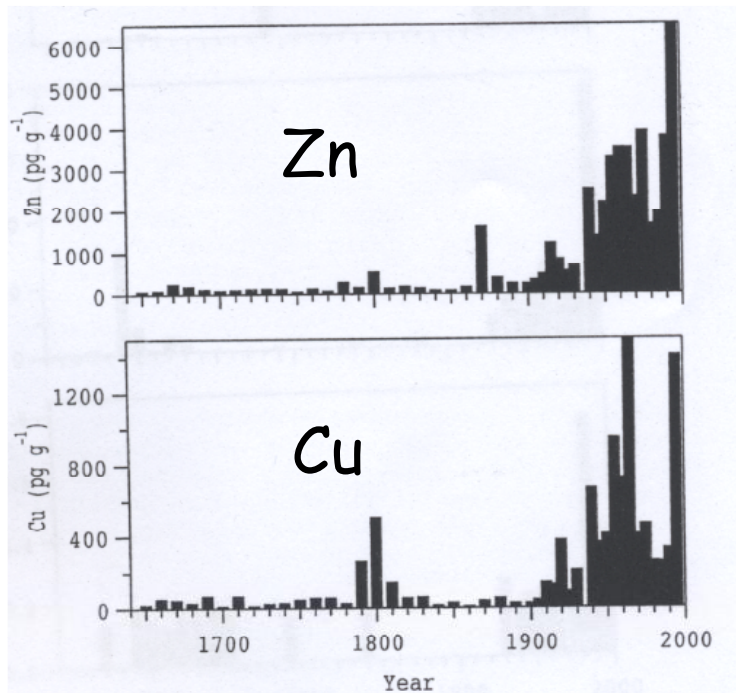
Sources contaminations anthropiques

- Apports atmosphériques liés à l'activité humaine (industries, trafic routier, ...)
- Apports liés à la gestion des déchets, exploitation minière.....



Sources de contamination : atmosphériques

Historique des dépôts : reconstitutions à partir de carottes de glace

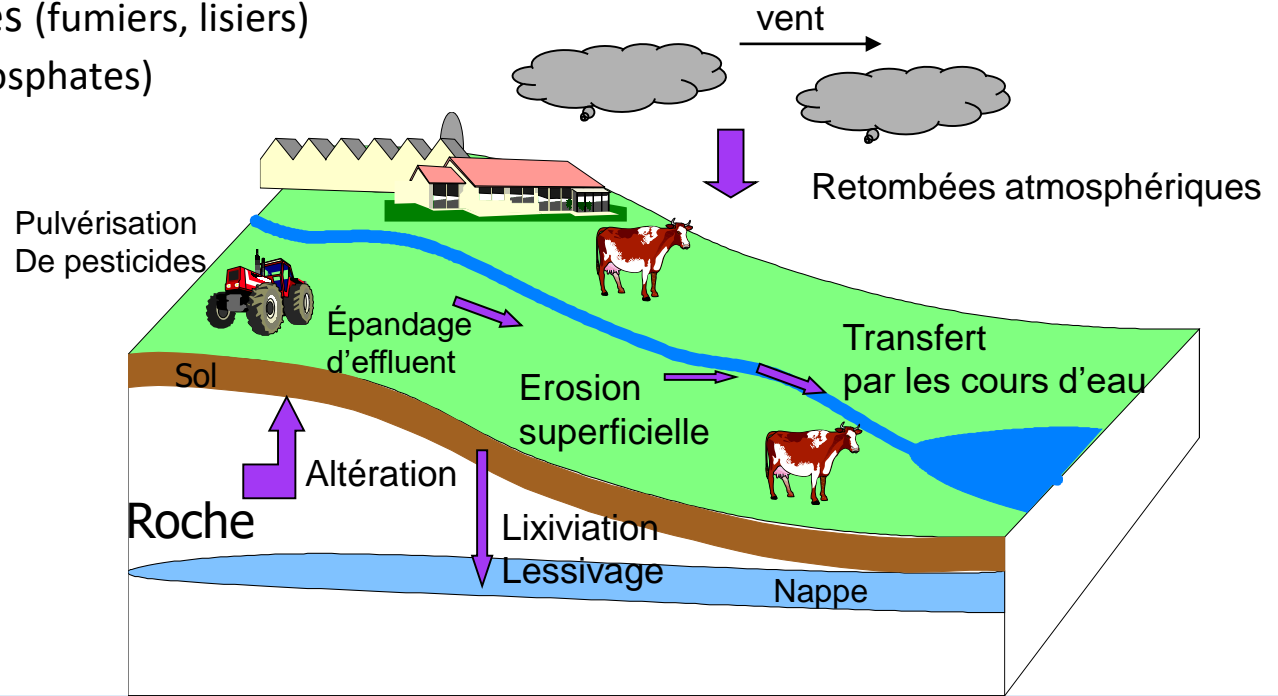


Barbante et al., 2004

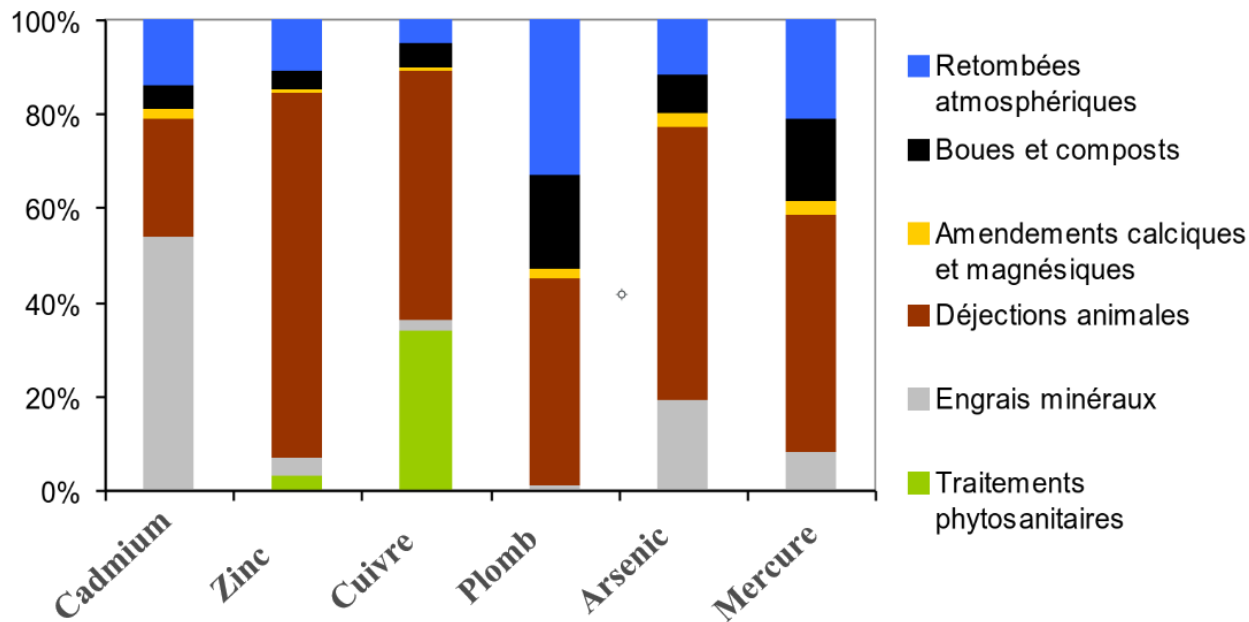
Origines des ETM

- Pesticides
- Amendements organiques (fumiers, lisiers)
- Fertilisants minéraux (phosphates)

Sources contaminations anthropiques: Agricoles



Origines des ETM entrant dans les sols agricoles



Sogreah, 2007

Teneurs en ETM dans des fertilisants et amendements utilisés en agriculture

Valeurs moyennes (mg/kg MS)	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Fumier bovin	0.3– 1.5	5–60	5–40	0.1-0.6	6-40	6-90	75-500
Lisier de porc	0.3-2	10-30	190-700	0.1-0.2	7-80	7-150	290-800
Engrais phosphaté	9-100	90-1500	10-60	0-0.2	5-70	0.5-40	50-600
Engrais azoté	0-10	6-10	5-10	0-1	1-10	0.5-10	2-10
Engrais potassique	0.1-2	0.1-15	0.1-10	0.2-2	0.1-3	5-15	1-15

Source Ademe, 1995

Des exemples de contamination accidentelle

- Tchernobyl (1986): Césium et autres radioéléments
- Fukushima (2011): Césium et autres radioéléments
- Toyama, Japon : Cadmium (maladie Itai-Itai)
- Bangladesh : Arsenic (eau contaminée par l'arsenic)
- Ex Yougoslavie : Uranium (guerre 1991-2001)

Qu'est-ce-qu'un sol ou un site pollué ?

Dues à

- **sites industriels, miniers, ... en activité ou abandonnés**
- Et autour de ces sites des pollutions dues à des retombées de **rejets atmosphériques** accumulés **au cours des années** voire des décennies.
- d'anciennes pratiques sommaires **d'élimination des déchets** (dépôts de déchets ou de produits chimiques abandonnés par entreprises ou due à pratiques frauduleuses d'élimination de déchets),
- des **fuites** ou à des **épandages** de **produits chimiques**, accidentels ou pas.

Sol ou un site pollué

Les grandes catégories de pollution

- pollutions accidentelles : déversement ponctuel dans le temps de substances polluantes
- pollutions chroniques : apports de longues périodes

Pollutions ponctuelles ou diffuses

Ponctuelle : présence ponctuelle de fortes [substances dangereuses] non confinées dans les sols et sous-sols
= "sites localement contaminés" (NF ISO 11074 -1, 1997).

Diffuse : dispersion de l'accumulation de substances dangereuses sur d'importantes surfaces de sols (NF ISO 11074-1,1997),

Pas une, mais plusieurs sources de pollution, pas toutes identifiées

- agricole, industrielle, naturelle
- différentes voies de disséminations

Contaminants variés (polluants organiques (CTO) ou inorganique (exemple ETM))

Concentrations en contaminants variables, effets toxiques ?

Sol ou un site pollué



usine de Metaleurop Nord à
Noyelles- Godault (Pas-de-Calais)



Ancienne exploitation à ciel ouvert du cuivre
à Murdochville en Gaspésie (Canada)

Sol ou un site pollué

Mine de cuivre à ciel ouvert de Bingham canyon (Salt Lake City) Utah (Photo : A. Berger)

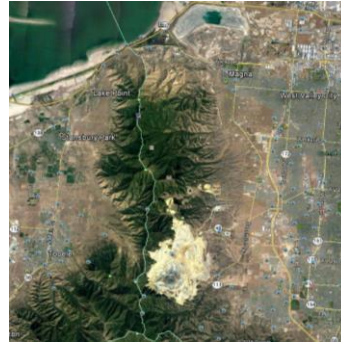
Mine détenue par le groupe Rio Tinto (entreprise internationale d'exploration minière dont siège situé au Royaume-Uni).

Largeur 4 km - Profondeur de plus de 1 200 m,

Visible à l'œil nu depuis la Station spatiale internationale.

L'extraction du minerai a commencé sur le site en 1906.

En 2004, plus de 15 millions de tonnes de cuivre en furent extraites, 5.900 tonnes d'argent et quelque 715 tonnes d'or



Sol ou un site pollué

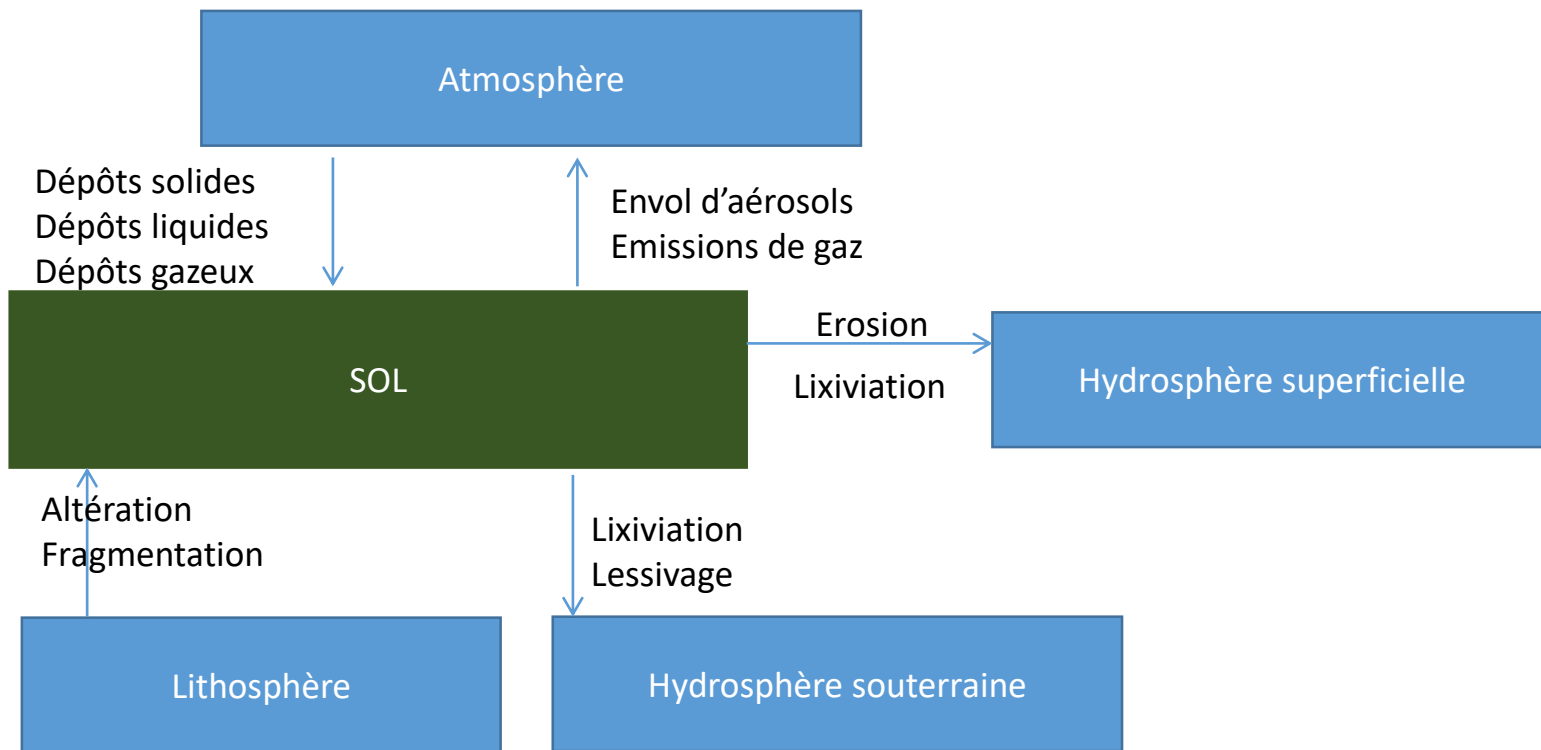
Friche industrielle (Terraeco.net)



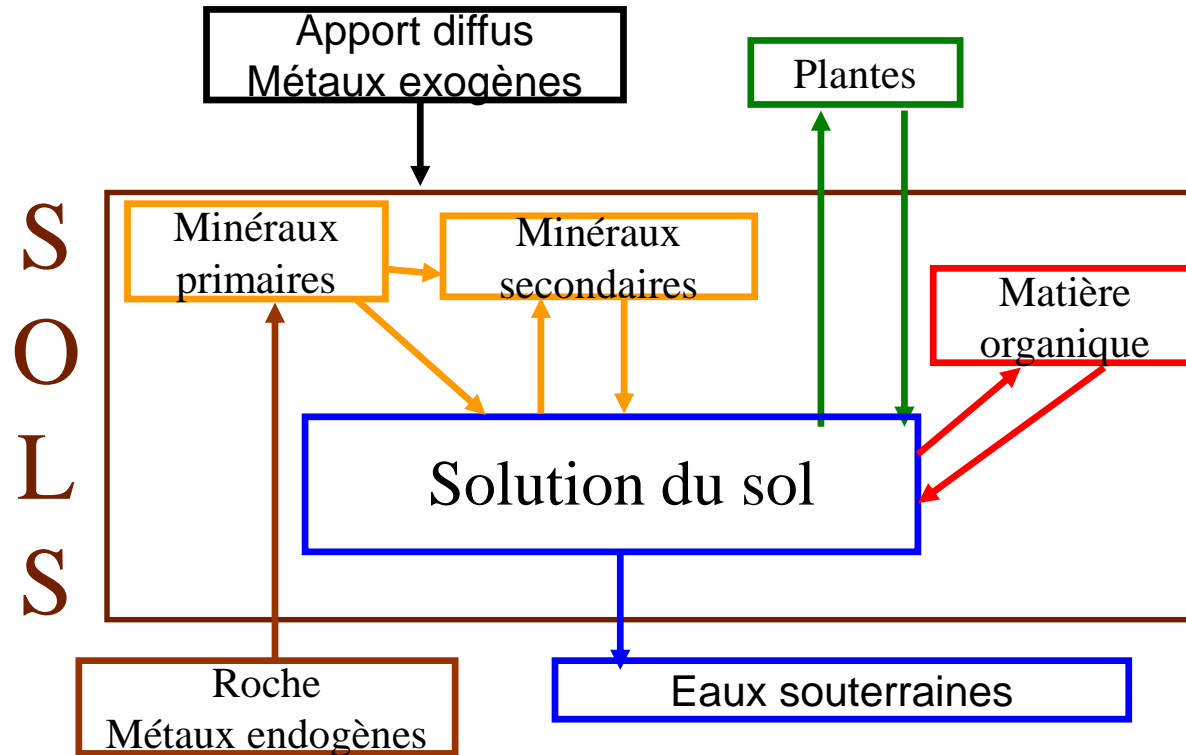
Site industriel abandonné



Le milieu sol : un milieu en interface



Cycle biogéochimique naturel



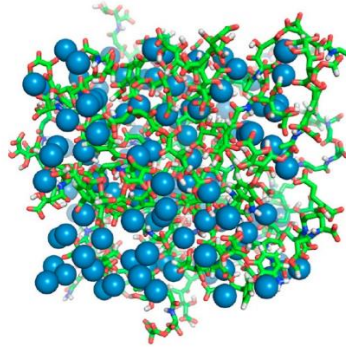
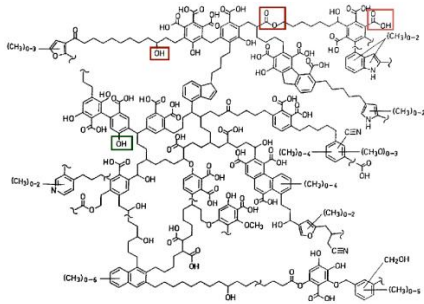
Le sol

- Milieu poreux : solide, liquide, gaz
à proportions variables entre les trois phases
- Interface entre atmosphère, les roches, l'hydrosphère
- Milieu vivant : macrofaune (vers de terre, collemboles...), les bactéries, les racines des végétaux supérieurs, les champignons....
- Caractérisé par :
 - L'altération des roches et la transformation de leurs minéraux constitutifs
 - L'incorporation de matière organique et sa transformation
 - Composés inorganiques/organiques ~ 90/10 % (v:v)

Milieu chimiquement réactif, lieu d'échanges

Le sol / composants

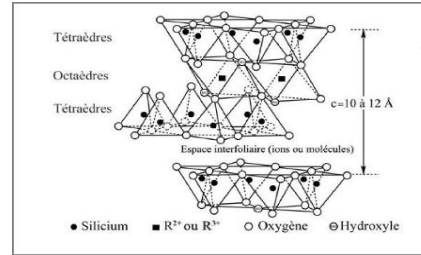
Organique



Escalona et al. 2021

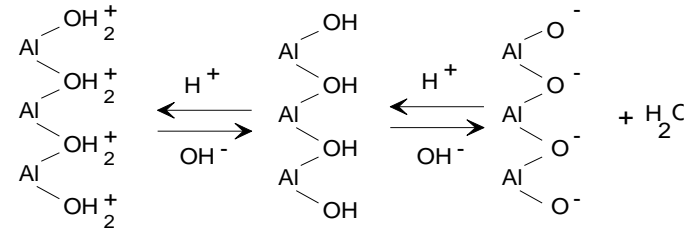
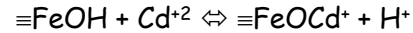
Minérale

Phyllosilicates (Argiles minéralogiques)



← Site de bordure (AlOH, SiOH)
 ← Site d'échange (Cations interfoliaires, ex K, Ca...)

Oxydes, hydroxydes de Fe, Mn, Al



Propriétés intrinsèques des minéraux

Propriétés de charge

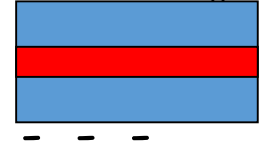
↳ Vont conditionner leur réactivité physico-chimique avec les ions en solution et les autres constituants du sol possédant une charge (polymère organique ou minéraux)

- Charge fixe (négative)

Lié aux substitutions dans les tétraédres et octaédres (subst. isomorphe)

Feuillet chargé négativement

Compensé par des cations (charge + / liaison électrostatique)

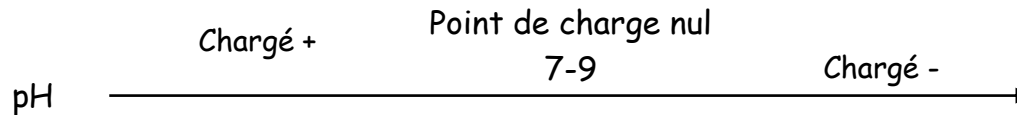


(Déséquilibre de charge)



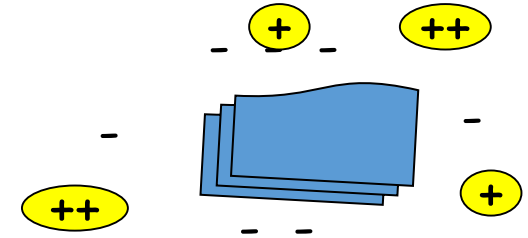
- Charges variables (avec le pH)

- En bordure des phyllosilicates, en particuliers, groupement Al-OH et Fe-OH



- Autres minéraux oxydes, hydroxydes

- Matière organique groupement COOH (carboxylique) et OH (phénol,...)



Notion : Point de charge nulle = ZPC

Le point de charge nulle (ZPC) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge électrique de surface devient nulle.

En élevant le pH du sol au-dessus de la valeur de ZPC la charge est négative et la capacité d'échange cationique augmente.

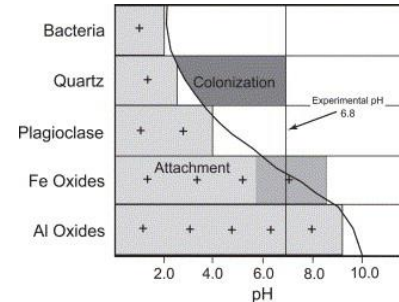
En diminuant le pH au-dessous de ZPC, il y a apparition d'une charge positive et la capacité d'échange anionique augmente.

Oxyde de fer, ZPC varie de 7-10

Oxyde de aluminium, ZPC varie de 8 à 9,4

Oxyde de manganèse, ZPC varie de 1,5-4,6

↪ **Minéraux à charge variables**



Notion : Capacité d'échange cationique = CEC

CEC : potentiel de fixation et de libération de cations dans les sols.

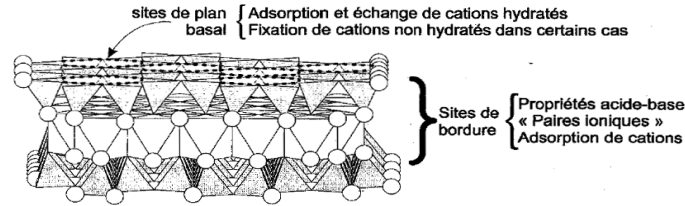
La **CEC d'un sol est la quantité de cations** que celui-ci peut retenir (fixer) sur complexe d'échange à un pH donné (fixé ou celui du sol)

↳ La CEC mesure la charge électrique de surface d'un constituant.

Origine : charges permanentes (due aux substitutions isomorphiques) et charges bordures

+ charges variables

La CEC correspond donc au nombre de sites négatifs proposés à l'adsorption par les argiles, les oxydes et la matière organique du sol.



Les différents types de sites de surface d'une smectite.

CEC en meq/100 g = pour chaque élément la
constituant (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ ...) au
millième de la masse atomique divisé par le
nombre de charges.

Localisation des ETM dans un sol

Importance des constituants microdivisés

➤ **Grande surface spécifique**

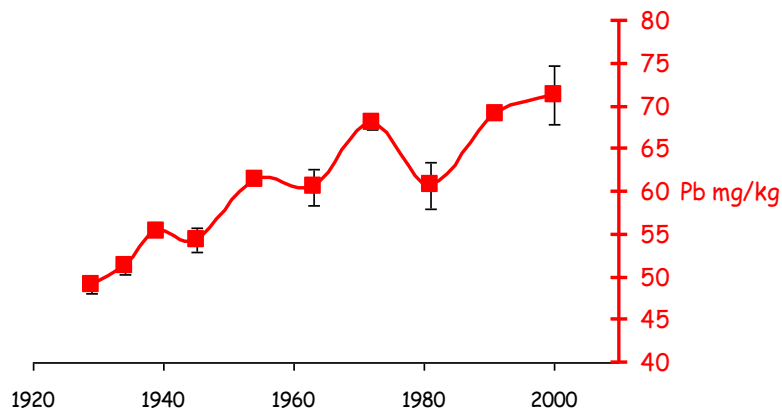
- ⇒ forte réactivité (nombreux groupements fonctionnels)
- ⇒ rétention d'eau, changement de volume (gonflement, retrait)
- ⇒ association des argiles, MO, oxyhydroxydes, carbonates fins
- ⇒ C⁺ et A⁻, constitutifs ou en surface

➤ **Charge électrique superficielle globalement négative (CEC)**

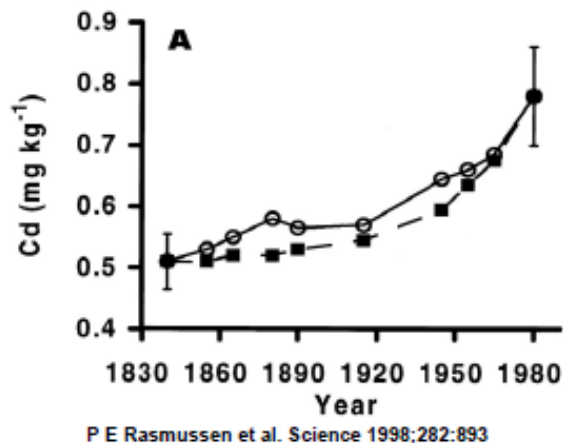
- ⇒ propriété commune aux argiles, oxyhydroxydes, MO
- ⇒ elle contrôle la stabilité de la structure des sols
- ⇒ rétention des cations échangeables (Ca²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺...)
(anions monovalents repoussés, ex. NO³⁻, Cl⁻)
= pool important pour l'alimentation des plantes

Le sol : un milieu accumulateur d'éléments contaminants

Evolution des concentrations en plomb dans les sols de Versailles (essai 42 parcelles)

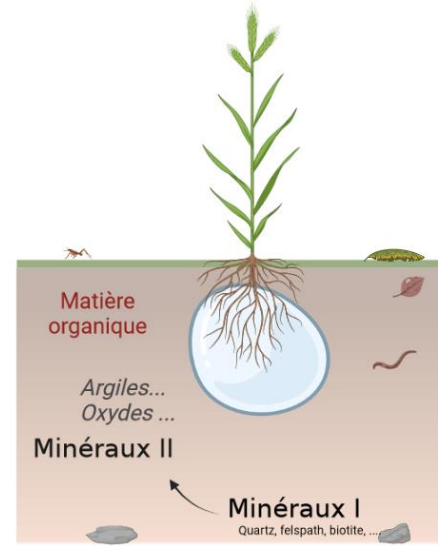


Evolution du Cd du sol résultant des dépôts atmosphériques et des engrais P (Essai Rothamsted, UK)

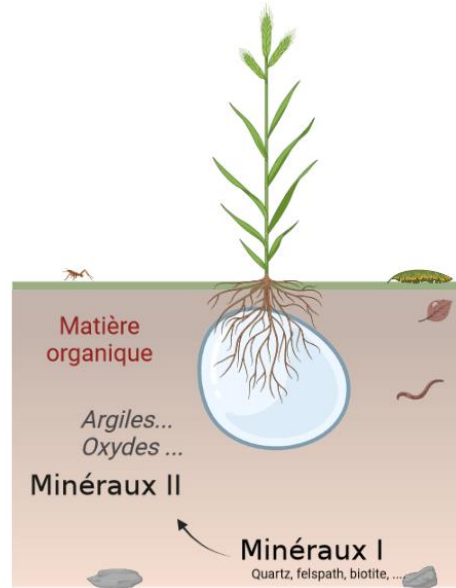


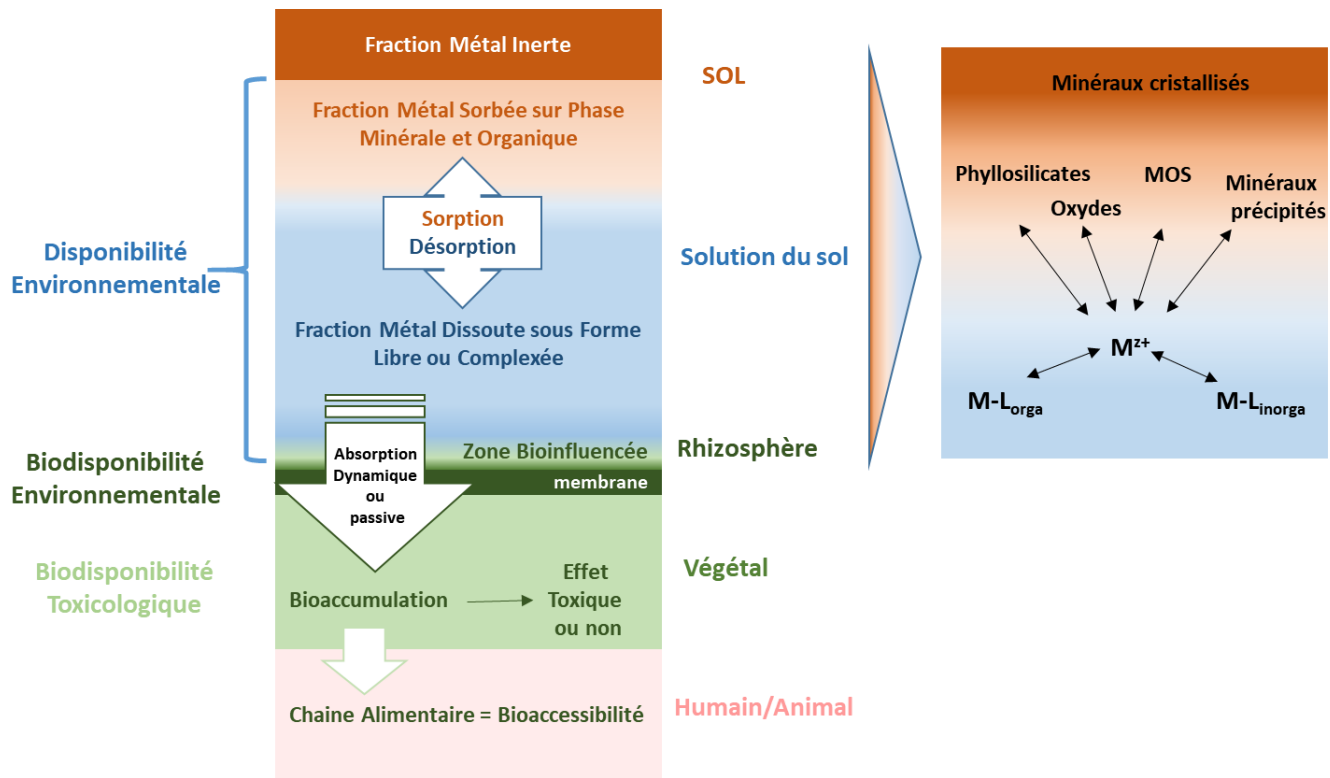
P E Rasmussen et al. Science 1998;282:893

Transfert sol-solution-plante



Notion de biodisponibilité





Biodisponibilité des ETM (Métal) pour les végétaux définit par 3 compartiments (disponibilité environnementale, biodisponibilité environnementale et biodisponibilité toxicologique) et transfert des ETM vers la chaîne alimentaire (D'après Lanno et al. 2004; ISO 17402, 2008). Le graphique de droite est un focus du compartiment « disponibilité environnementale » et des interactions entre un métal (M²⁺) d'une part dans la solution du sol avec des ligands organiques ou inorganiques, et d'autre part avec les phases minérales (phyllosilicates, oxydes, minéraux précipités) et les matières organiques du sol (MOS).

Particularité des ETM

- ↳ Les ETM présentent une chimie complexe (phase solide et solution)
- ↳ Leur concentration totale est très faible en solution.
- ↳ Nombreux facteurs impliqués (rédox, pH, composition de la solution, etc.) *influencés par les conditions climatiques* (humidité du sol, échanges gazeux avec l'atmosphère, etc.), *la biologie des sols* (minéralisation, réorganisation, dénitrification, etc.) et *l'action de la plante* (exsorption de H^+/HCO_3^- , d'oxydo-réducteurs, exsudats racinaires, de substances complexantes, de phytochélatines, etc.).
- ↳ La [métal libre] « seule » forme absorbée, en solution est variable et très faible (difficulté de mesure jusqu'à un passé récent)
- ↳ Nombreuses espèces chimiques en solution à côté de l'ion libre (mesure encore difficile actuellement).

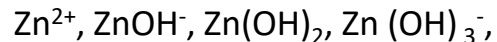
Qu'est ce qu'un ETM ? Rappel de chimie

- ETM : Cu, Zn, Cd, Pb, (diapo 4)

- ETM : Un atome = ex : Zn (diapo 4)

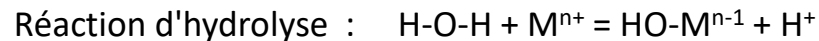
Un atome est électriquement neutre (pas de charge = le nombre de protons + est égal au nombre des électrons -)

- Dans un milieu (sol) en présence d'eau = ion



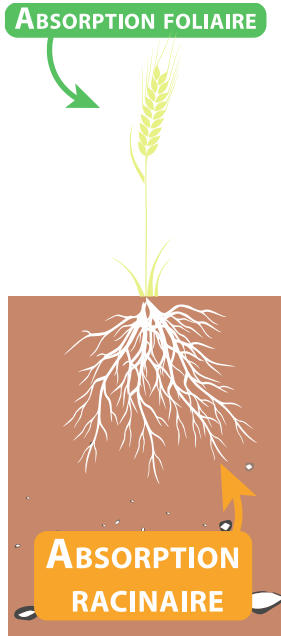
Le principe d'électroneutralité impose la présence, autour de la particule, d'une couche d'ions de signe opposé dont la charge électrique compense exactement celle de la particule (couche d'hydratation)

= atome entouré de molécule d'eau.



Compréhension de la contamination

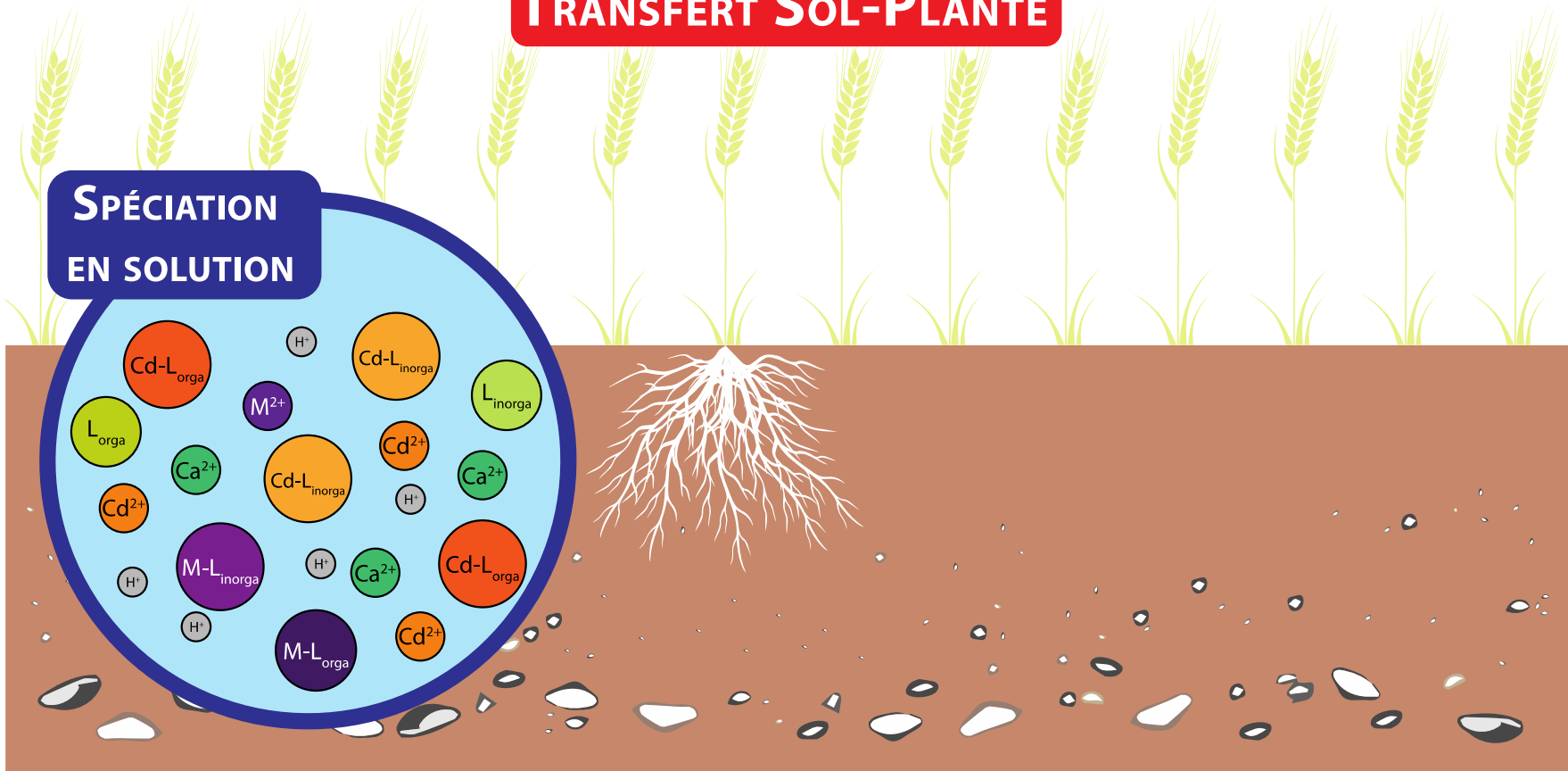
D'où proviennent les ETM dans les plantes (récoltes) ?



- Absorption racinaire majoritaire (*Smolders et al., 2001*)
- Prélèvement dans la solution de sol sous forme libre : Ex Cd^{2+} , Zn^{2+} , ... (*Campbell, 1995*)

TRANSFERT SOL-PLANTE

SPÉCIATION EN SOLUTION



TRANSFERT SOL-PLANTE

TRANSPORT

Convection

Flux d'eau

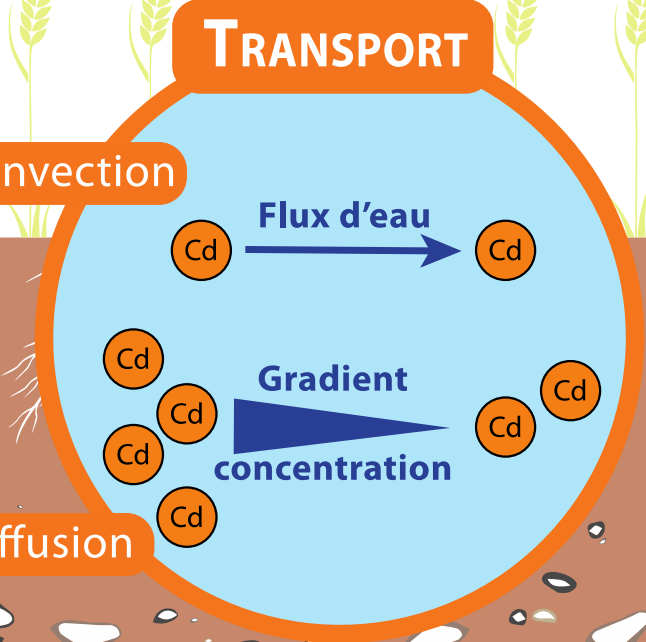
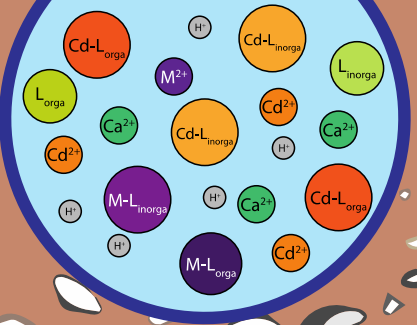


Gradient

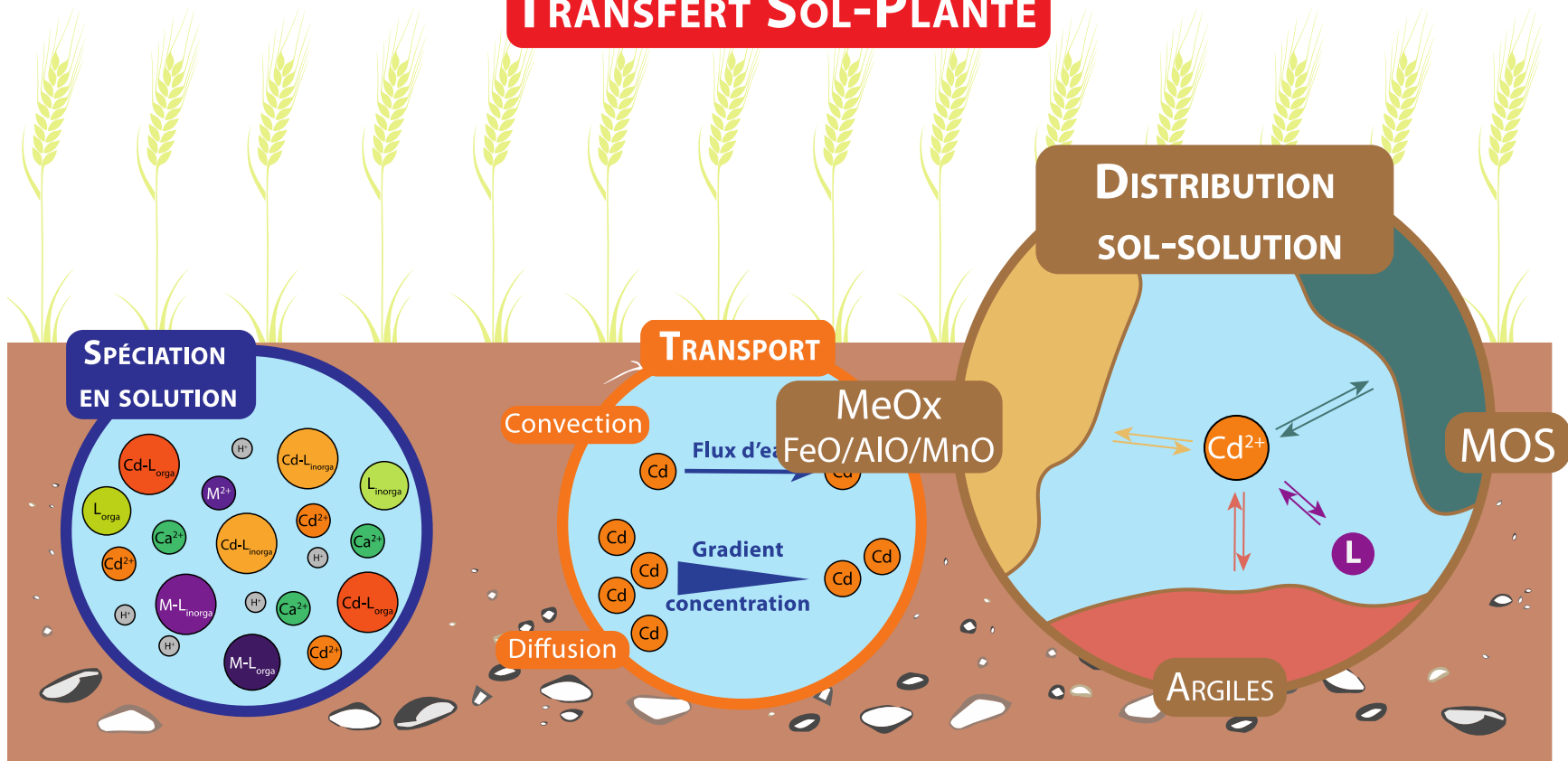
concentration

Diffusion

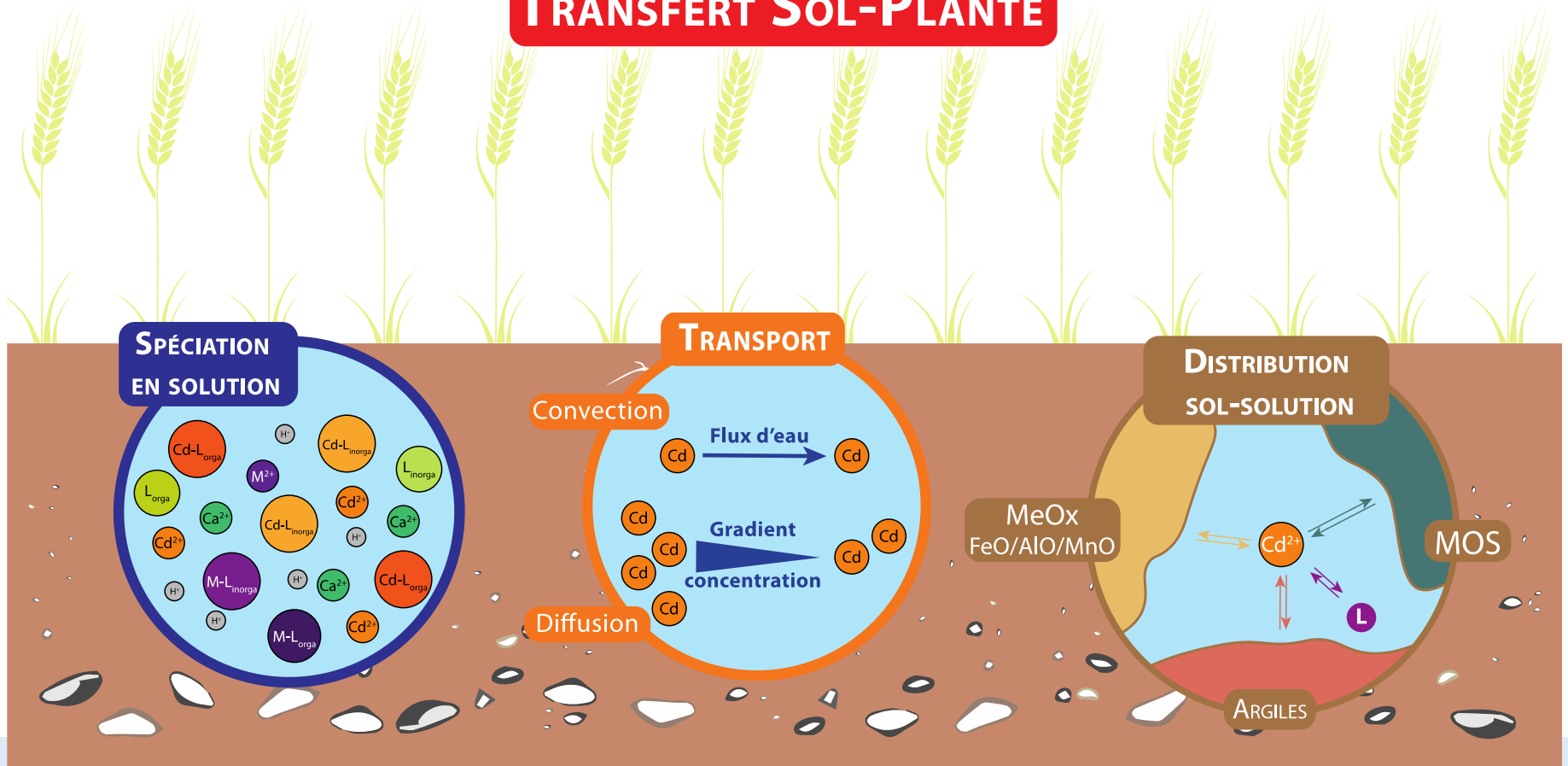
SPÉCIFICATION
EN SOLUTION



TRANSFERT SOL-PLANTE



TRANSFERT SOL-PLANTE



Texture du sol / réactivité

➤ Fractions grossières

- ❖ Sables
- ❖ Limons

L'influence de ces particules est due à leur encombrement stérique.
Peu réactives

➤ Fractions fines

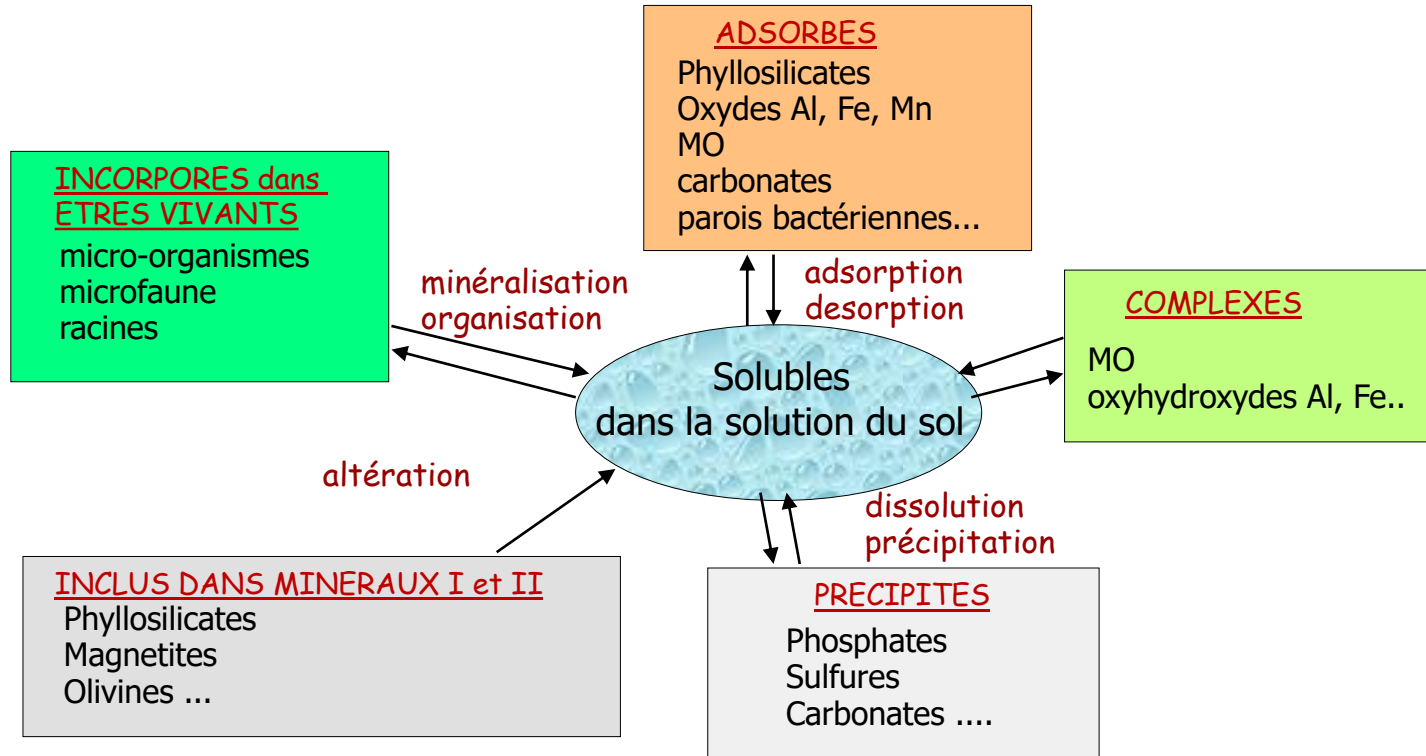
- ❖ phyllosilicates
- ❖ oxydes, hydroxydes
- ❖ carbonates
- ❖ matière organique

- ✓ grande surface spécifique (jusqu'à 800 m²/g)
- ✓ surfaces chargées (CEC)

⇒ **forte réactivité**

- **Adsorption** : Accumulation bidimensionnelle l'interface solide/solut.
 - Adsorption non spécifique (**échange ionique**) : liaison faibles et réversibles de type électrostatique
 - Adsorption spécifique : liaisons chimiques fortes et irréversibles entre ETM et MO ou Mx charge variable (**complexation**).
- **Précipitation** (croissance d'une nouvelle phase solide, réseau à 3 dimensions) / **Dissolution**
 - ETM précipitent : oxyde, hydroxyde, carbonate, sulfate, phosphate
 - Réaction fonction pH et de la qté. cation et anion en solution
- **Diffusion** : des espèces aqueuses métalliques dans la phase solide.
 - Les ETM spécifiquement absorbés sur le minéral peuvent diffuser dans le réseau cristallin.
 - Seule la dissolution du minéral permet la libération de l'ETM

Localisation des ETM dans un sol

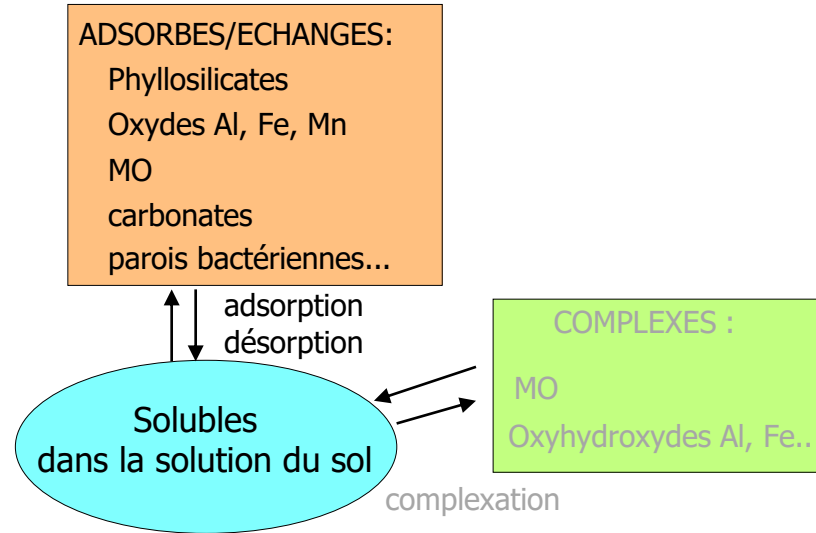


Adsorption non spécifique échange d'ion

Adsorption :

1) Adsorption non spécifique
(échange ionique) : liaison
faibles et réversibles de type
électrostatique

2) Adsorption spécifique :
liaisons chimiques fortes et
irréversibles entre ETM et
MO ou Mx charge variable
(complexation)

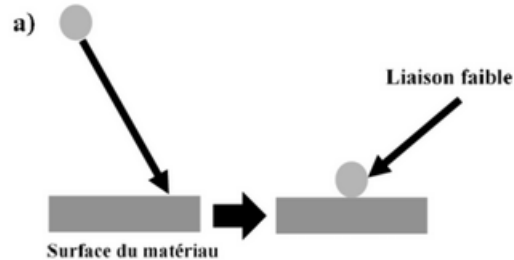


Réactions non spécifique = échange ionique = adsorption physique

Attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité : charges négatives sont équilibrées par une quantité égale de cations.

Les énergies de liaisons = relativement faibles, type force de Van der Waals.

Dépend de la densité de charges négatives à la surface des colloïdes du sol.



physisorption

Réactions non spécifique = échange ionique = adsorption physique

Les atomes de métal : en contact avec surface particules du sol au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du sol, appelées couche d'hydratation.

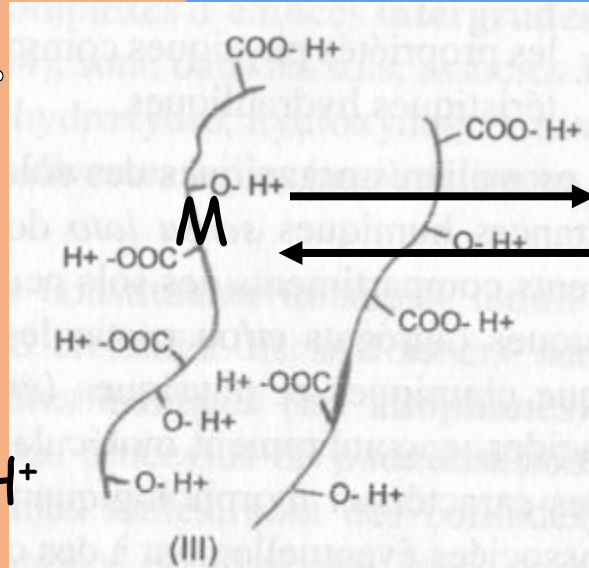
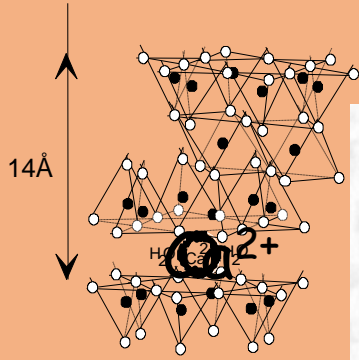
On nomme ce type d'interaction « complexe de sphère externe ».

Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière.

↳ facilement réversible.

La quantité totale de sites de sphère externe (en équivalent de charge) par masse d'échantillon est appelée la C.E.C. (capacité d'échange cationique).

Transfert sol-solution de l'élément



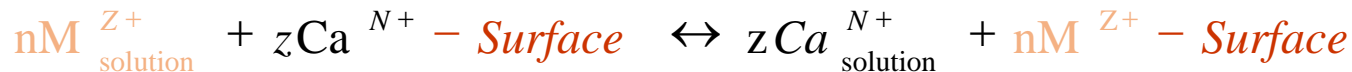
M^{Z+}

M^{Z+}

M^{Z+}

Echange d'ions

Echange d'ions



Echange charge pour charge

- systématique lors de tout apport ou prélèvement d'un cation, lors d'une variation de la teneur en eau du sol, etc.
- Instantané, car phénomène de surface
- Explique une bonne partie de la dynamique des métaux et cations majeurs

Dépend de la CEC du sol donc

- de la nature des constituants
- de la quantité de constituants fortement chargés (ex: vermiculites, matières organiques)
- du pH

Echange d'ions : Capacité d'adsorption des constituants du sol

CEC et maximum d'adsorption du Zn pour divers matériaux dans des systèmes saturés en CaCO_3 (G. Brümmer et al. 1983)

Substance	CEC à pH 7,6 meq/100 g	Zn ads maximum $\mu\text{mole/g}$
CaCO_3	-	0,44
Montmorillonite	90	44
Acide humique	340	842
Oxyde de fer amorphe	32	1190
Oxyde d'Al amorphe	10	1310
$\delta\text{-MnO}_2$	46	1540

- Les différents constituants du sol ne présentent pas la même capacités maximales d'adsorption. Les oxydes contribuent le plus à la sorption du Zn, la calcite quasiment pas.

Echange d'ions

- La comparaison des valeurs de CEC montre que la liaison entre le métal et les oxydes a lieu sur des sites spécifiques de surface non engagés dans un échange cationique normal.
- L'échange cationique ne peut donc pas expliquer la sorption observée, très importante, des métaux sur les oxydes, les matières organiques et, en général, les sols.
 - ⇒ notion de **complexation de surface**

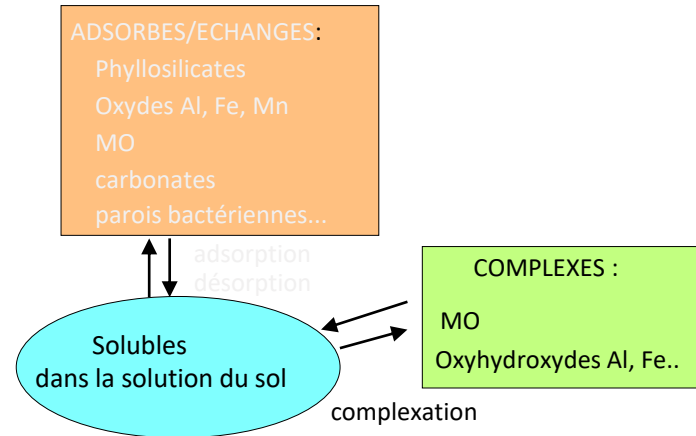
Il ne peut pas expliquer la sorption des anions (SO_4 , MoO_4 , PO_4), normalement repoussés par la charge négative de la surface du sol (même si une capacité d'échange anionique existe). Dans le cas des oxydes, on peut contrôler la charge de surface en faisant varier le pH. Malgré la charge négative imposée en surface, on constate une forte sorption de PO_4 .

Adsorption spécifique : Complexation

Adsorption :

1) Adsorption non spécifique (échange ionique) :
liaison faibles et réversibles de type
électrostatique

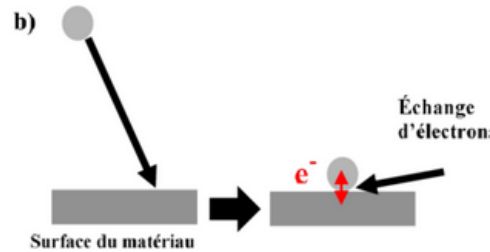
2) Adsorption spécifique : liaisons
chimiques fortes et irréversibles entre
ETM et MO ou Mx charge variable
(complexation)



Adsorption spécifique : Complexation

Ou Adsorption chimique (ou chimisorption) :

dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes (≠ liaison électrostatique) (partage d'électron de valence).



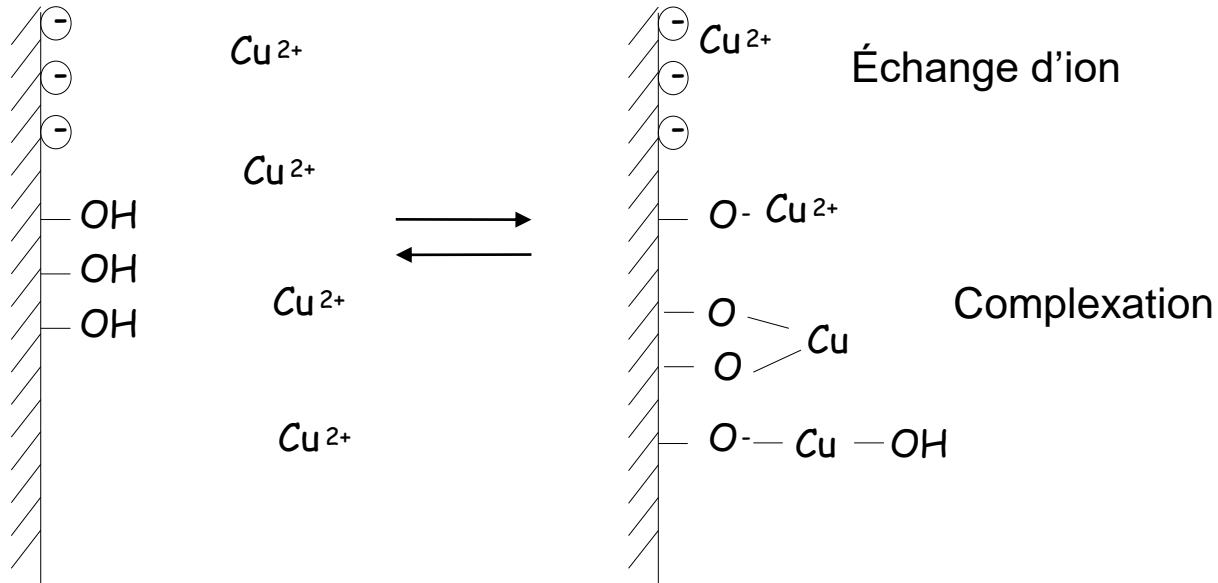
Liaison spécifique = possible qu'entre éléments ayant configuration électronique adaptée.

On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique comme OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻



Complexation de surface

- L'échange cationique ne peut pas expliquer la sorption observée des métaux sur les oxydes, les sols et, parfois, les matières organiques.
- Il ne peut expliquer la sorption des cations sur des surfaces positives



Complexation : la matière organique

Logarithmes des constantes de stabilité conditionnelles à 2 pH de mesure

Acides fulviques extraits d'un horizon (B) de podzol

(Schnitzer M. et X.I.M. Skinner, 1966)

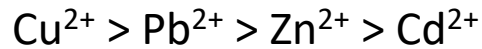
	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
pH 3,5	5,78	5,06	1,73	1,47
pH 5	8,69	5,77	2,34	3,78

- Ces « constantes » dépendent des conditions.
- Lorsque le pH augmente, la stabilité des complexes augmente (car dissociation croissante des fonctions acides des AF, d'où capacité de complexation croissante).
- Cu^{2+} et Fe^{2+} forment des complexes plus stables que Mn^{2+} ou Zn^{2+} .

Complexation

Complexation des métaux par la matière organique des sols

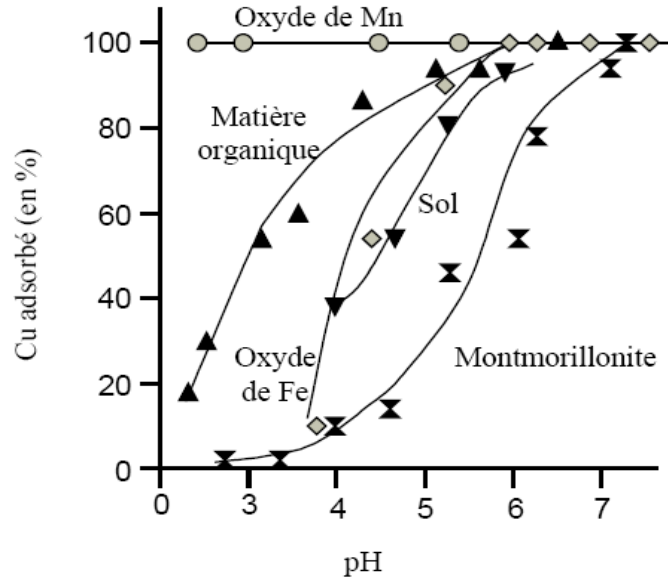
- Ordre d'affinité :



Associations organo-minérale : action synergique ou antagoniste vis-à-vis de la complexation des métaux

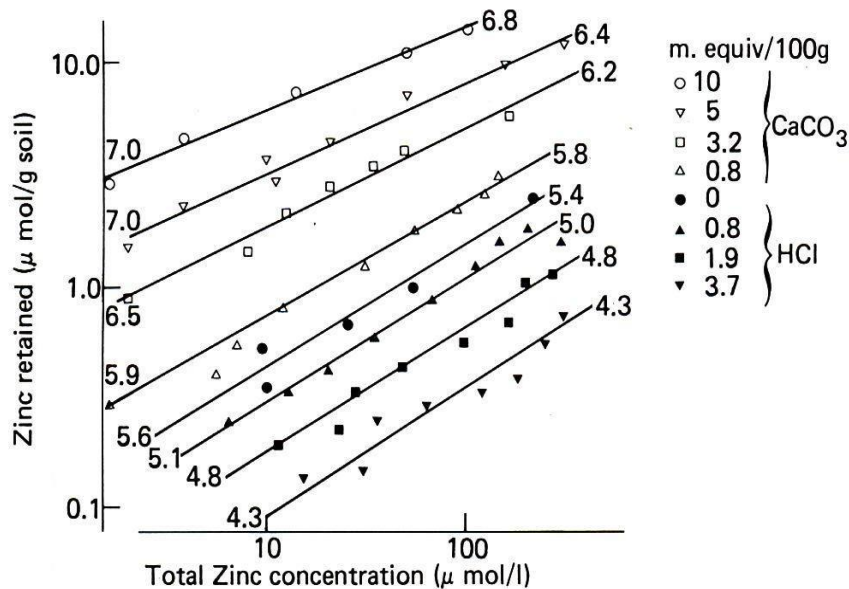
Sorption : complexation-échange d'ion

Sorption du Cuivre



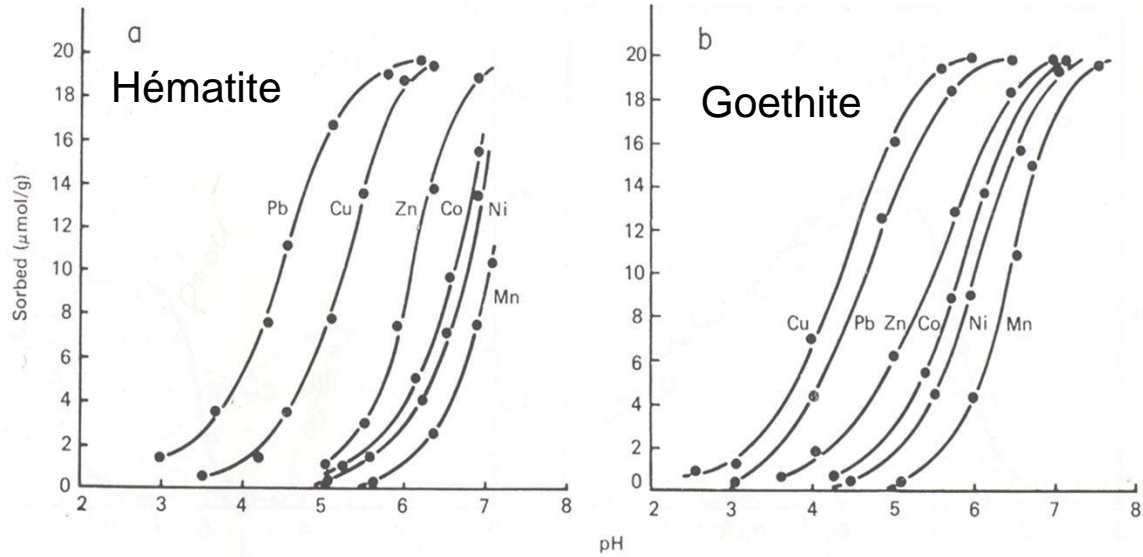
Complexation

Sorption du Zn sur un sol en fonction de la [Zn total]
(Barrow, 1986).



Complexation

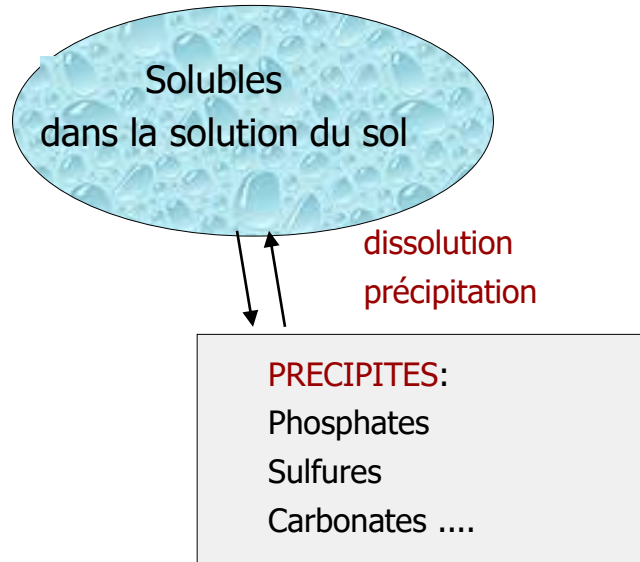
Sorption des métaux sur les oxydes de Fe



- L'affinité des métaux semble dépendre de leur pK_A (formation de MOH^+) (constante d'acidité) :
Pb 7.71, Cu 8.0, Zn 8.96 , Co 9.65, Ni 9.86, Mn 10.59.
- Néanmoins, ce classement dépend aussi de la nature de l'oxyde.

(Mc Kenzie, 1980 in Barrow, 1987)

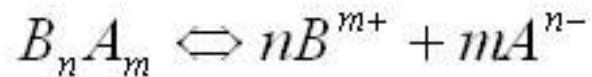
Réactions dissolution - précipitation



Réactions dissolution

Soit un composé B_nA_m

En solution on a :



Le produit de solubilité s'écrit K_s et vaut :

$$K_s = [B^{m+}]^n \times [A^{n-}]^m$$

Exemple de produits de solubilité :



Plus le K_s est bas, moins le composé est soluble.

Réactions précipitation

La précipitation a lieu quand les sites d'adsorption spécifique sont saturés, et lorsque le produit des activités des espèces en solution dépasse même localement le produit de solubilité (K_s).

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y$$

(A) et (B) : activités des espèces dans le liquide
x et y leurs stoechiométries respectives.

K_s n'est pas une constante de réaction.

Réactions précipitation

Précipitation homogène lorsque le précipité se forme seul

Précipitation hétérogène lorsqu'il se forme à la surface d'une phase préexistante.

Dans les sols et sédiments : précipitation hétérogène prédomine et il est fréquent que des composés se forment à la surface de minéraux en conditions de sous-saturation dans la solution.

En solution: métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates et de sulfures.

Co-précipitation (Sposito 1989) : précipitation simultanée de plusieurs éléments.

↪ se produit lorsque phase minérale précipite et incorpore un élément exogène dans sa structure cristalline, en remplacement d'un atome constitutif du minéral.

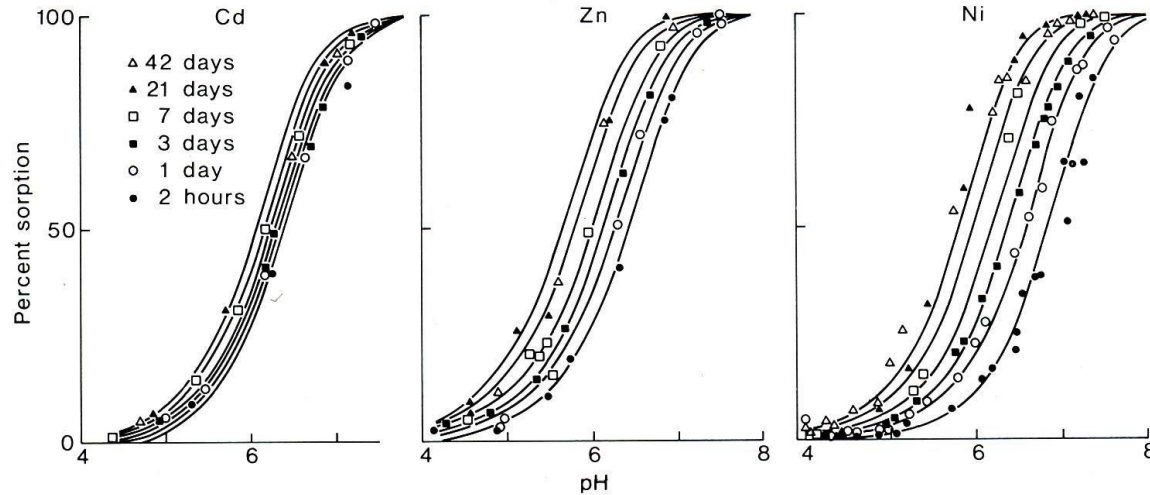
Réactions diffusion

Réaction lentes Diffusion intra-particulaire

- Une réaction lente de sorption suit souvent une 1^{ère} phase réactionnelle rapide.
- Son importance dépend de l'élément étudié et de la nature du matériau.
- Deux interprétations ont été avancées:
 - ❖ la formation lente d'une 2^{ème} liaison chimique dans le complexe de surface,
 - ❖ la diffusion intra-particulaire.

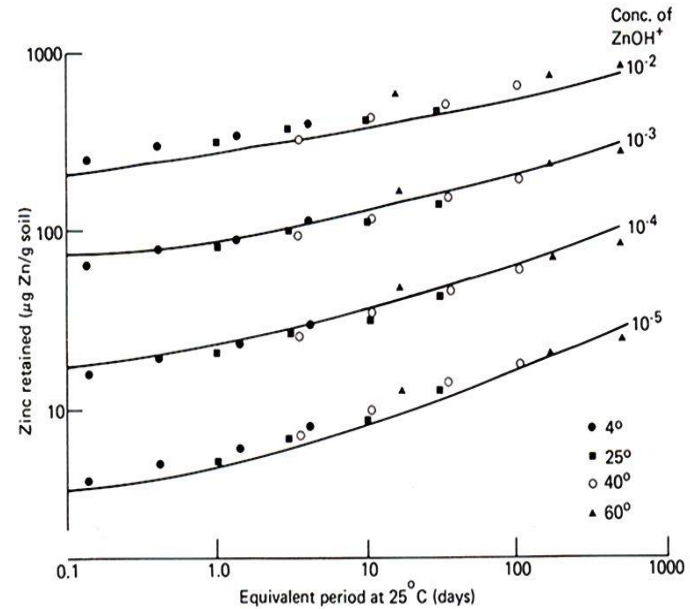
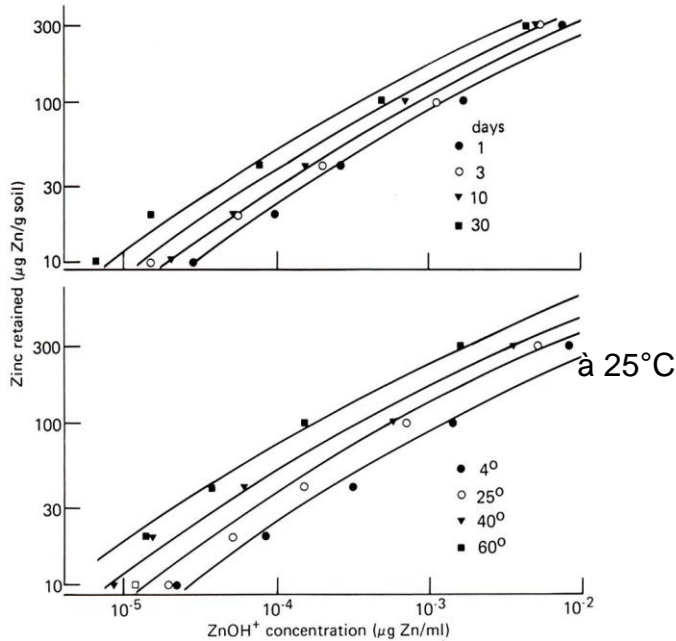
Réactions diffusion

Effet de la durée et du pH sur la sorption de Cd, Zn et Ni par une goethite (Barrow, 1987)

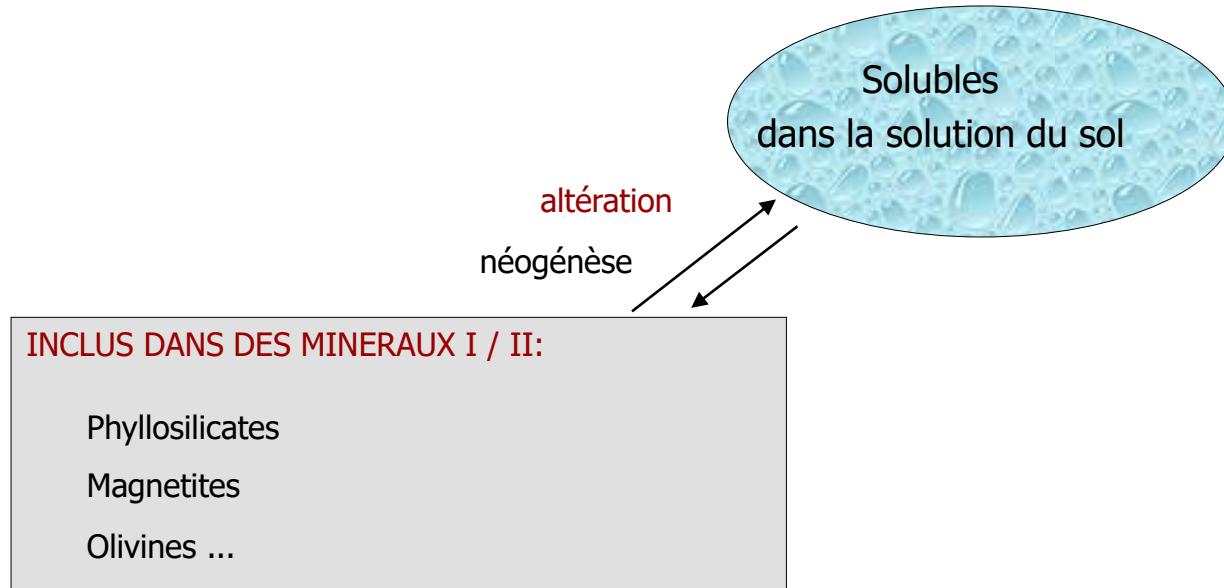


Réactions diffusion

Effet de la durée et de la température d'incubation sur la sorption de Zn par un sol (Barrow, 1987)



Réactions altération-néogénèse



Réactions altération-néogénèse

Au cours de l'altération d'un minéral :

Substitution dans le réseau cristallin :

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin

= sa charge, son électronégativité et sa taille (rayon ionique) doivent alors être similaires.

Inclusion (piégeage mécanique) : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux.

Ex : Sobanska et al. (1999) ont trouvées des particules de Pb pur ($< 5\mu\text{m}$) piégées dans les sols soumis aux poussières d'une fonderie pyrométallurgique de Pb.

Réactions altération-néoformation en présence ETM

Cas d'un apport de phosphate (apatite)

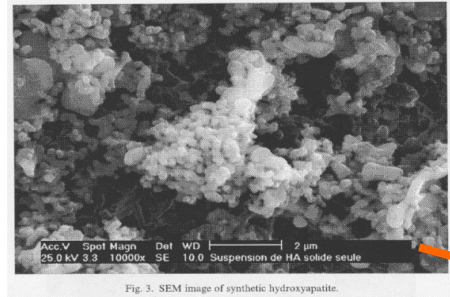


Fig. 3. SEM image of synthetic hydroxyapatite.

Hydroxyapatite

→ + Pb

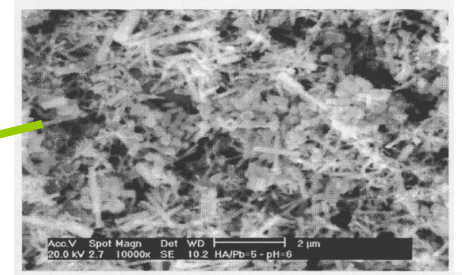
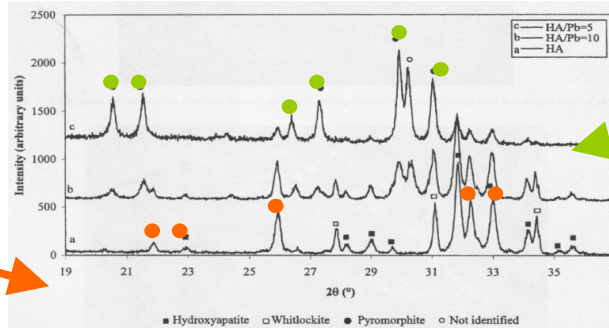
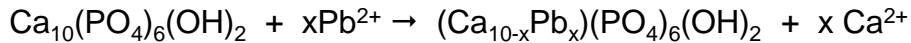


Fig. 6. SEM image of the reaction products between solid synthetic hydroxyapatite and aqueous lead at a weight ratio of 5/1.

Pyromorphite

Mécanismes :



Dissolution de l'hydroxyapatite

Précipitation de la pyromorphite

Diffusion du Pb et substitution isomorphique avec Ca

Réactions physico-chimiques dans La solution du sol

Importance spéciation des ETM dans solution du sol

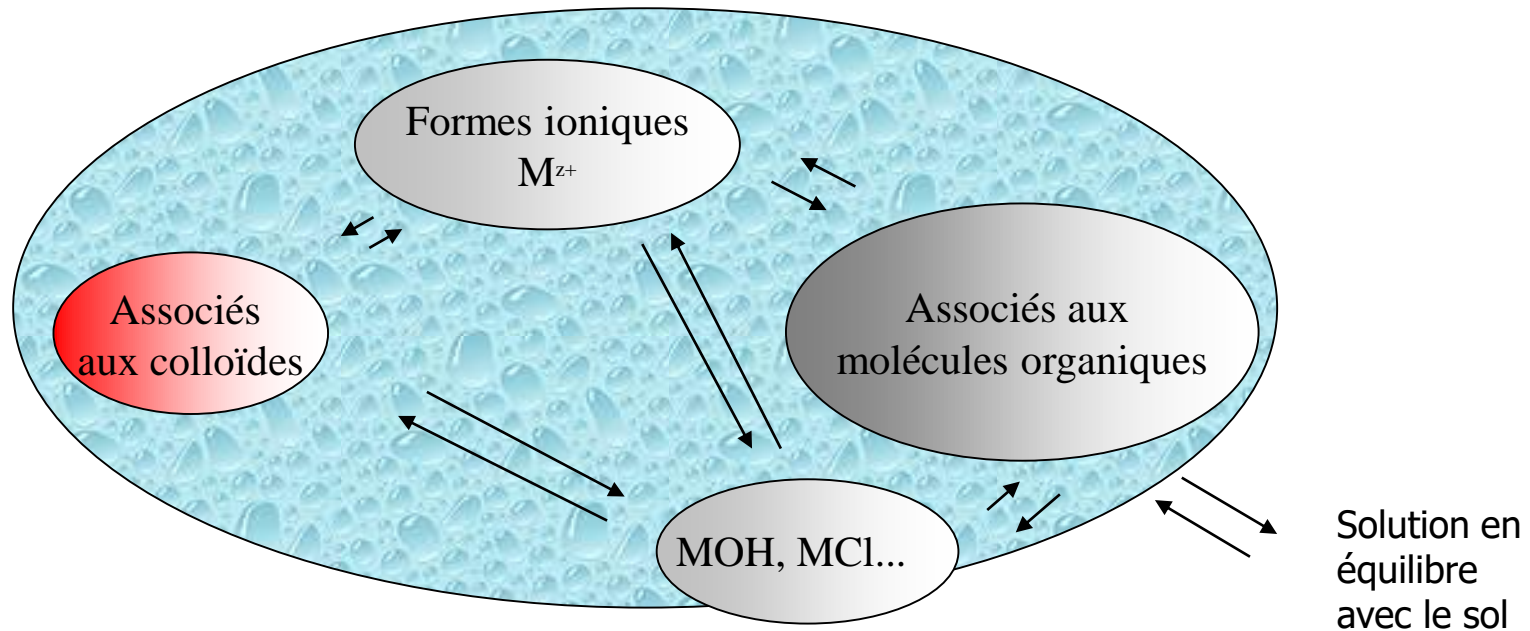
- Importance au niveau des réactions solution/phase solide du sol.
 - Importance au niveau du prélèvement des ETM par organismes vivants :
 - ↳ Généralement forme libre absorbée (Zn^{2+} , Cd^{2+} ...)
- Modèle de l'ion libre

Mais élément libre est en présence de ligands organiques ou minéraux dans la solution du sol

- Importance au niveau toxicité

Spéciation en solution

Spéciation dans la solution du sol



Ligands principaux des milieux naturels

- Ligands Organiques dissous:

Carboxylique R-COOH carboxyl, Phénolique Ar-OH Phenol, R-POH Phosphate, R-NH₂ Amine, R-SH sulfhydryl

R symbolise l'attachement à une chaîne carbonée

Acide fulvique, Acide humique

Phytosidérophore, Acides organiques etc ...

Ces ligands peuvent augmenter la fraction soluble (& mobile) des ETM si contrôlés par leur solubilité.

Ligands principaux des milieux naturels

- Ligands Inorganiques dissous:

CO_3^{2-} Carbonate, S^{2-} sulfure, PO_4^{3-} phosphate, OH^- Eau (ion hydroxyle)

Limité en concentration dissoute, car précipitant les métaux sous forme solide:

$\text{CdCO}_{3(\text{aq})}$ (Octavite), $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ (zincite), $\text{FeS}_{2(\text{aq})}$ (Pyrite), $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ (Ferrihydrite, + après déshydratation hématite, goethite, etc...), $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ (Gibbsite)

OH^- , Cl^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc.

ex. CaCl^+ , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, ZnCl_4^{2-} , CuCl^+ , CuCl_3^- , CuSO_4 , etc.

Ligands inorganiques restant solubles et affectant la spéciation des ETM:

Cl^- : $\text{Cu}^{+2} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$; $\text{Fe}^{+3} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+$ etc.

Exemple : cas du cadmium

Le cadmium dans la solution du sol se trouve sous diverses formes chimiques :

- Métal libre Cd^{2+} ,
- Complexes inorganiques ($CdCl^+$, $CdCl_2$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdSO_4$) = complexe de sphère externe (complexes solubles)
- Organiques (Cd-MOD) (complexes stables)

En résumé : Les ETM

ETM : métaux et métalloïdes

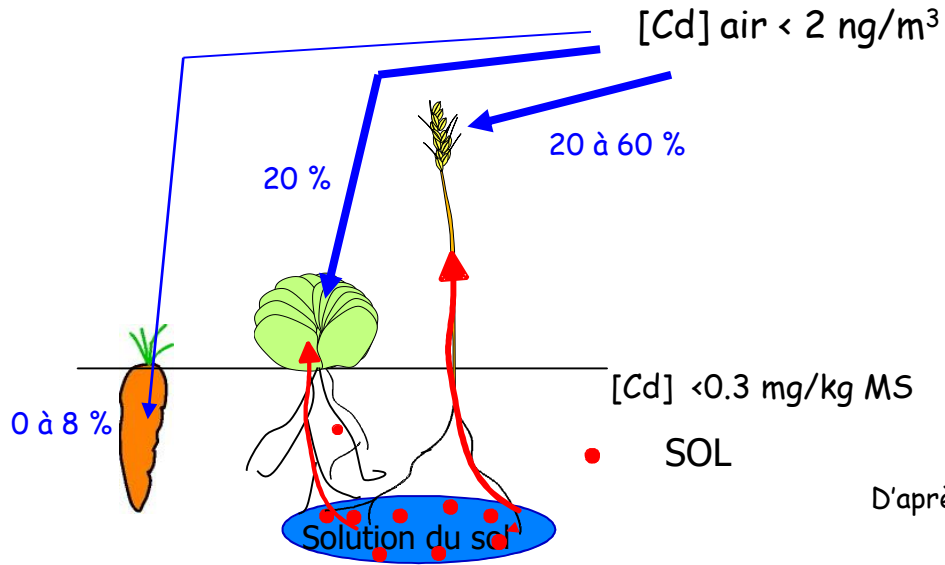
- ↳ Persistants, non dégradables
- ↳ Caractérisés par leur nature chimique
- ↳ Sont biodisponibles

Les propriétés pédo-physico-chimiques contrôlent leur devenir dans un sol :

- pH : ↗ entraîne ↗ de la solubilité pour les oxyanions (As, Se, Sb) et une ↘ de la solubilité des cations
- Phase solide sol : MO solide, oxyhydroxydes de Fe et Mn, argiles : fixent les éléments traces dans les sols
- Solution sol :
 - MO soluble : complexe les éléments traces ; peut désorber des éléments traces présents sur la matrice solide
 - Cations et anions en solution : agissent comme des compétiteurs
- Potentiel rédox : joue de manière indirecte en solubilisant des phases porteuses d'éléments traces (oxyhydroxydes de Fe ou Mn), en précipitant des sulfures

Contribution de l'atmosphère : cas du Cd

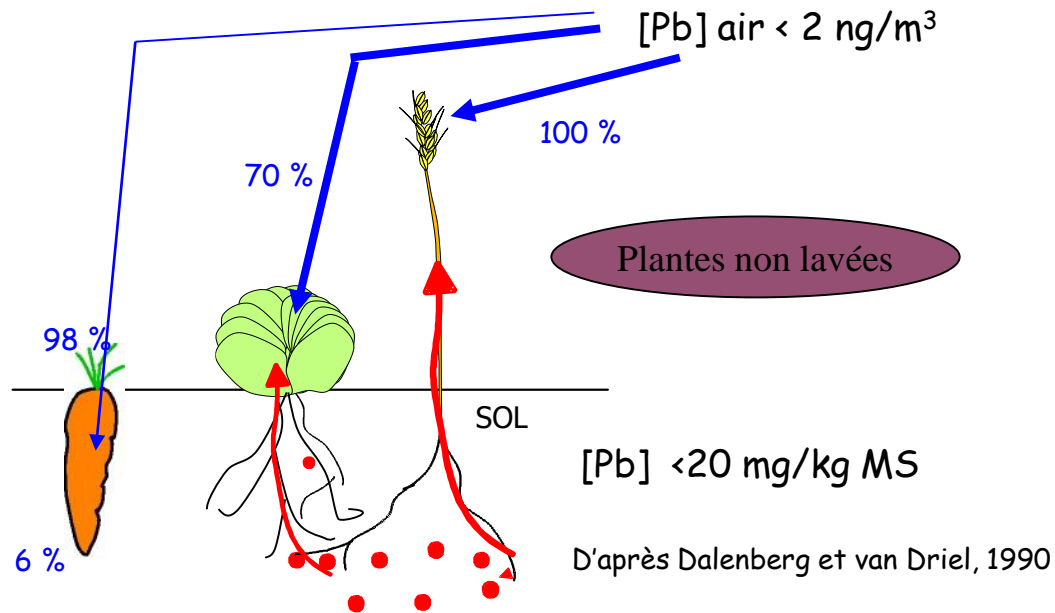
Sans oublier contribution de l'atmosphère : important quand on ne lave pas les végétaux avant consommation

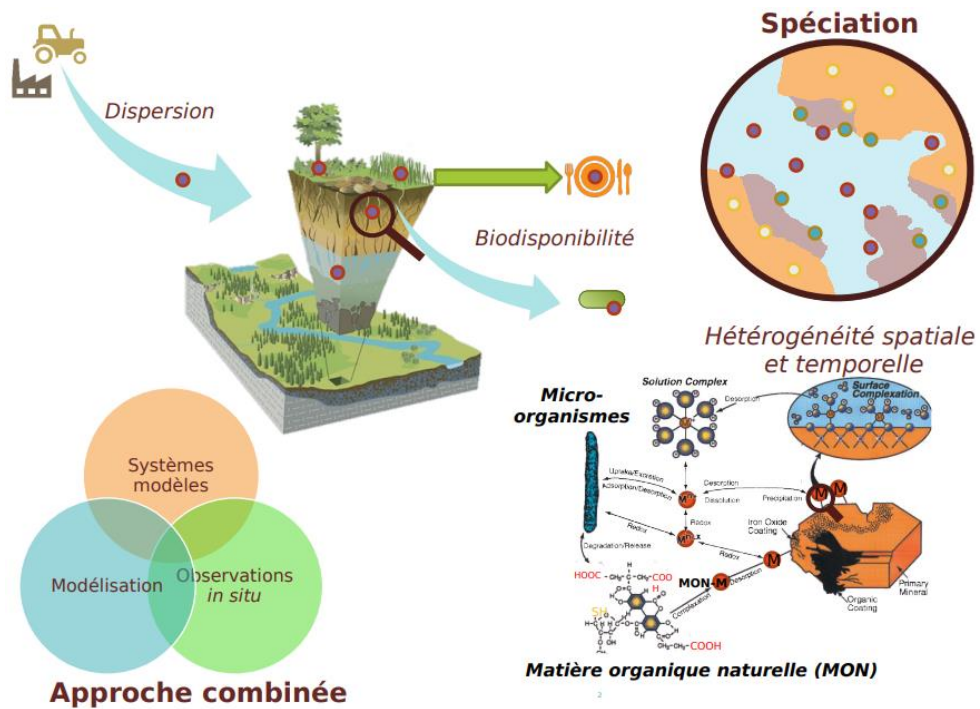


D'après Smolders (2001)

Contribution de l'atmosphère : cas du Pb

Sans oublier contribution de l'atmosphère : important quand on ne lave pas les végétaux avant consommation

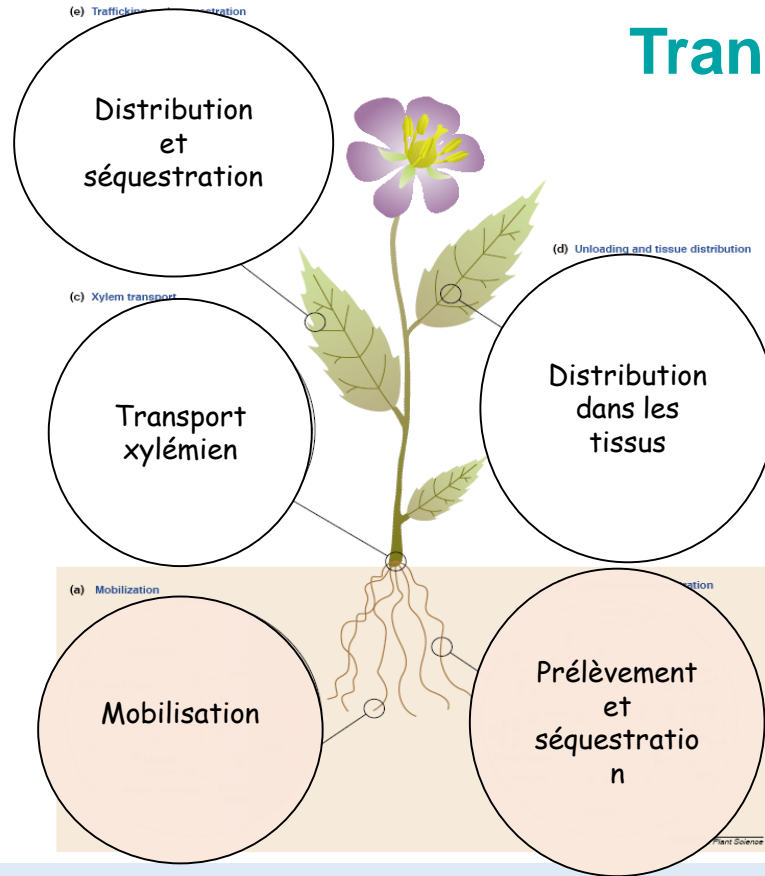




Transfert dans la plante

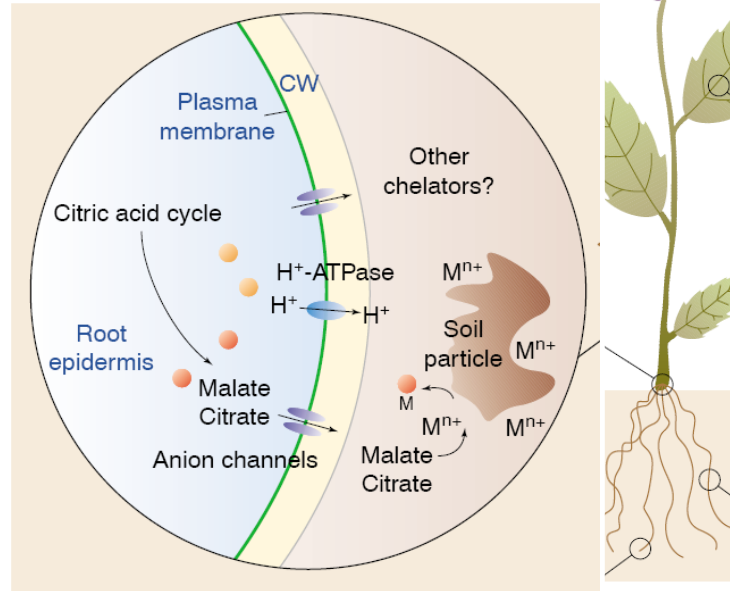
Mécanismes de tolérance / adaptation

Transfert dans la plante



Clemens et al.,
2002

Mobilisation des ETM



Prélèvements des éléments traces

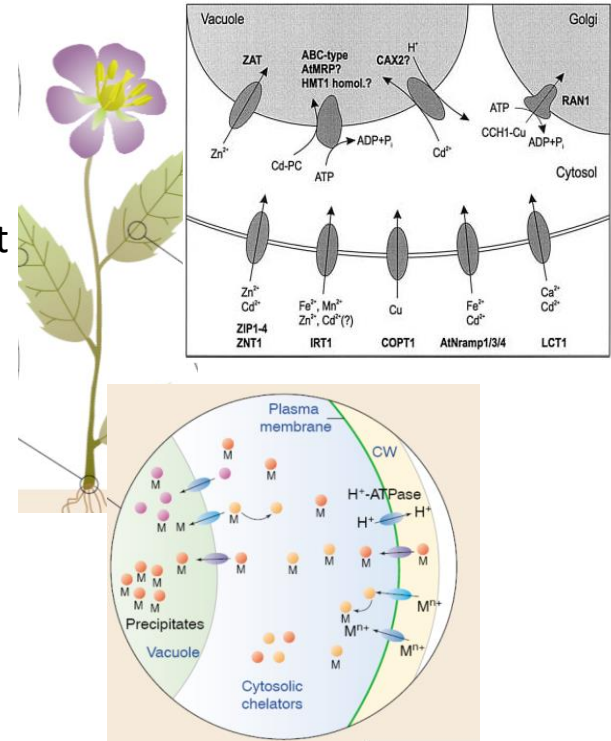
Semble comporter deux phases :

- Fixation sur la membrane racinaire (rapide, non spécifique)
- Entrée dans la cellule par des mécanismes consommateurs d'énergie

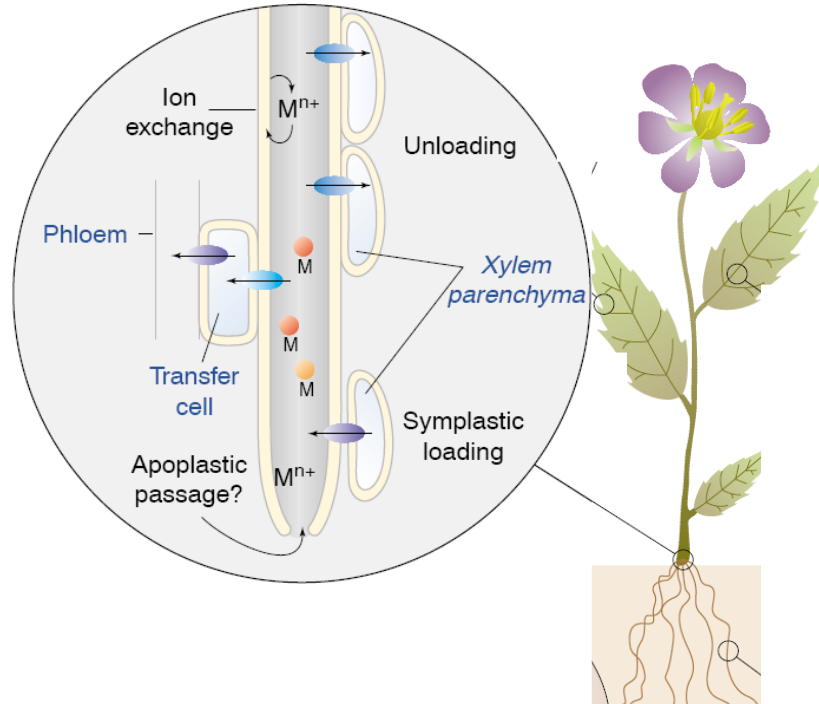
Prélèvement et séquestration des ET

Clemens, 2001

- Oligoéléments :
 - stratégies spécifiques : canaux ioniques et transporteurs membranaires
 - Il n'existe pas de transporteur spécifique d'un ET mais ils sont souvent adaptés au transport de plusieurs éléments (ex : Fe, Zn, Ni, Mn)
- Non essentiels :
 - Empruntent les transporteurs d'oligoéléments :
 - AsO₄ : PO₄
 - Cd : Zn
 - Cs : NH₄
 - Sr : Ca



Transport xylémien

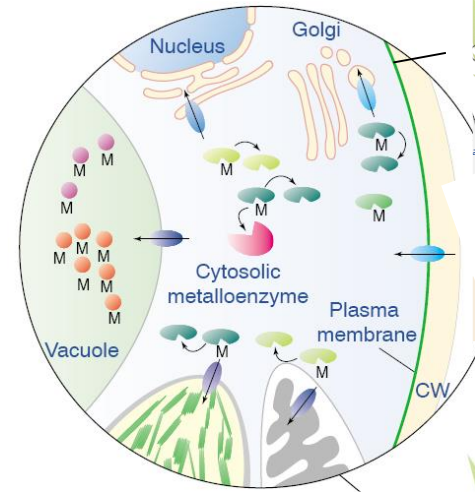


Durant le transfert
vers les parties aériennes:
complexation et stockage dans la
paroi des vaisseaux (échanges)

Localisation intracellulaire

- Concentrations élevées sur les parois cellulaires (Pb>Cd>Cr>Cu>Ca>Zn)
- Dans la cellule, se concentrent dans les vacuoles
- Appareil de Golgi/réticulum endoplasmique
- Noyau

95%
Cd et Pb



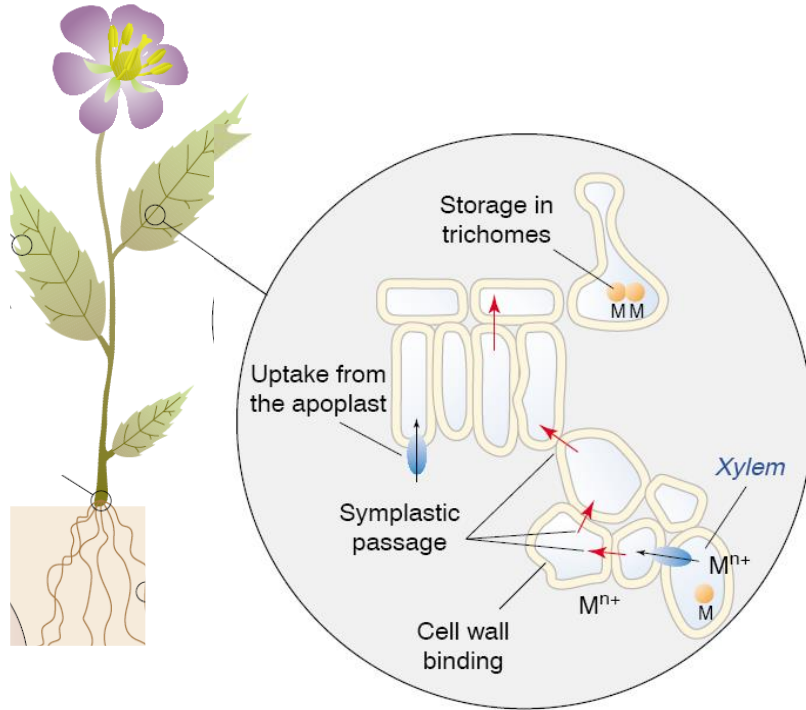
Molécules chélatant les métaux dans les plantes

- Les métallothioneines-like (8-14 kDa) : protéines MT = (PC)_n
Similaires aux métallothioneines des animaux ou des bactéries mais contiennent plus de glutamine
- Les phytochélatines (1,5-4 kDa) : peptides
PC : (γGlu-Cys)_nGly

Induites par un stress métallique et par des métalloïdes (As, Se)

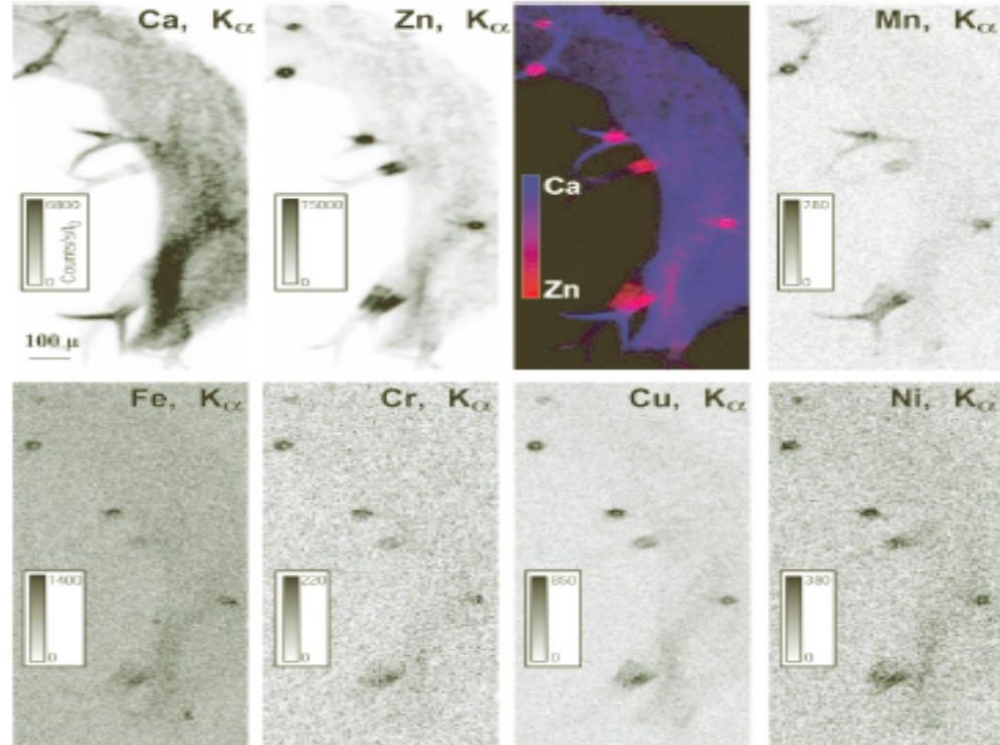
- Glutathion (Glu-Cys-Gly)
- Acides organiques (citrique) =
Rôle de détoxification du milieu intracellulaire

Distribution dans les tissus des ET



Passage dans la feuille:
contrôle du déchargement de l'ET de la sève brute dans la feuille
et
stockage dans les parois végétales et dans les trichomes

Cellules spécialisées : Trichomes de *A. halleri* (hyperaccumulatrice)



Sarret et al. 2002

Figure 6. μ SXRF elemental maps of a leaf fragment (incident beam energy, 9.7 KeV; beam size and pixel size, $5 \times 5 \mu\text{m}$; dwell time, 150 ms pixel $^{-1}$). The number of fluorescence yield counts were normalized by I_0 and the dwell time. Metals are concentrated in the bases of the trichomes.

Modélisation du transfert sol-plante

Pourquoi un modèle ? Dans quel objectif ?

Objectif : prédire une concentration en élément dans un compartiment (organe, végétal), mais pas seulement.

Outil de diagnostique :

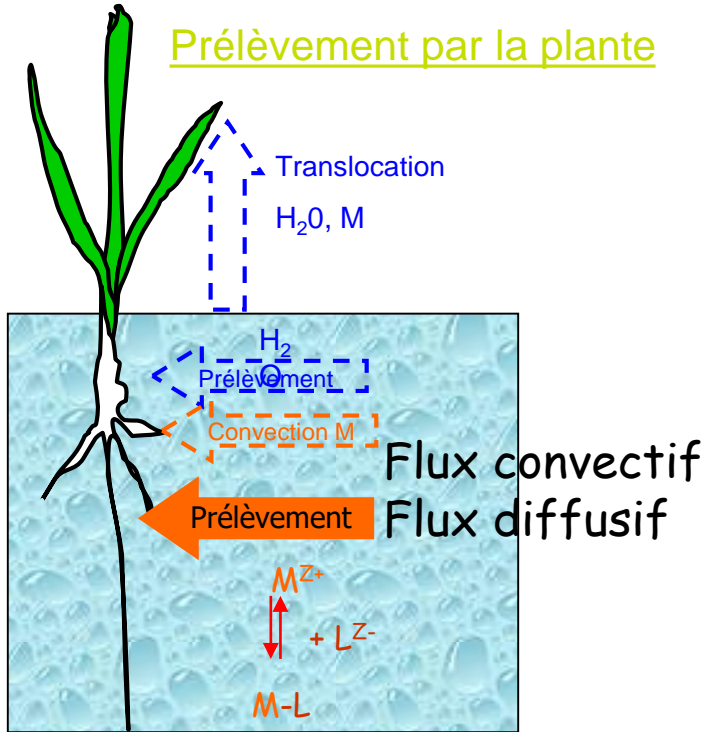
- Sûreté alimentaire
- Caractériser un milieu pollué et déterminer les différentes voies d'exposition
- Evaluer les risques après réhabilitation d'un sol pollué

Outil de recherche :

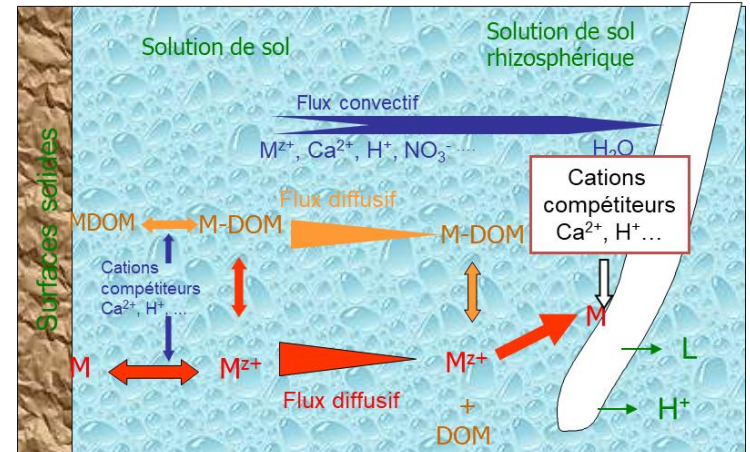
- Comprendre les mécanismes du transfert sol-plante
- Hiérarchiser l'importance des mécanismes

Transfert sol - solution- plante de l'élément

Prélèvement par la plante



A l'échelle de la racine



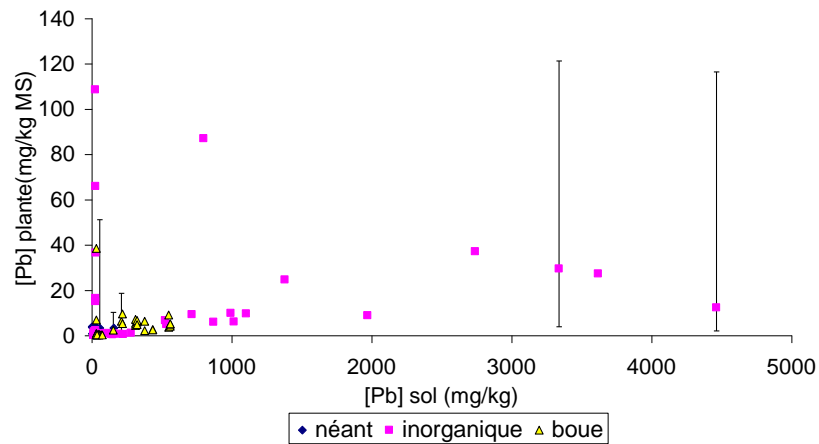
Comment prévoir le transfert sol-plante?

Notion de facteur de transfert

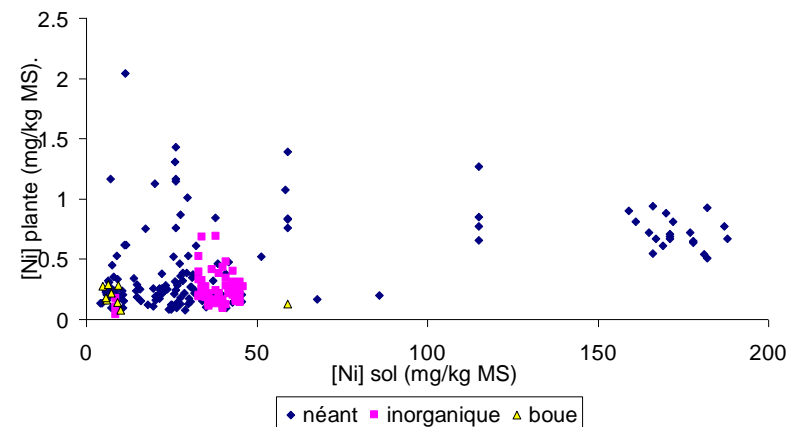
$$TF = \frac{\text{Concentration dans la plante}}{\text{Concentration dans le sol}}$$

- Notion simpliste
- Très utilisée en modélisation
- N'est valable que pour un sol donné
une plante donnée, un élément
- Aujourd'hui remise en cause pour les ETM

Cas du Pb dans la laitue

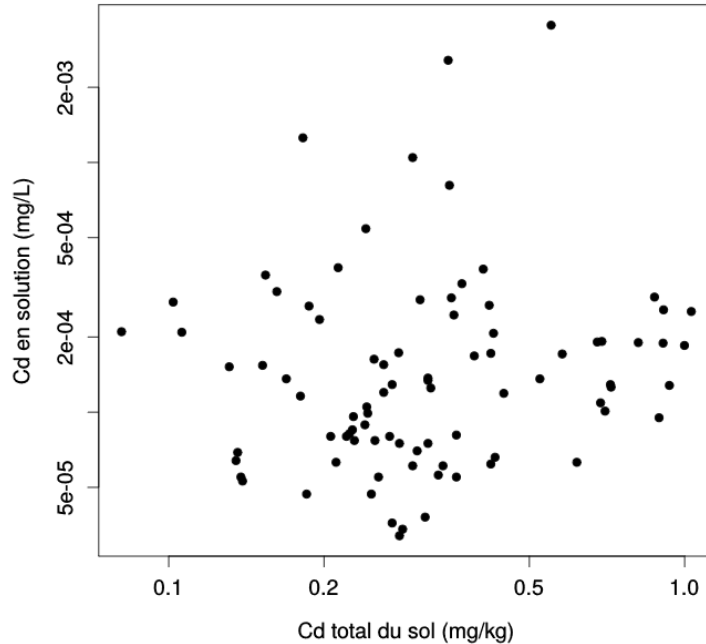


Cas du Ni pour le grain de blé



Prédire accumulation des ETM dans les récoltes

Le Cd total du sol ne renseigne pas sur la disponibilité environnementale (en solution)



En moyenne :

Cd total
du sol
1000

Cd en solution
1

Viala, 2018

Thèse Y. Viala

Prédire la disponibilité environnementale

Démarche :

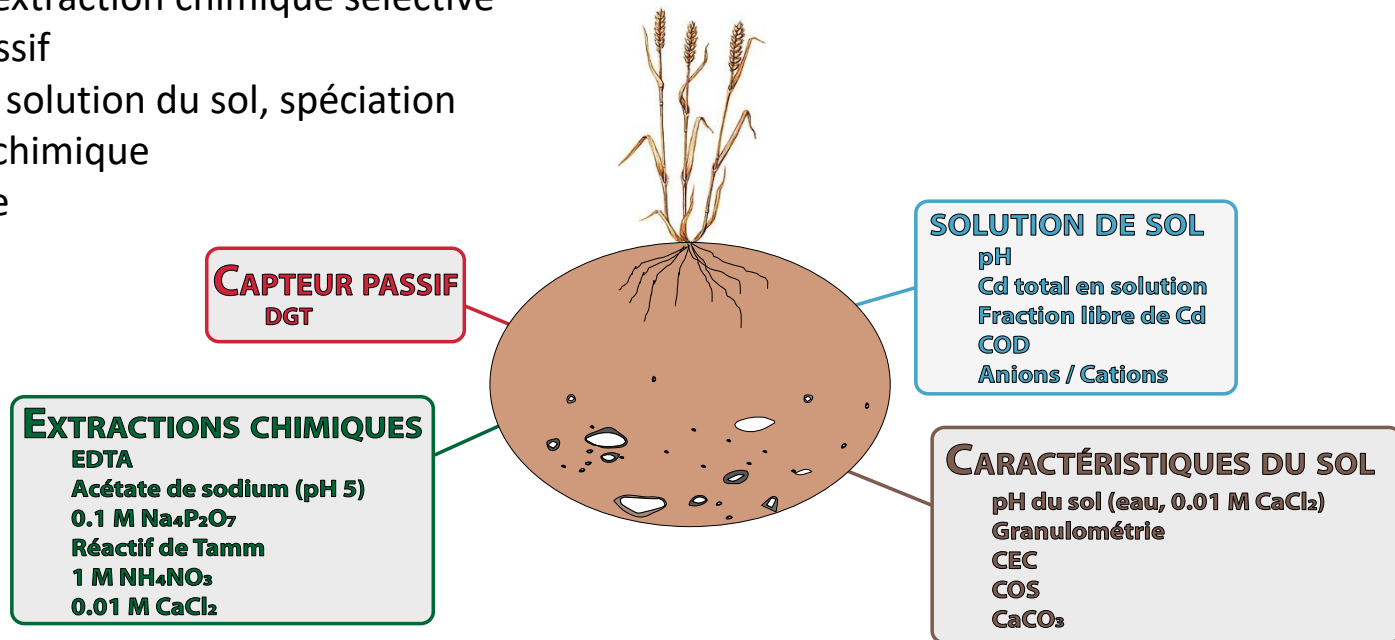
Mesure « simple » extraction chimique sélective

Mesure Capteur passif

Mesure Métal dans solution du sol, spéciation

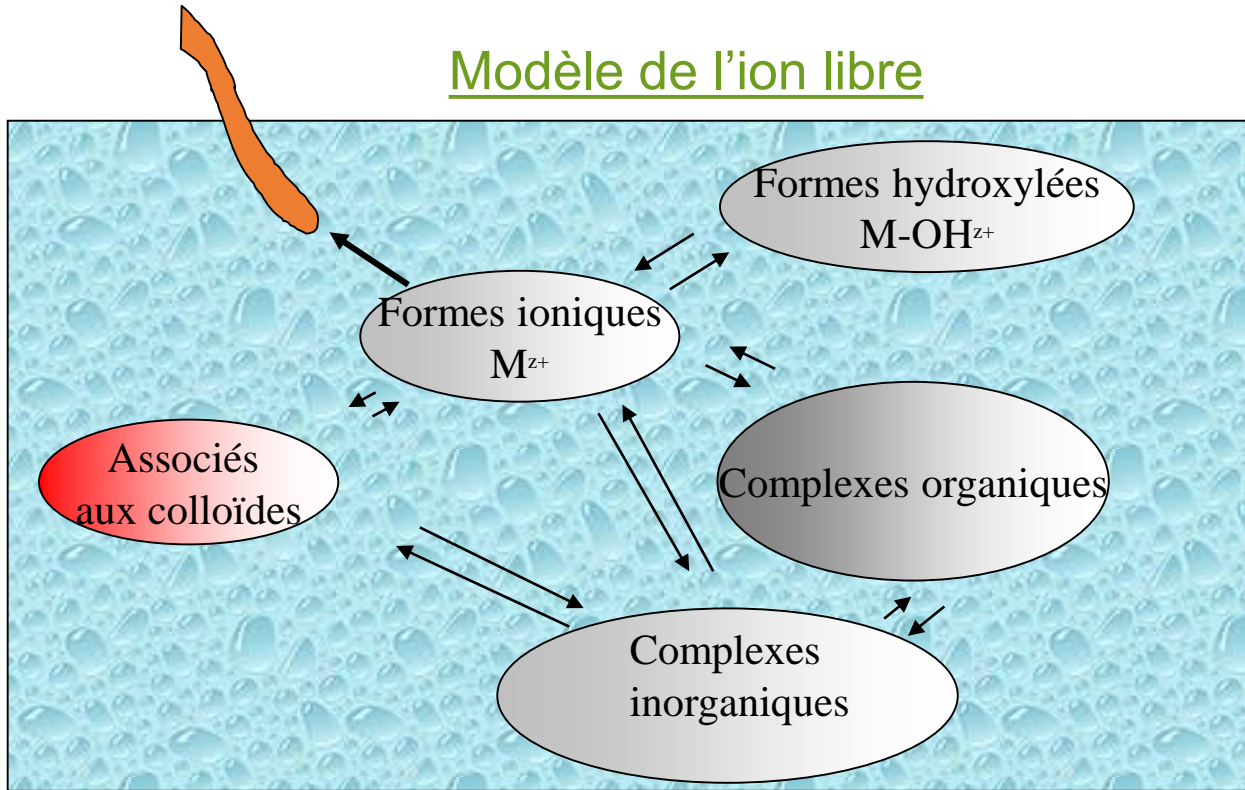
Modélisation : Géochimique

Statistique



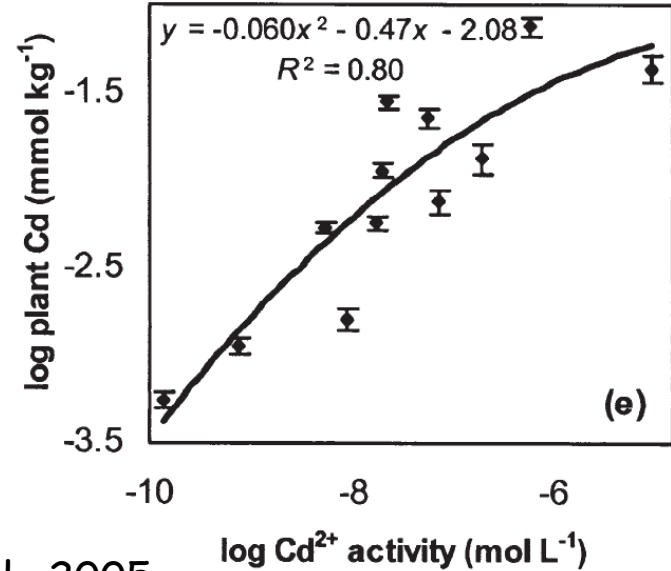
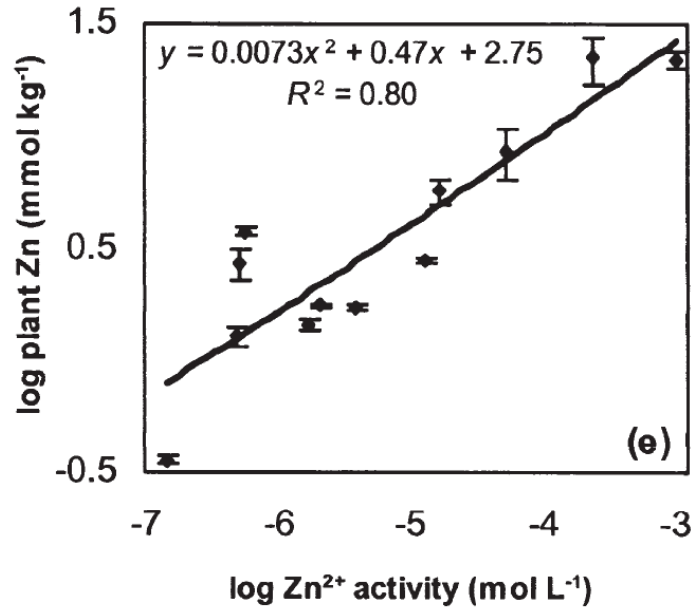
Transfert sol-solution-organisme de l'élément

Modèle de l'ion libre



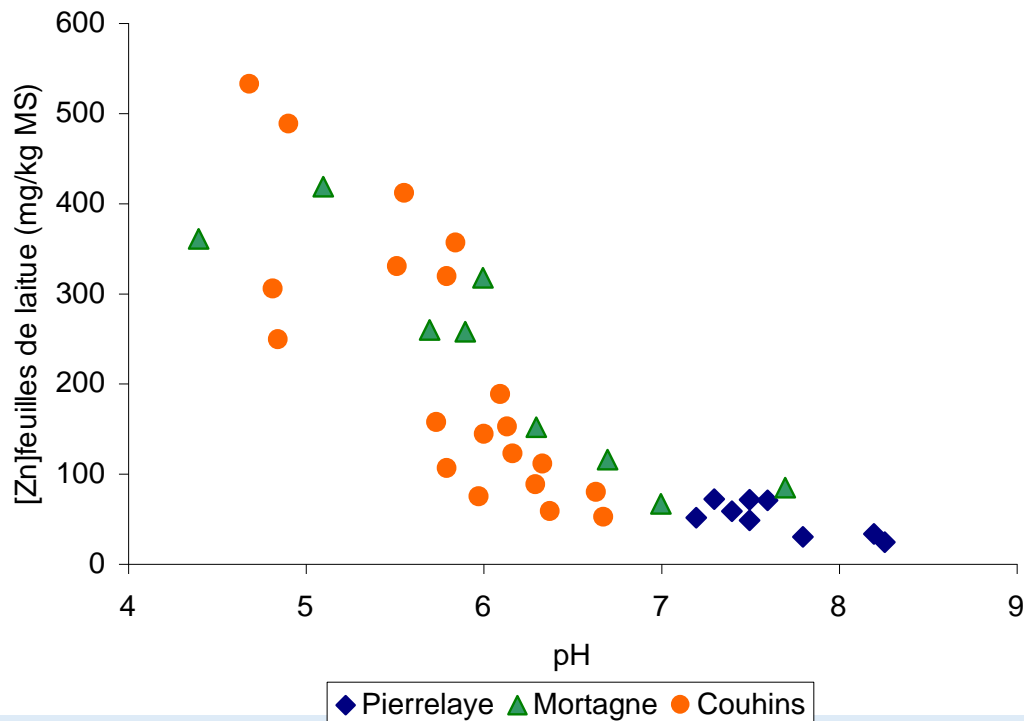
Relation entre spéciation en solution et composition du végétal

Blé (parties aériennes 16 jours)



Nolan et al., 2005

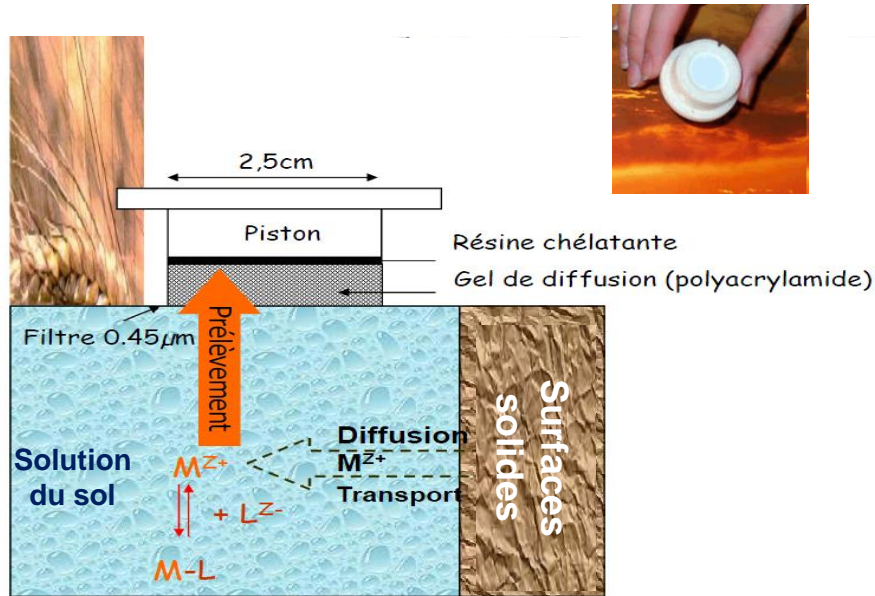
Effet du pH sur l'accumulation de zinc



Denaix et al.

Prédire accumulation des ETM dans les récoltes

Capteur passif : Diffusive Gel Thin (DGT)

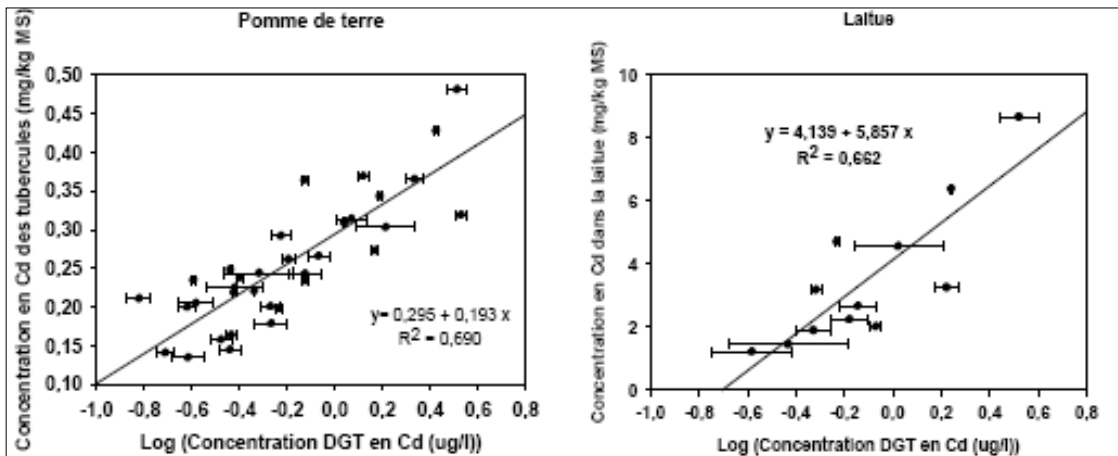
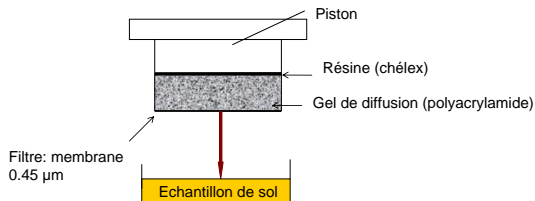


Davison et Zhang (1994)

- DGT agit comme un puit et estime la biodisponibilité « réelle » du métal.
- On simule les mécanismes de prélèvement du métal par le système racinaire.
- Prélèvement localisé et continu par un système accumulateur (3 couches).
- Intégration des processus de mise en solution, de décomplexation et de transport par diffusion sur la durée de l'exposition.

Prédire accumulation des ETM dans les récoltes

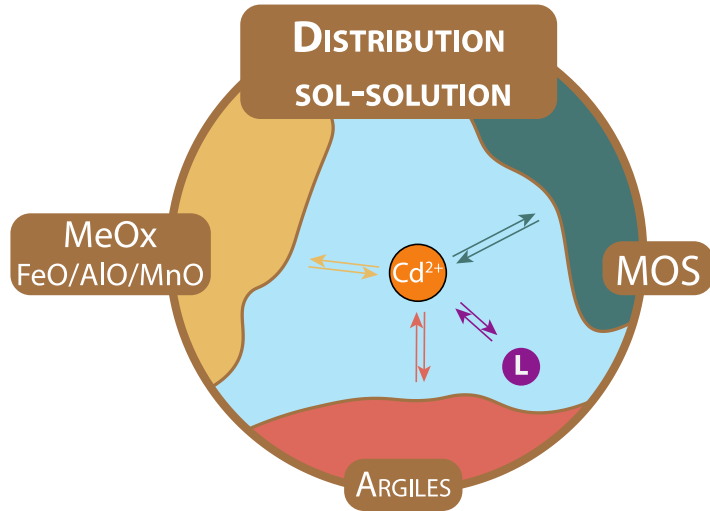
Capteur passif : Diffusive Gel Thin (DGT)



V. Sappin, L. Denaix

Prédire disponibilité environnementale : sol-solution

Modélisation statistique



- **Prise en compte de la phase solide pour modéliser Cd^{2+}**
Distribution du Cd entre les différents constituants du sol et son partage avec la solution
- **Identification du pool mobile**
Extractions pseudo-sélectives

Extractions chimiques pseudo-sélectives

- Eau UP pour la fraction soluble
- $CaCl_2$ pour la fraction échangeable
- NH_4NO_3 1 M pour la fraction échangeable
- Tamm pour la fraction liée aux oxydes métalliques amorphes
- Pyrophosphate pour la fraction liée à la MO

Viala, 2018

Prédire disponibilité environnementale : sol-solution

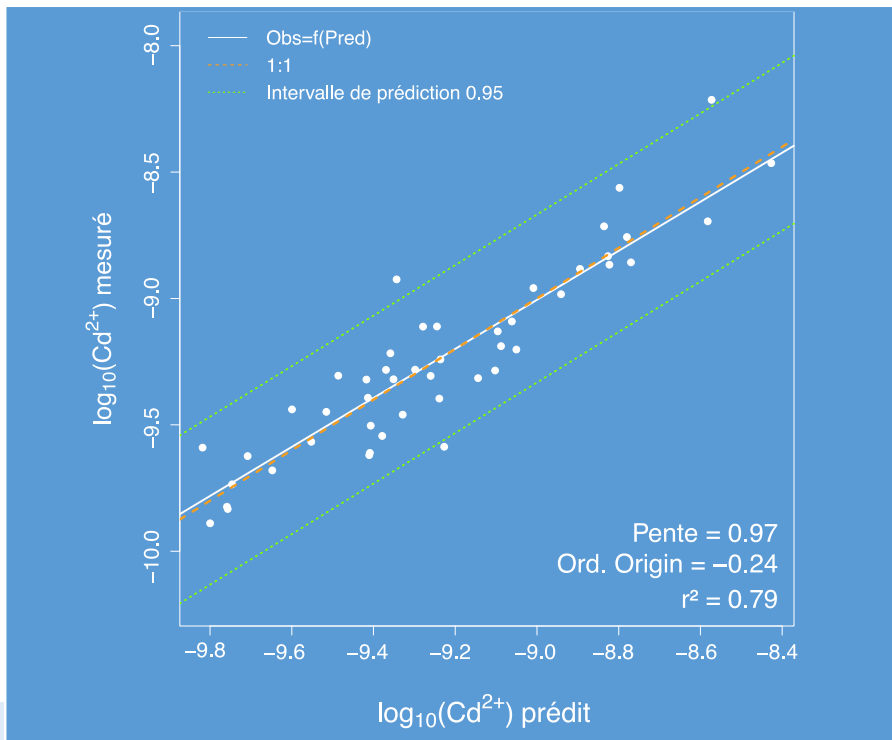
Modélisation statistique

Meilleur modèle à 4 paramètres :

$$\begin{aligned} \log_{10}(\text{Cd}^{2+}) = & - 8.40^{***} \\ & + 0.38^{***} \log_{10}(\text{Cd NH}_4\text{NO}_3) \\ & - 0.26^{**} \text{pH} \\ & + 0.52^{***} \log_{10}(\text{Ca}_{ss}) \\ & - 0.15 \cdot \log_{10}(\text{MnO}) \end{aligned}$$

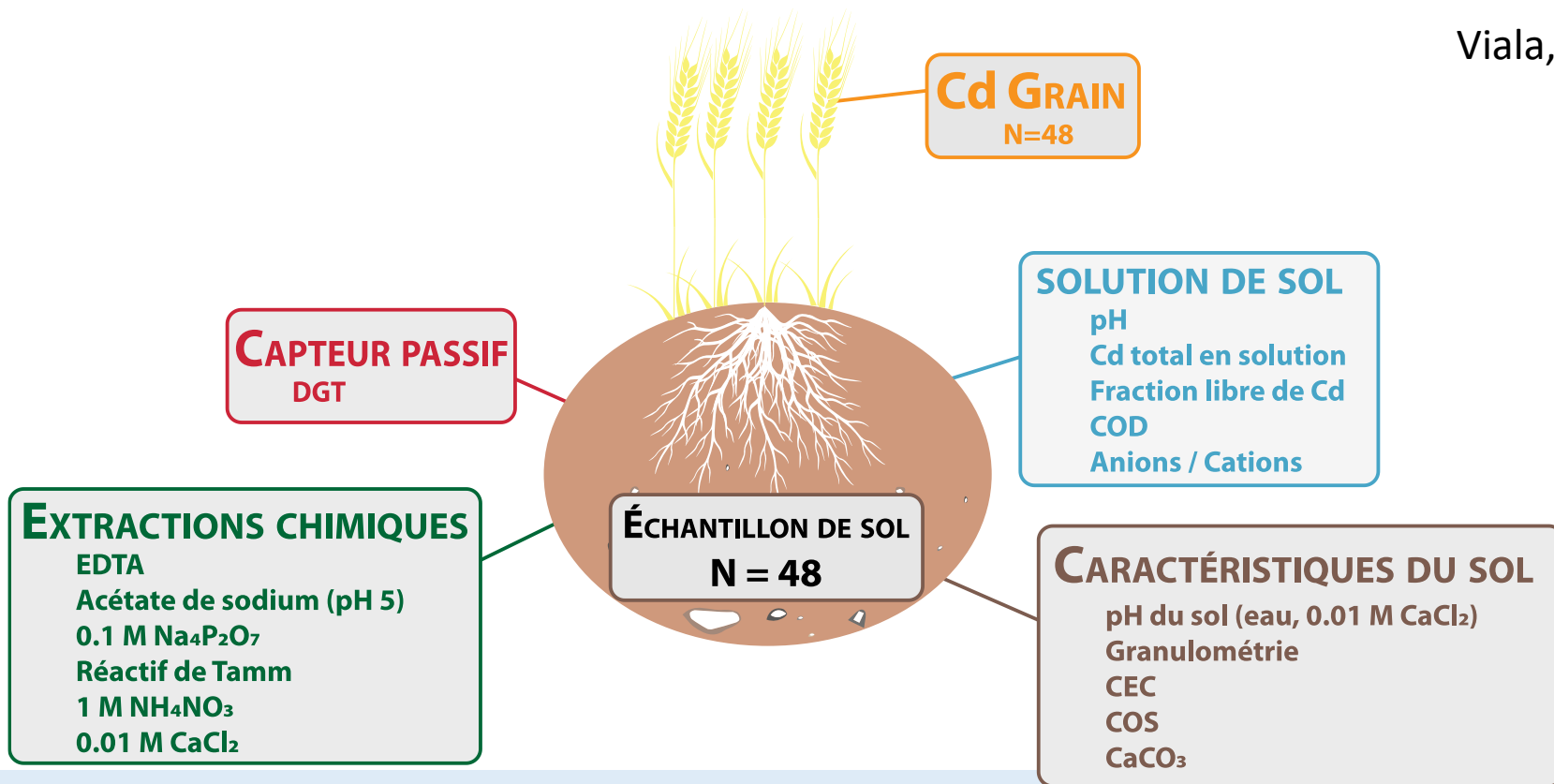
Cd NH₄NO₃ : Fraction mobile du Cd
pH : Protonation des sites de surfaces et de la MOD en solution
Ca_{ss} : Rôle de compétiteur
MnO : Phase de sorption spécifique

Validée par approche modélisation géochimique



Phyto-disponibilité du Cd

Viala, 2018



Prédire accumulation des ETM dans les récoltes

Modélisation statistique

- Variable dépendante \sim Variables explicatives

Cd grain blé dur

- Variables explicatives groupées par processus / variables

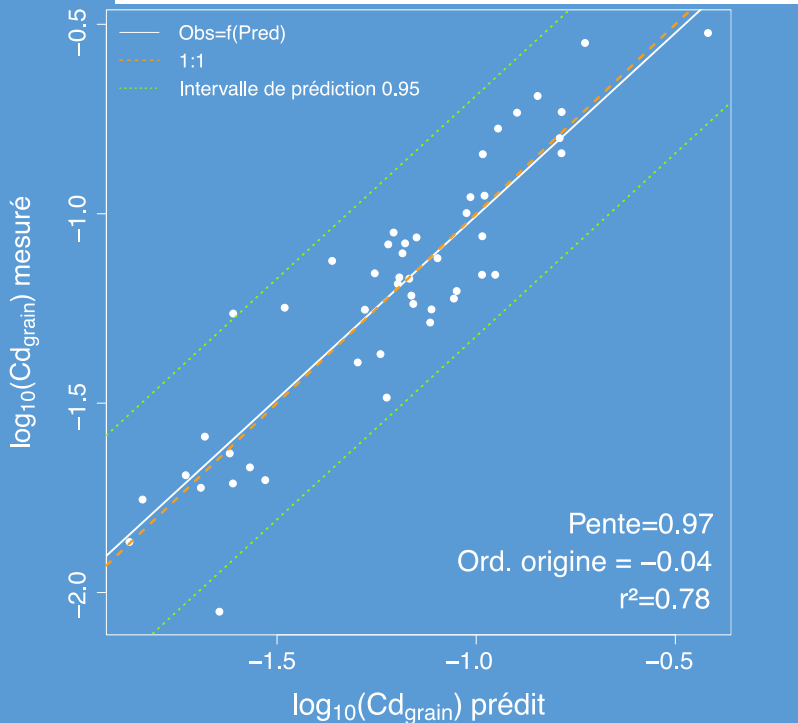
$$\log_{10}(\text{Variable dépendante}) = f(a_0 + a_1 \log_{10} \begin{Bmatrix} \text{Cd}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Cd}_{\text{CaCl}_2} \\ \text{Cd}_{\text{NH}_4} \\ \text{Cd}_{\text{Tamm}} \\ \text{Cd}_{\text{Pyro}} \\ \text{Cd}_{\text{tot}} \end{Bmatrix} + a_2 \begin{Bmatrix} \phi \\ \text{pH}_{\text{sol}} \\ \text{pH}_{\text{CaCl}_2} \\ \text{pH}_{\text{ss}} \\ \log_{10}(\text{Calcaire}) \end{Bmatrix} + a_3 \log_{10} \begin{Bmatrix} \phi \\ \text{Argile} \\ \text{ArgLF} \\ \text{CEC} \end{Bmatrix} + a_4 \log_{10} \begin{Bmatrix} \phi \\ \text{MOS} \\ \text{FeO} \\ \text{AIO} \\ \text{MnO} \end{Bmatrix} + a_5 \log_{10} \begin{Bmatrix} \phi \\ \text{Ca}_{\text{ss}} \\ \text{Mg}_{\text{ss}} \\ \text{Cu}_{\text{ss}} \\ \text{Fe}_t \\ \text{Mn}_t \end{Bmatrix} + a_6 \log_{10} \begin{Bmatrix} \phi \\ \text{COD} \\ \text{CO}_{3\text{ss}} \\ \text{NO}_{3\text{ss}} \\ \text{SO}_{4\text{ss}} \\ \text{Cl}_{\text{ss}} \end{Bmatrix})$$

- Représenter différents processus
- Éviter la redondance

Viala, 2018

Prédire accumulation des ETM dans les récoltes

Modélisation statistique



Meilleur modèle à 4 paramètres :

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

Cd_{ss} : Concentration d'exposition

Calcaire : Effet pH

CEC : Surface d'échange favorisant le prélèvement

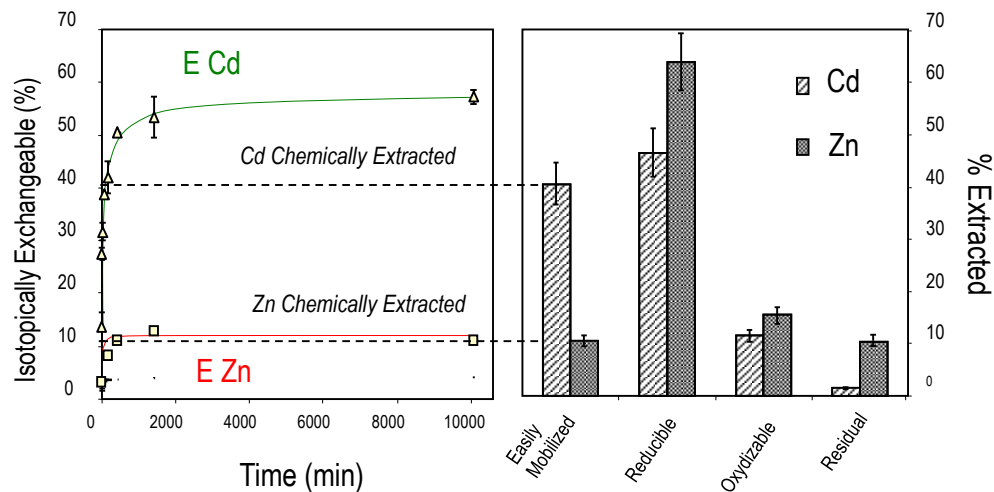
MnO : Phase de sorption spécifique

Viala, 2018

Viala et al 2017

Estimation de la quantité de Cd échangeable

Methods : Sequential extraction derived from Tessier et Campbell (1991)
Isotopically exchangeable kinetic derived from Sivry et al. (2011)

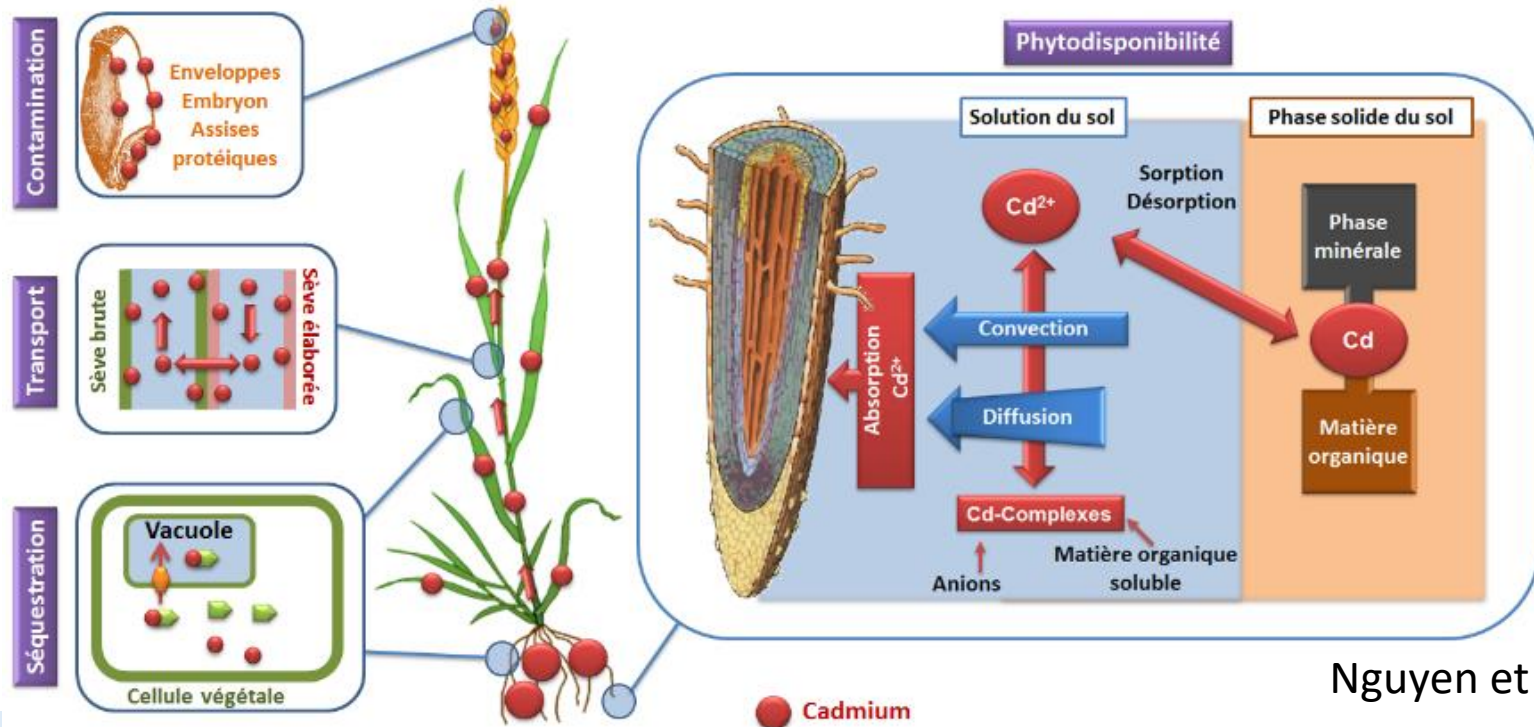


- Pool 1 Easily mobilized :** 40,6 % Cd and 10,4 % Zn
Cd and Zn adsorbed on clay minerals, oxides, oxy-hydroxides, coal, coke, spheroids (= E_{Cd} , E_{Zn})
- Pool 2 Reducible :** 46,5 % Cd and 64 % Zn
Metal included on oxides, Fe(II) oxy-hydroxides, multimetallic oxides
Cd : Mn oxides (= E_{Cd} (% ?))
- Pool 3 Oxydizable :** 11,5 % Cd and 15,4 % Zn
Metals immobilized by organic matter, sulfides, Fe(II) oxides, Fe metal, alloys (= E_{Cd} (% ?))
- Pool 4 Residual :** 1,4 % Cd and 10,2 % Zn
Metals included in silicates, glass, willemite (Zn)

V. Sappin-Didier

Modélisation mécaniste de la biodisponibilité

Processus du transfert sol/plante



Nguyen et al, 2015

Modélisation de la disponibilité

- **Modélisation mécaniste**

$$b_M \frac{\partial C_M}{dt} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_M f \theta \frac{\partial C_M}{\partial r} + a v C_M) - (k_a C_M C_L + k_d C_{ML})$$

- **Complexation :**

- Méthode de mesure de l'ion libre, des constantes cinétiques de complexation.
- Caractérisation des ligands du sol.
- Compétition H+, Ca

- **Pouvoir tampon :**

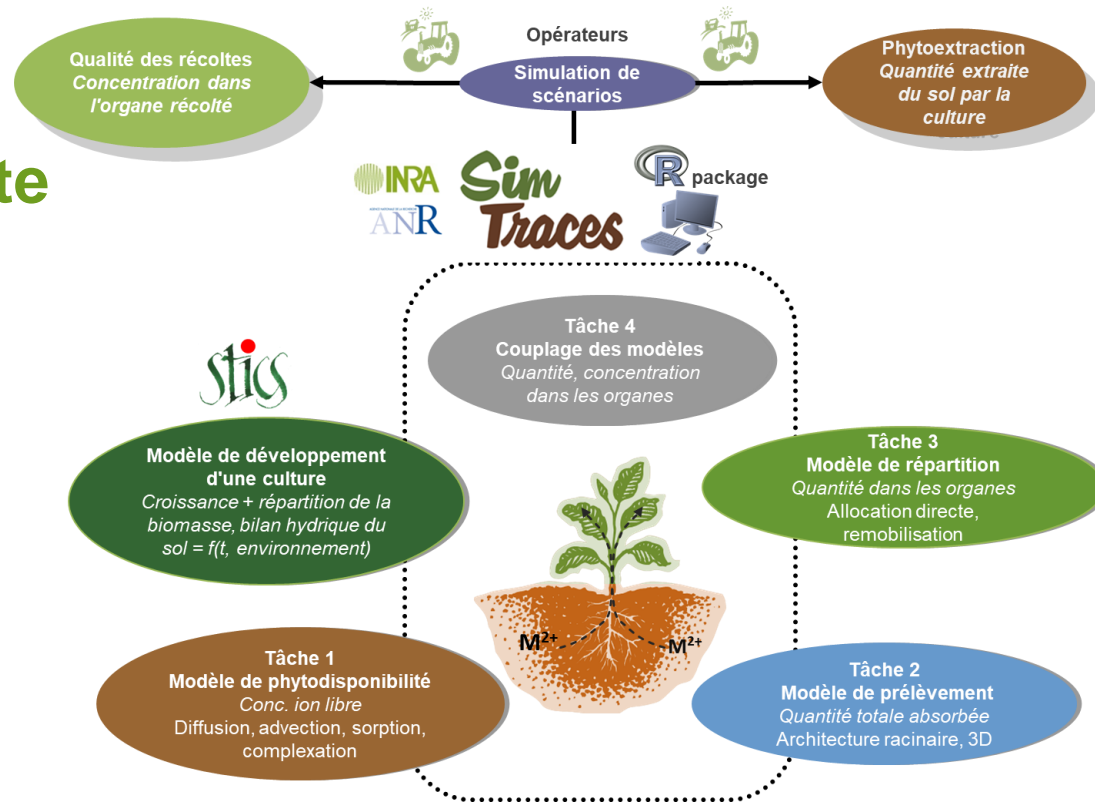
- Méthode de mesure avec et sans traçage isotopique
- Dépendance aux propriétés physico-chimique du sol : texture, pH, composition minérale et organique, concentration de l'ETM

Prédire biodisponibilité

Modélisation mécaniste

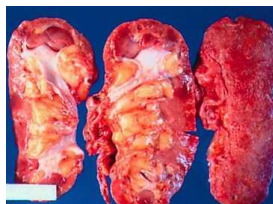
ANR SimTraces


<https://www6.inra.fr/simtraces>




Cas du Cd dans l'Alimentation

Le Cadmium

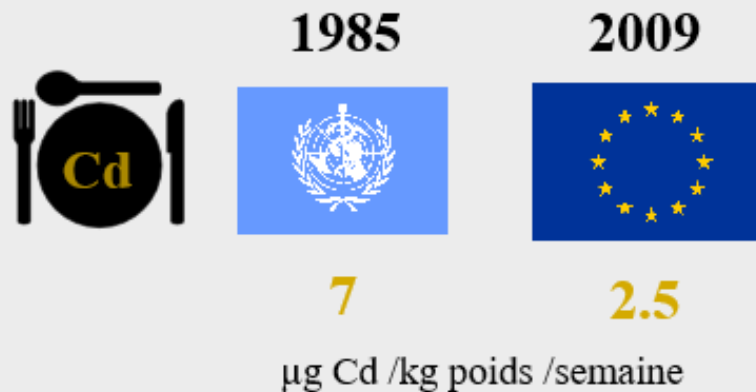



1/2 vie : 10-30 ans

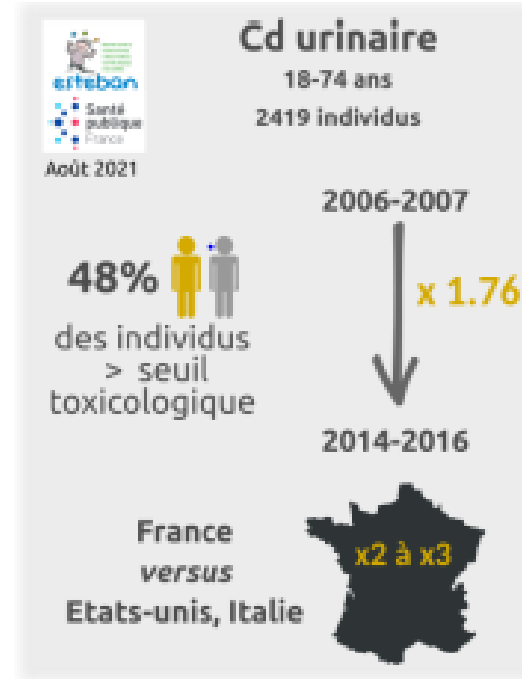
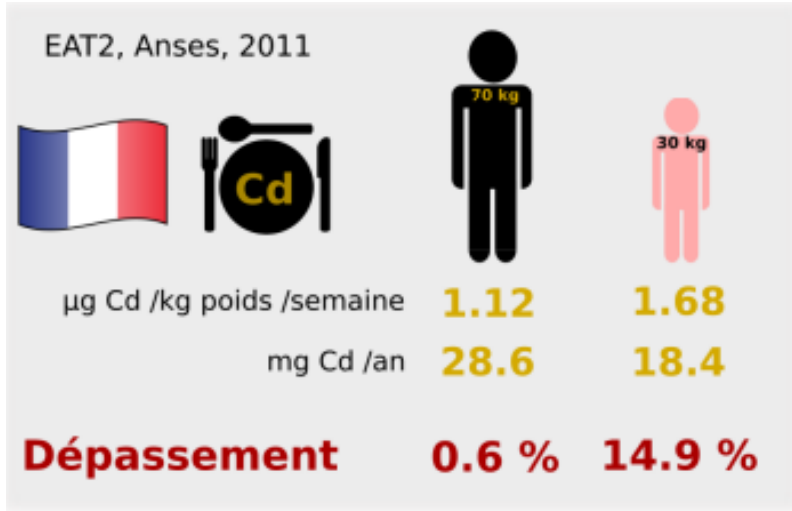
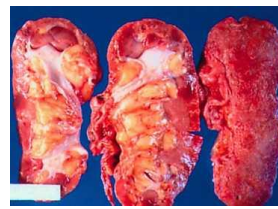

Cd

- Cancérogène
- Pathologie Rénale
- Décalcification

Recommandation concernant l'exposition humaine au Cd par voie alimentaire



Le Cadmium



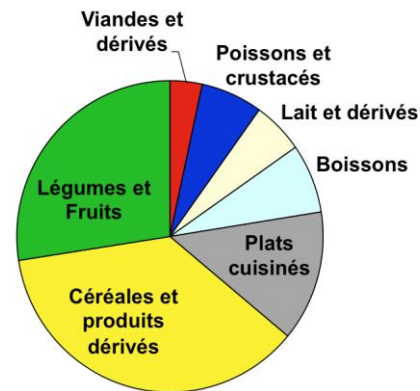
Alimentation

Les contaminants majoritairement présents dans l'alimentation

Résultats de l'étude EAT2 (2011) : Contamination générale de l'alimentation française

Cas du Cadmium

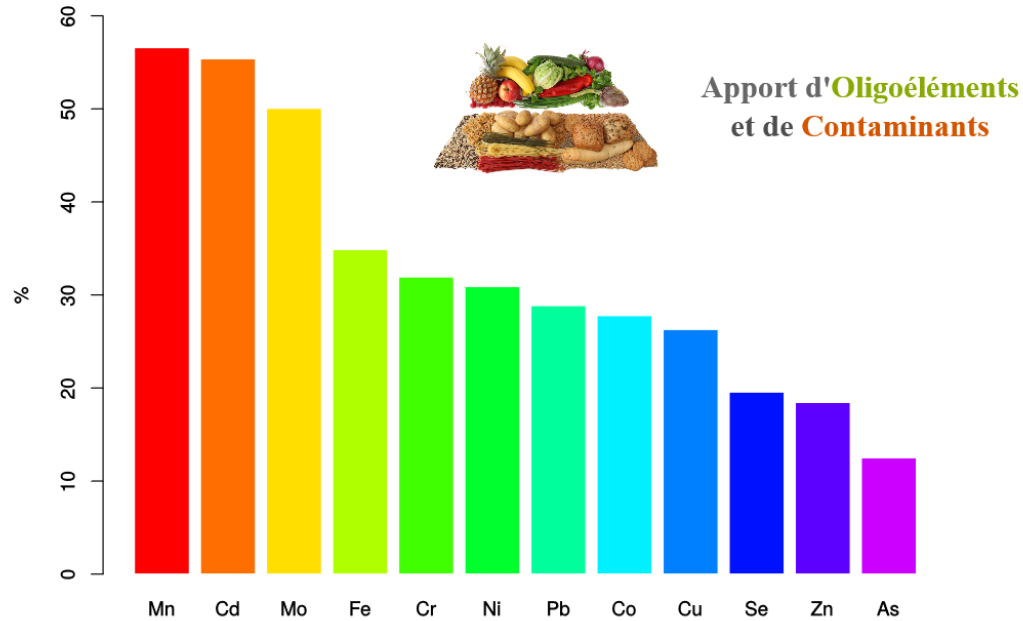
- Chez non fumeur, 90 % exposition au Cd =
alimentation EFSA Journal (2009) 980, 18-139
- Exposition des humains aux ETM =
majoritairement des aliments d'origine végétale



d'après Leblanc et Sirot
coord., 2011, INRA

Fruits, légumes et céréales :

Contribution à l'exposition alimentaires en ETM des adultes français



Source : EAT2, Anses, 2011

Les produits végétaux les plus riches en ETM

As Cd
Co Cr
Cu Fe
Mn Mo
Ni Pb
Zn



Graines Oléagineuses

Tofu

Haricots blancs

Lentilles

Petits pois

Salades

Epinards

Artichauts

Fruits séchés

Blé dur (semoule, pâtes)

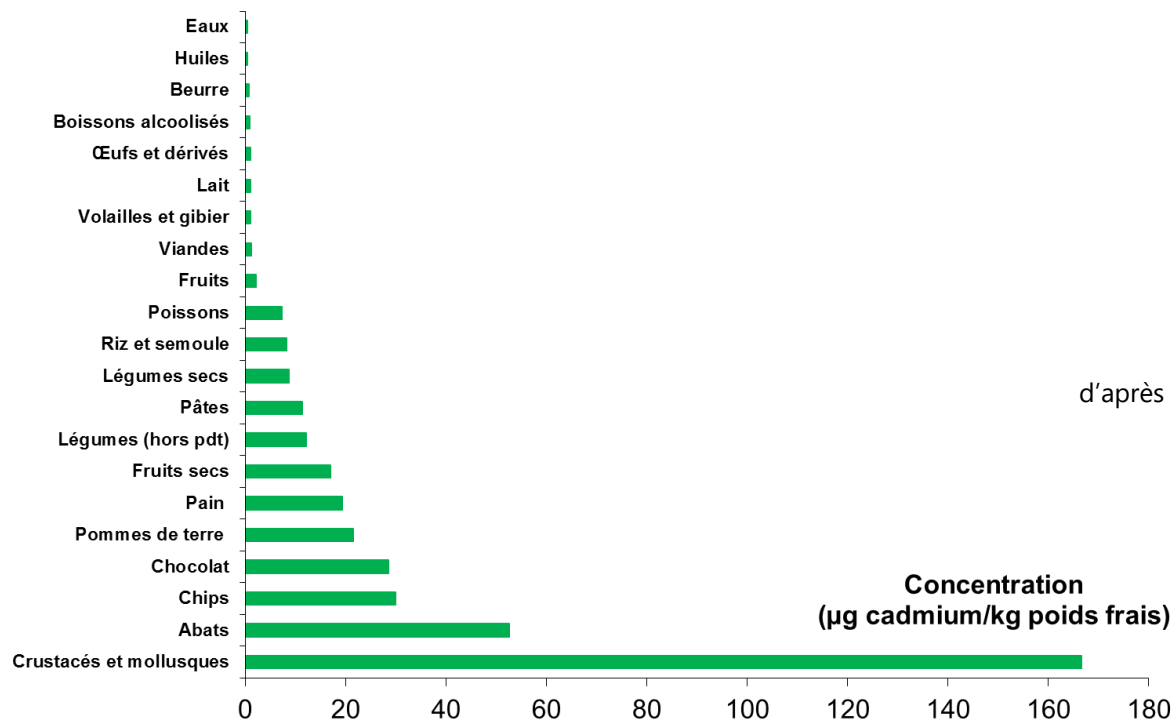


Cd Pb



Fruits, légumes et céréales :

Contribution à l'exposition alimentaires en Cd des adultes français



d'après Leblanc et Sirot coord., 2011, INRA

Blé dur : source d'exposition humaine au Cd



Pâtes



8.1

Semoule



1.3

kg / an / personne



9.2

**% de la dose de Cd
annuelle admissible**

Alimentation

Les contaminants majoritairement présents dans l'alimentation

Résultats de l'étude EAT2 (2011): Contamination générale de l'alimentation française :

- Risque ne pouvant être écarté pour certaines populations
 - Métaux : Aluminium, cadmium, méthylmercure et plomb ; zinc et cuivre
 - Métalloïdes : As inorganique
 - Dioxines et PCB
 - Diméthoate (Pesticide)

- Manque de données toxicologiques pour :
 - étain, gallium, germanium, strontium, argent, tellure, vanadium, Hg inorganique, CrIII/CrVI

EC 1881/2006

Teneurs maximales réglementaires dans les denrées alimentaires pour les « métaux lourds »



Cadmium (Cd)

Plomb (Pb)

Mercure (Hg)

En projet ? Nickel Ni, Arsenic As

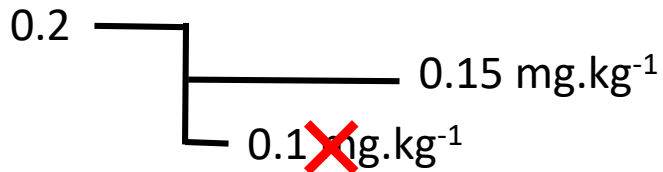
Denrée alimentaire ⁽¹⁾	Teneurs maximales (mg/kg de poids à l'état frais)
3.2 CADMIUM (Cd)	
3.2.1. Viande de bovins, de mouton, de porc et de volaille ⁽²⁾	0,05
3.2.2. Viande de cheval à l'exclusion des abats ⁽²⁾	0,2
3.2.3. Foie de bovin, de mouton, porc et de volaille ⁽²⁾	0,5
3.2.4. Rognons de bovin, de mouton, de porc et de volaille ⁽²⁾	1,0
3.2.5. Chair musculaire de poisson ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ , à l'exclusion des espèces énumérées aux points 3.2.6 et 3.2.7	0,05
3.2.6. Chair musculaire des poissons suivants ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ : anchois (Engraulis species), bonite (Sarda sarda), sar à tête noire (Diplodus vulgaris), anguille (Anguilla anguilla), mulot lippu (Mugil labrosus labrosus), chinchard (Trachurus species), louveteau (Luvarus imperialis), sardine (Sardina pilchardus), sardinops (Sardinops species), thon (Thunnus species, Euthynnus species et Katsuwonus pelamis), cèteau ou langue d'avocat (Dicologlossa cuneata)	0,10
3.2.7. Chair musculaire d'espadon (Xyphias gladius) ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾	0,30
3.2.8. Crustacés, à l'exception de la chair brune de crabe et à l'exception de la tête et de la chair du thorax du homard et des crustacés de grande taille semblables (Nephropidae et Palinuridae) ⁽⁶⁾	0,5
3.2.9. Mollusques bivalves ⁽⁶⁾	1,0
3.2.10. Céphalopodes (sans viscères) ⁽⁶⁾	1,0
3.2.11. Céréales, à l'exclusion du son, du germe, du blé et du riz	0,1
3.2.12. Son, germe, blé et riz	0,2
3.2.10. Graines de soja	0,2
3.2.13. Légumes et fruits, à l'exclusion des légumes-feuilles, des fines herbes, de tous les champignons, des légumes-tiges, des légumes-racines et des pommes de terre ⁽⁷⁾	0,05
3.11.1. Légumes-feuilles, fines herbes, céleri-rave et ensemble des champignons cultivés ⁽⁷⁾	0,2
3.2.11.2. Légumes-tiges, légumes-racines et pommes de terre, à l'exclusion du céleri-rave. Dans le cas des pommes de terre, la teneur maximale s'applique aux produits pelés ⁽⁷⁾	0,1

Réglementation des teneurs en Cd dans le blé

Teneurs en Cd dans les parties consommées réglementées (CE n°1881/2008)

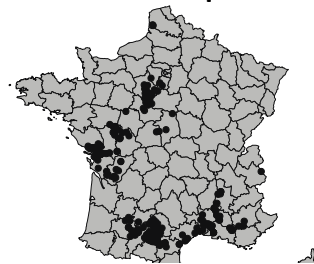


Projet de baisse du seuil pour le blé dur (DG SANCO 2011)

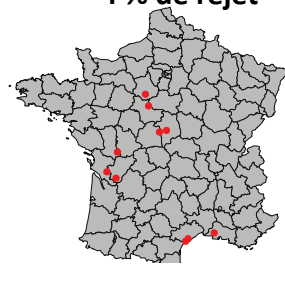


Finalemnt abandon recommandation

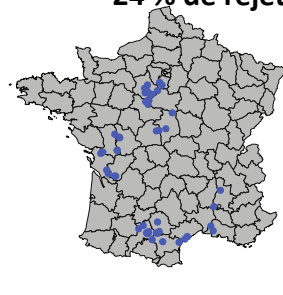
Toutes les enquêtes



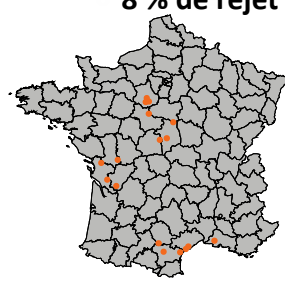
Cd grain > 0,2 mg.kg⁻¹
4 % de rejet



Cd grain > 0,1 mg.kg⁻¹
24 % de rejet



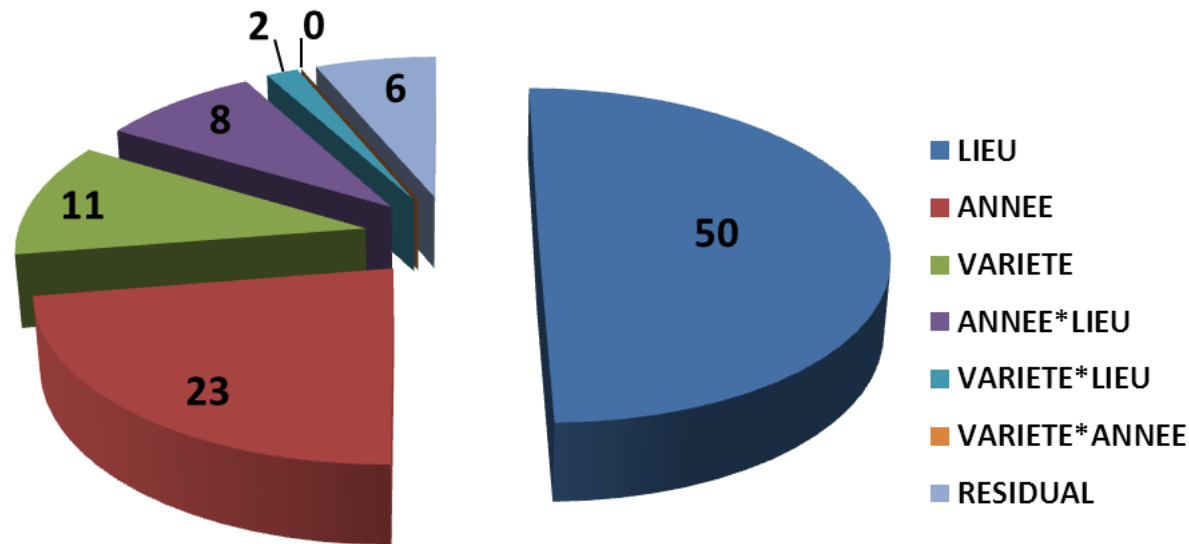
Cd grain > 0,15 mg.kg⁻¹
8 % de rejet



ANR CaDon (Nguyen *et al.*, 2017)



Facteurs explicatifs de la variété des teneurs en Cd dans le blé dur (%)



206 échantillons
4 années
18 lieux d'essais

Source : Réseau variétés blé dur – ARVALIS, 2008 à 2011

ARVALIS
Institut du végétal

Comment obtenir des récoltes de qualité :

Axes de recherche

Compréhension et Suivi de la contamination des cultures

Prédire l'accumulation des ETM dans les récoltes (et produits consommés)

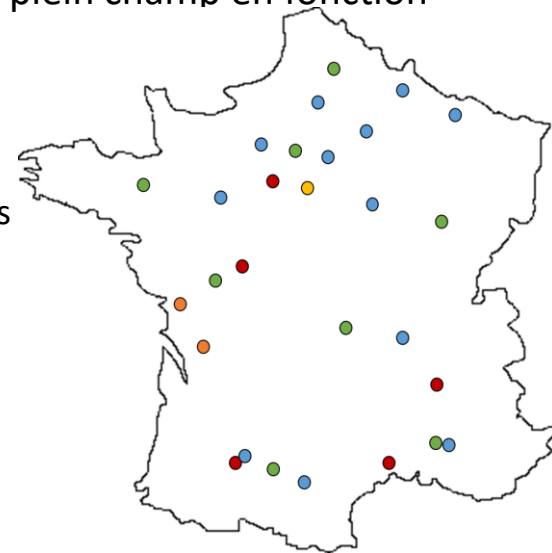
Diminuer l'accumulation des ETM dans les récoltes (et produits consommés)

Suivi de la contamination

Besoin de dispositifs de terrain : Projet Quasagro

Objectif : compréhension niveaux de contamination en **ETM**, **mycotoxines** et résidus de **pesticides** des **sols agricoles** et/ou des productions **végétales de grande culture** en plein champ en fonction des **pratiques culturales** et des **facteurs environnementaux**

- Echantillonnage sol et végétaux (stade jeune, grain, tige)
- Relevé des Itinéraires techniques (travail du sol, qualité et quantité des intrants apportés...) : rôle des matières organiques exogènes ou recyclées. Cultivés en agriculture conventionnelle et biologique
- Relevé des conditions climatiques
- Depuis le début du projet, + de 200 parcelles ou récoltes suivies
- Biodisponibilité des ETM



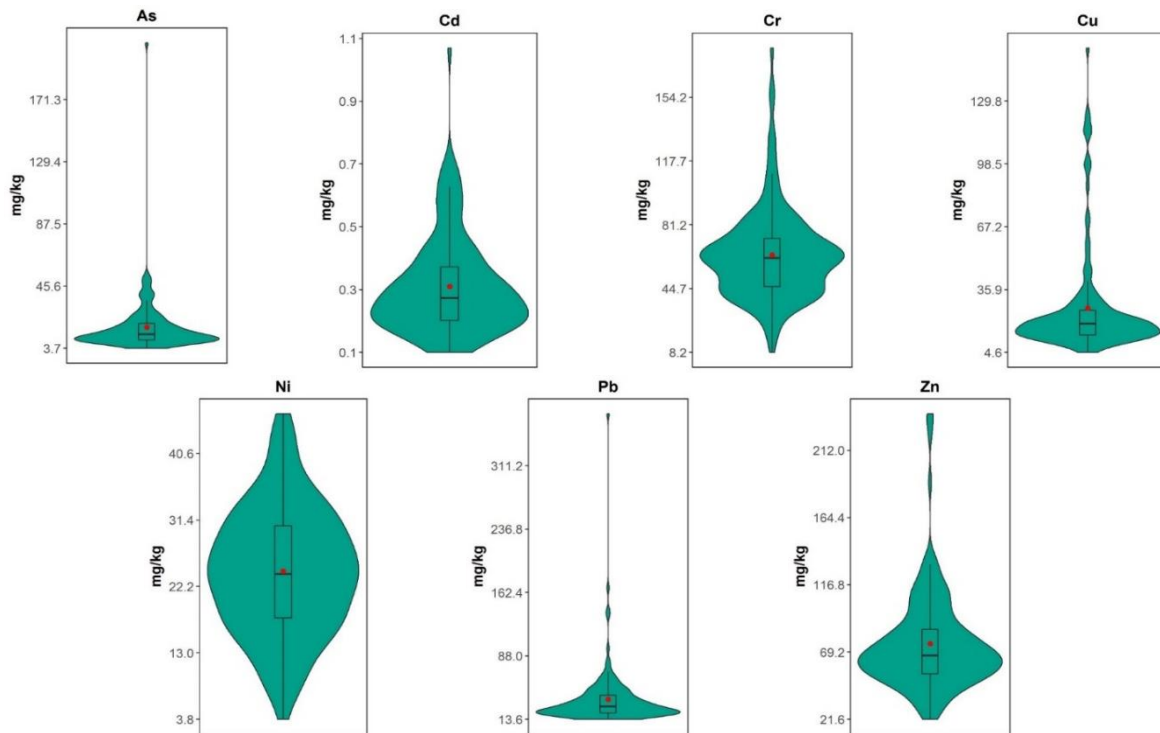
Suivi de la contamination

Besoin de dispositifs de terrain : Projet Quasagro



Résultats sols ETM
(n = 147)

Denaix, Vivien, et al 2018



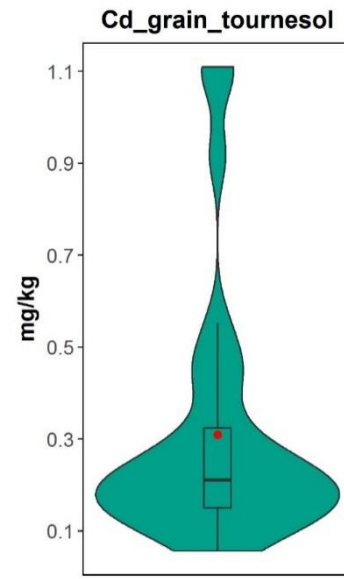
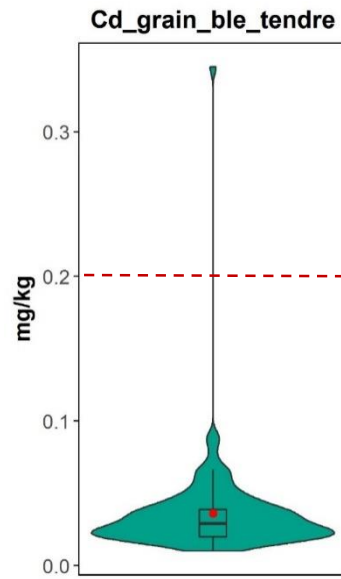
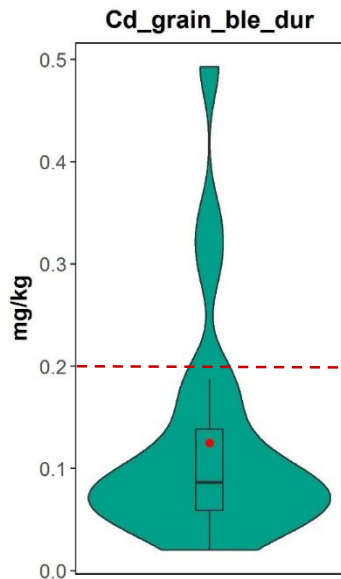
Suivi de la contamination

Besoin de dispositifs de terrain : Projet Quasagro

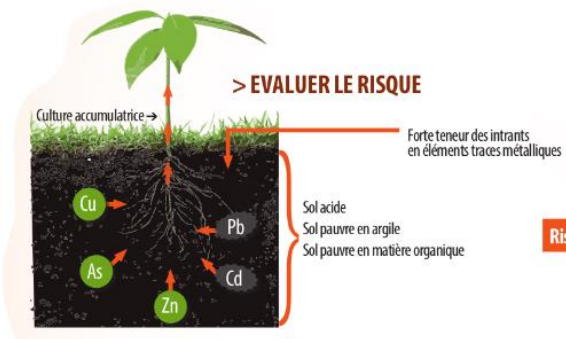


Concentrations en ETM
dans les grains (mg/kg)

Denaix, Vivien, et al 2018



Diminuer l'accumulation des ETM dans les récoltes



Risque important

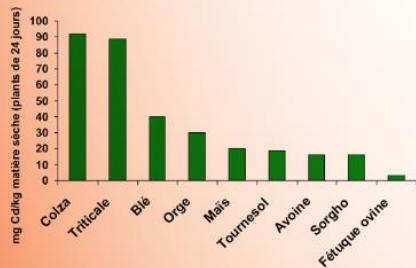
> MINIMISER LES APPORTS



Surveiller la qualité des produits apportés aux cultures

> CHOISIR LA BONNE ESPÈCE VÉGÉTALE

Certaines espèces prélèvent plus que d'autres. Il est nécessaire d'adapter les cultures aux sols.



> 4 ACTIONS POUR RÉDUIRE LA DISPONIBILITÉ CHIMIQUE DES ÉLÉMENTS TRACES POUR LA PLANTE

Contrôler le pH



Surveiller la qualité de l'eau d'irrigation

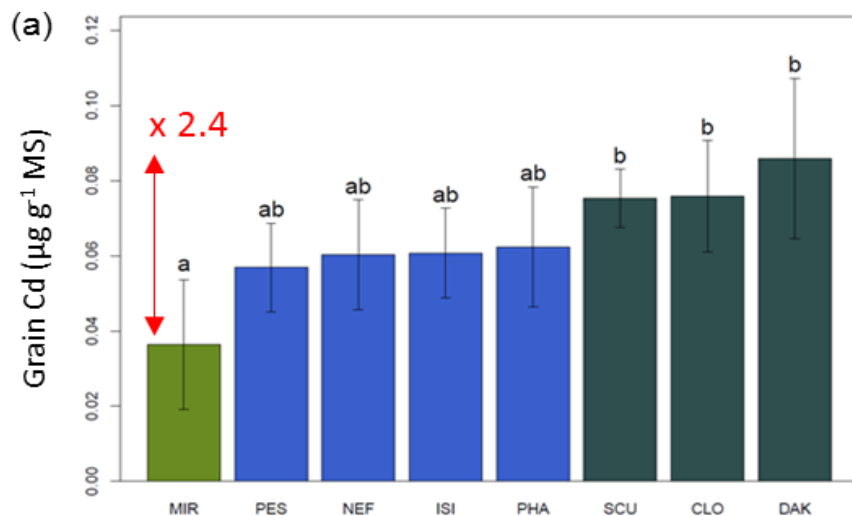
Apporter de la matière organique



Apporter des matières complexantes

Agir sur la biodisponibilité = Agir sur la plante



[Cd] du grain à maturité pour 8 variétés de blé dur testées

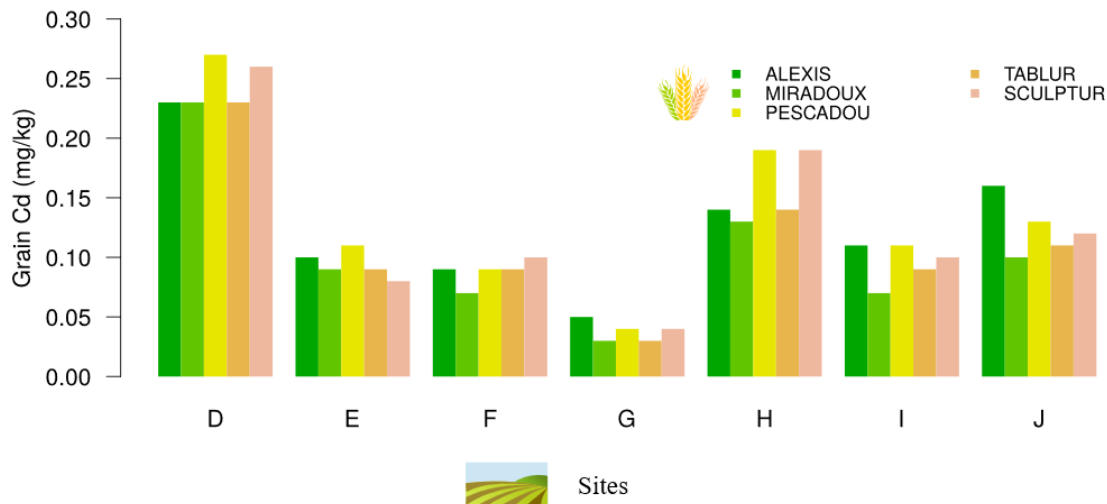


Perrier et al 2016

Agir sur la biodisponibilité = Agir sur la plante

Essai variétal : blé dur

	Max/Min	CV
Variétés 	X 1.68	10 %
Sites 	X 6.8	54 %



ARVALIS
Institut du végétal

Nguyen et al 2018

Cartographie de Cd

1) forte accumulation Cd dans sillon et dans tissus périphériques (péricarpe externe, couche aleuronique),

2) dissémination dans endosperme amylicé plus prononcée que celle de Fe et Zn.

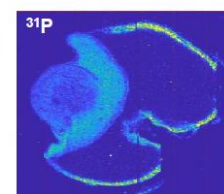
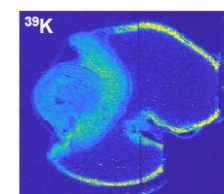
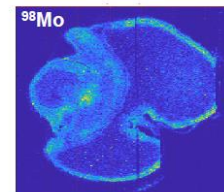
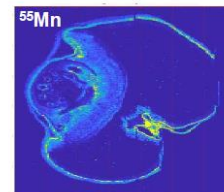
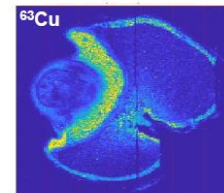
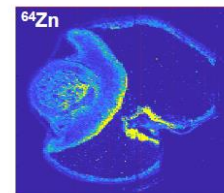
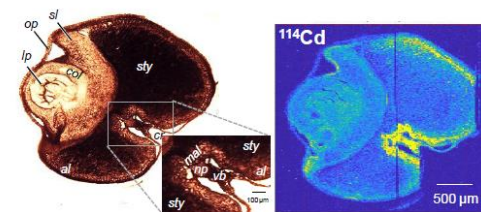
- Hypothèses sur les processus de chargement et les formes de stockage de Cd dans le grain

- Mais aussi de déterminer si un traitement post-récolte du grain permettrait d'abaisser la teneur en Cd de ses produits dérivés

= traitement de type "décorticage" ciblent les tissus périphériques, Mais l'efficacité de ce traitement ne sera que très partielle (car ne permettant pas d'éliminer le Cd accumulé dans le sillon) et sera accompagnée d'une baisse conséquente de la qualité nutritionnelle des grains.

Yan, Cornu, 2018

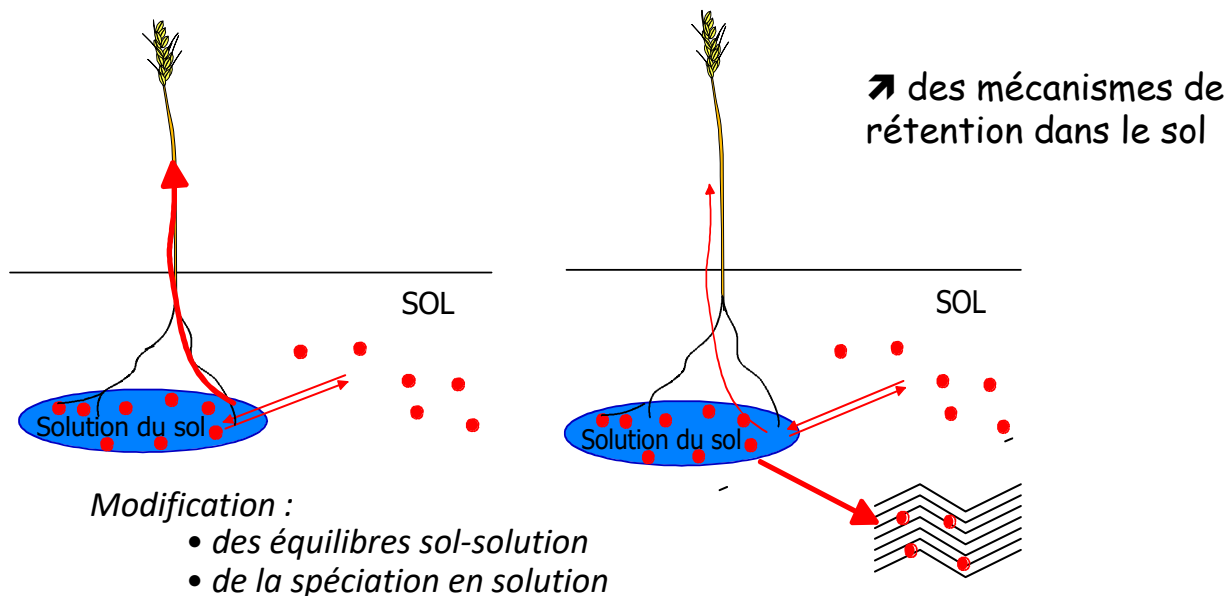
Collaboration MP Isaure & S Mounicou, IPREM, Pau



Agir sur la biodisponibilité = Agir sur le sol

Modification de la spéciation des ETM dans le sol

↪ Changement des propriétés physico-chimiques du sol ou apport de phases sorbantes



Agir sur la biodisponibilité = Agir sur le sol

Matériaux naturel ou synthétiques

Chaux (pH)

Oxyde ou hydroxyde de Fe et de Mn

Matériaux ou minéraux phosphatés

Aluminosilicate (zéolites, argile)

Bio-solide

Sous produit (béringite, grenaille d'acier, cendres volantes ...)



Non Traité

Traité Compost
+béringite

Mench et Vangronsveld, 2001



GA + fertilisants

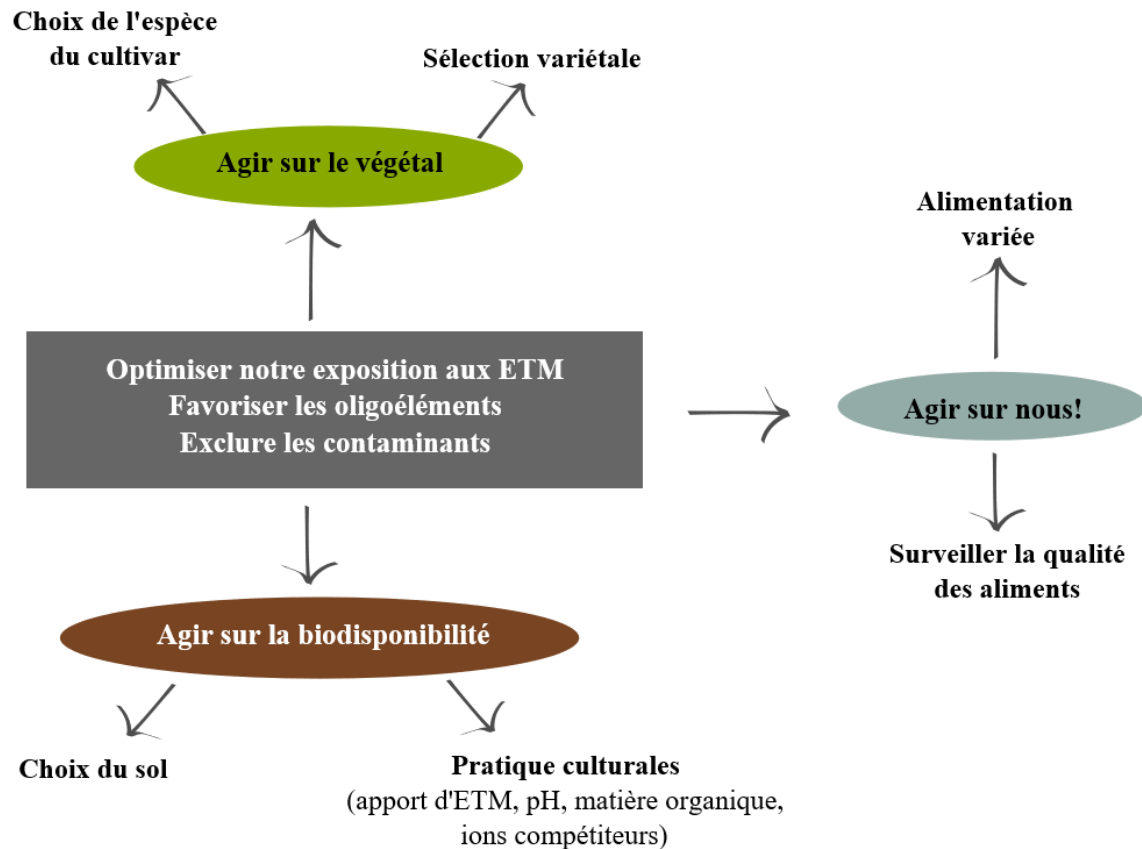


Témoin

Chaulé

Sappin-didier et al, 2009

En résumé : Cd dans alimentation



Quelques conclusions

Quelques conclusions

- Etude du transfert sol-plante est complexe
- Compartiment sol : difficulté à caractériser la biodisponibilité
- Prendre en compte l'action des paramètres physico-chimiques (sol, climat...) et biologiques sur la biodisponibilité
(certains mécanismes sont corrélés (pH-disponibilité,...))
- Peu de mécanismes sont spécifiques d'un élément (dans le sol, dans les plantes)
- Pour les ETM, c'est la dose qui fait l'effet (différence entre espèces végétales, variétés, ...)
- Les mécanismes sont bien étudiés d'un point de vue qualitatif, mais leur intégration dans le fonctionnement global du système (écosystème, transfert sol-plante) est moins avancés.
- Besoin d'un formalisme