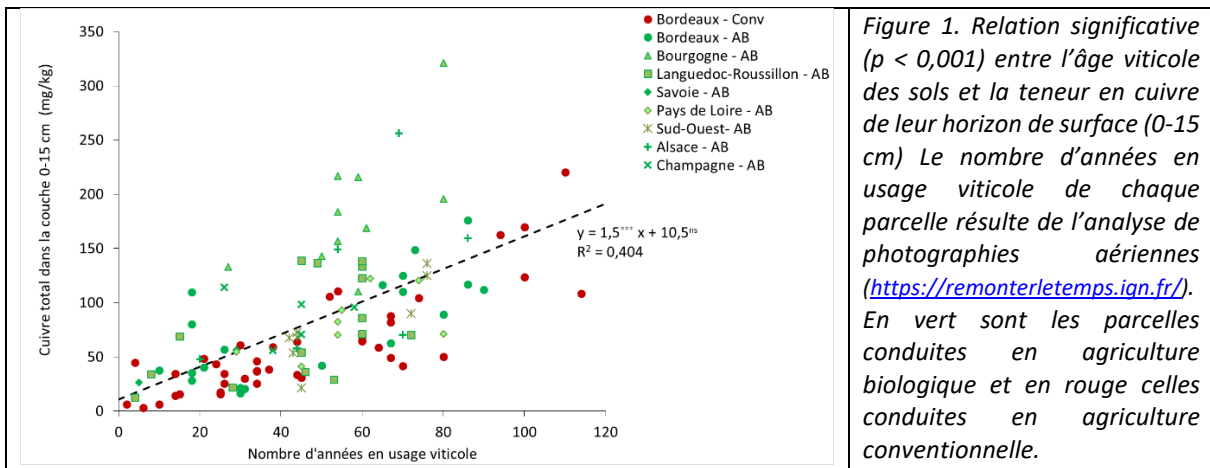


## Contamination en cuivre des sols viticoles

En France, l'utilisation du cuivre en tant que fongicide contre le mildiou de la vigne (*Plasmopara viticola*) remonte à 1882 avec l'invention de la bouillie bordelaise ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4$ ). Le cuivre est la seule substance efficace pour la lutte contre le mildiou autorisée en agriculture biologique. Une polémique s'est ainsi développée sur l'usage de cet élément, écotoxique à forte dose, en agriculture biologique. Depuis 2018, les doses de cuivre appliquées sont règlementées pour tous les viticulteurs avec une dose maximale autorisée de 4 kg de cuivre/ha/an (soit 28 kg/ha sur 7 ans avec une possibilité de lissage). Des interrogations subsistent sur l'écotoxicité de cet élément dans les écosystèmes viticoles actuels en fonction de l'évolution des pratiques agricoles (réduction des doses, variabilité des formes et des formulations, etc.). L'objectif de cette fiche thématique est de faire un rapide état des lieux des connaissances sur l'écodynamique et l'écotoxicité du cuivre et de souligner les questions de recherche encore ouvertes.

### Un historique lourd de conséquences

Le cuivre dans les sols a une origine naturelle et anthropique. Les teneurs actuelles de cuivre dans des sols sont le résultat de l'accumulation de différentes sources (fond pédogéochimique, retombées anthropiques, effluents d'élevage, déchets, traitements phytosanitaires). Une analyse des sols européens (Ballabio et al., 2018) a montré que les sites les plus concentrés en cuivre sont des sols viticoles (49 mg/kg en moyenne). 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'apports sont parfois non négligeables, comme c'est le cas pour l'épandage de composts de déchets ménagers qui a été fréquent dans certaines régions dans les années 70-90. Les horizons de surface des sols viticoles français ont des teneurs variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de mg/kg. Les teneurs mesurées aujourd'hui sont le résultat des applications passées.



L'analyse d'une centaine de sols provenant de différentes régions viticoles (Anatole Monnier, 2014 ; Pierdet, 2020 ; Blondel, 2021 ; Ouedraogo, 2022) a permis de dégager 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 l'horizon de surface (Figure 1). Dans ce panel, aucune différence significative n'est apparue entre les sols cultivés aujourd'hui en agriculture biologique et en agriculture conventionnelle. Ce résultat est logique car les teneurs mesurées aujourd'hui sont en fait le résultat de l'usage passé des sols. Les viticulteurs doivent donc gérer au mieux une situation dont ils ont hérité, sans continuer à la dégrader.

### Mobile ou immobile : le cuivre migre-t-il dans les sols ?

De fait de sa très forte affinité pour la matière organique, le cuivre s'accumule préférentiellement dans l'horizon superficiel des sols. De manière générale, il est admis qu'il a une faible mobilité dans les sols. Dans les sols sableux et acides, un transfert du cuivre peut néanmoins être observé vers des horizons d'accumulation plus profonds – transfert vertical dont l'importance dépend aussi de la pluviométrie (Mirlean et al., 2007). Cependant, dans les sols viticoles chaulés, ce transfert vertical du cuivre semble limité. L'incorporation du cuivre dans le profil est par contre notable suite au labour avant replantation. Ce labour, qui va enfouir la couche de surface, modifie la distribution du cuivre dans le sol créant parfois des couches contaminées vers 30 à 40 cm de profondeur (Brun et al., 1998 ; Pierdet, 2020). 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.

Le cuivre étant fortement retenu en surface dans les sols, ses transferts superficiels se font essentiellement par érosion de surface et ruissellement, notamment dans les vignobles en pente non enherbés. 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). Malgré cela, la quantité de cuivre exportée par ruissellement reste très faible comparée à la quantité totale de cuivre dans les sols. 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). Il apparaît donc que, dans les sols viticoles, l'homme est un vecteur important de la dissémination du cuivre de par les pratiques agronomiques de labour et de désherbage en inter-rang ou sous le rang.

### Phytotoxicité du cuivre

Le cuivre est un oligo-élément pour les plantes car il est nécessaire à l'action d'enzymes impliquées dans des fonctions physiologiques diverses telles que la respiration, la photosynthèse ou le métabolisme de la paroi des cellules. Au-delà d'un certain seuil, il devient toxique, perturbant le fonctionnement physiologique de la plante jusqu'à sa létalité. Cette toxicité à relativement faible dose s'explique, notamment, par ses propriétés redox qui lui confèrent un fort pouvoir oxydant, et son aptitude à déplacer d'autres ions métalliques de leurs cibles physiologiques, tel que le fer.

La forme chimique absorbée par les racines des plantes est la forme ionique : l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est réduit en ion  $\text{Cu}^+$  à la surface des racines avant d'être internalisé par des transporteurs dédiés. Le cuivre prélevé s'accumule principalement dans les racines. Les racines sont 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 variable selon la tolérance des plantes au cuivre. Au-delà, le cuivre provoque une « rhizotoxicité » qui se traduit par un épaississement, un brunissement et un raccourcissement des racines ainsi que par une diminution de leur ramification. Au niveau des organes aériens, la phytotoxicité cuprique se traduit par un jaunissement interveineux du limbe foliaire, que l'on attribue le plus souvent à une déficience induite en fer.

Il est compliqué de définir des seuils de phytotoxicité de contaminants dans les sols 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. Les paramètres suivis sont l'élongation racinaire ou la biomasse produite. Les seuils de phytotoxicité résultants sont très variables selon les sols (tableau 1) lorsque ceux-ci sont exprimés en teneur totale de cuivre dans le sol, i.e. sans tenir compte de sa disponibilité. Fort logiquement, ces valeurs seuils dépendent étroitement des caractéristiques du sol influant sur la disponibilité du cuivre que sont le

pH, la CEC, la teneur en matière organique ou en oxydes de fer (Rooney et al., 2008). Les seuils les plus bas sont d'ailleurs peu réalistes car ils correspondent à des teneurs du fond pédogéochimique.

Tableau 1 : 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	Elongation	30 - 80	40 - 2480	Rooney et al. 2006 ; Ruyters et al. 2013 ; Daoust et al., 2006
	Parties aériennes	Elongation	NA	141 - 5820	Daoust et al., 2006
Blé tendre	Parties aériennes	Production de biomasse	NA	240 - 1405	Warne et al., 2008
Tomate	Parties aériennes	Production de biomasse	19 - 198	22 - 851	Rooney et al. 2006 ; Ruyters et al. 2013
Laitue	Plante entière	Production de biomasse	NA	104-729	Sacristan et al., 2015

A notre connaissance, 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 du sol ou les quantités accumulées par un capteur passif de type DGT. Par contre, des seuils de phytotoxicité ont été obtenus à partir de cultures hydroponiques, avec l'objectif de comparer à ces seuils les concentrations en cuivre (total ou ionique) mesurées dans l'eau porale des sols. Cette idée repose sur la relation étroite observée dans certaines études entre la concentration en cuivre (total ou ionique) de l'eau porale des sols et ses effets phytotoxiques (Lock et Janssen, 2003 ; Kader et al., 2016). Le tableau 2 présente des valeurs seuil de toxicité cuprique, exprimées en concentration de cuivre (total ou ionique), en solution pour différentes plantes. En comparant avec les concentrations mesurées dans l'eau porale des sols viticoles ces valeurs sont dépassées dans certains sols acides fortement contaminés en cuivre (Ouedraogo et al., 2020).

Tableau 2 : Seuils écotoxiques pour différentes plantes cultivées en solution hydroponique ou en sol.

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

### Toxicité du cuivre pour la faune et les microorganismes du sol

L'accumulation de cuivre peut avoir des effets négatifs sur les organismes du sol constituant la méso ou microfaune et la microflore. A forte concentration, le cuivre peut impacter la survie des organismes. A plus faible concentration, il altère leur croissance et leur reproduction, comme observé que vers de terre, enchytrées et collemboles (Sørensen et Holmstrup, 2005 ; Ruyters et al., 2013). La reproduction s'avère être le paramètre le plus sensible à la contamination. Les effets génotoxiques et cytotoxiques 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, les vers de terre et les enchytrées ayant des stratégies d'évitement des zones les plus contaminées (Bart et al. 2017). L'abondance et la diversité des organismes du sol sont aussi affectées par l'accumulation de cuivre. Certaines espèces sont plus tolérantes que d'autres comme cela a été montré pour 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, 2002). En conséquence, la biodiversité varie avec le niveau de contamination.

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., 2021a et b., Imfeld et al., 2021). En effet, autant voire plus que la dose de cuivre apporté, c'est sa disponibilité dans le sol – elle-même dépendante du pH, de la teneur en matières organiques (et autres phases sorbantes) et de la teneur en cuivre du sol récepteur, 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 sols.

La courte durée des biotests, l'utilisation de sols artificiels ou de forme chimique simple peuvent mal estimer l'écotoxicité du métal par rapport à une application au champ d'une formulation phytopharmaceutique commerciale. La disponibilité diminue également en fonction du temps écoulé après l'apport de cuivre par le phénomène appelé « vieillissement » qui correspond au changement de spéciation du métal et à son adsorption progressive sur les phases solides (Daoust, 2006, Ruyters et al., 2013). Par conséquent, les seuils de toxicité Cu peuvent être très divers selon les sols testés (tableau 3). Cette variabilité s'explique par une variabilité importante de la disponibilité du cuivre entre les sols testés en lien avec un différentiel de pH, de teneur en matières organiques (ou en oxydes) et/ou de CEC.

Tableau 3 : Quelques seuils écotoxiques pour les organismes de la mésofaune du sol. Le 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
Collemboles	Reproduction	< 23 - 922	45 - 2270	Criel et al., 2008
	Reproduction	< 10 - 320	102 - 662	
	Mortalité	10 - >1000	75 - >1000	
Enchytrées	Reproduction	100 - > 320	122 - > 320	De Barros Amorim et al., 2005 <sup>1</sup>
	Mortalité	> 320	> 320	
Ver du fumier ( <i>Eisenia fetida</i> )	Reproduction	54 - 328	72 - 778	Criel et al., 2008
	Mortalité	NA	335 - 6190	Daoust et al., 2006

<sup>1</sup> 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.

Pour les micro-organismes du sol, la respiration, l'abondance et la diversité sont affectées par la contamination en cuivre (Scott-Fordsmand 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 teneur totale induisant un effet varie très fortement selon les sols. Le pH apparaît comme un facteur clef dans la composition de ces communautés et leur résistance au cuivre (Vázquez-Blanco et al., 2020) tout comme la teneur en matières organiques ou la texture du sol (Soler-Rovira et al., 2013). Il semble 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.

### Les questions de recherche à approfondir

Les processus contrôlant l'écodynamique du cuivre dans les sols en contexte viticoles sont aujourd'hui bien connus mais ils sont insuffisamment quantifiés dans ces milieux à forte variabilité spatiale. Les flux vers les aquifères superficiels ou profonds sont également rarement estimés. L'importance de la variabilité temporelle des échanges sol-solution et des transferts vers ces aquifères a été identifiée mais sa modélisation, en fonction de l'environnement pédoclimatique, reste à construire. La quantification de ces transferts entre le milieu terrestre et le milieu aquatique est cependant essentielle pour permettre de tester des scénarios d'évolution des pratiques ou d'impact des changements climatiques et aussi de prédire l'écotoxicité potentielle pour les organismes aquatiques.

La toxicité du cuivre est également connue, même si certains processus nécessitent encore des études approfondies. Cependant le lien entre la disponibilité du cuivre et son écotoxicité est insuffisamment étudié. Notamment, nous manquons de références et des méthodes d'évaluation fiables qui permettraient d'orienter les professionnels et de clairement identifier les sols où le cuivre pose un problème d'écotoxicité. Il est essentiel de construire rapidement ces références en reliant les connaissances sur la spéciation du cuivre dans les sols à celles sur son effet sur les organismes et les communautés.

Enfin, les études réalisées, sur lesquelles s'appuient les réglementations, testent de fortes doses, irréalistes par rapport aux pratiques actuelles d'application du cuivre en viticulture. Il semble important d'étudier les effets écotoxiques potentiels à des doses réalistes, et dans des conditions de terrain.

### Contacts

Laurence Denaix<sup>1</sup>, Manon Pierdet<sup>1,2</sup>, Pierre Blondel<sup>1,3</sup>,  
Frédéric Ouedraogo<sup>1</sup>, Jean-Yves Cornu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INRAE, Bordeaux Sciences Agro, UMR ISPA, 331640 Villenave  
d'Ornon, France

<sup>2</sup> Université de Bordeaux, CNRS, UMR EPOC, 33600 Pessac, France

<sup>3</sup> INRAE, Bordeaux Sciences Agro, UMR SAVE, 33140 Villenave  
d'Ornon, France



### Bibliographie citée

Anatole-Monnier, L., 2015. Effets de la contamination cuprique des sols viticoles sur la sensibilité de la vigne à un cortège de bio-agresseurs Thèse Université de Bordeaux.

Babcsányi I., Chabaux F., Granet M., Meite F., Payraudeau S., Duplay J., Imfeld G., 2016. Copper in soil fractions and runoff



- in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. *Sci. Total Environ.* 557–558, 154–162.
- Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J.H., Orgiazzi A., Jones A., Fernández-Ugalde O., Borrelli P., Montanarella L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Sci. Total Environ.* 636, 282–298.
- Banas D., Marin B., Skrabber 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. *Environmental Pollution*, 158, 476–482
- 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
- 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.
- Bravin M. N., Le Merrer B., Denaix L., Schneider A., Hinsinger P., 2010. Copper uptake kinetics in hydroponically grown durum wheat (*Triticum turgidum* durum L.) as compared with soil's ability to supply copper. *Plant Soil* 331, 91–104.
- Bravin M., 2007. Processus rhizosphériques déterminant la biodisponibilité du cuivre pour le blé dur cultivé en sols à antécédent viticole. Thèse de l'Université de Montpellier.
- Brun L.A., Maillet 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.
- 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. *Environ Toxicol Chem* 27 (8): 1748.
- Daoust, C. M., Bastien C., Deschênes L., 2006. Influence of Soil Properties and Aging on the Toxicity of Copper on Compost Worm and Barley. *J. Environmental Quality* 35 (2): 558–67.
- 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*. *Environ Toxicol Chem* 24, 1875.
- Donkin S.G., Dusenbery, D.B., 1993. A soil toxicity test using the nematode *Caenorhabditis elegans* and an effective method of recovery. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 25, 145–151.
- 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, 2119–2127.
- García O., 2004. Accumulation du cuivre dans quelques sols viticoles du Languedoc-Roussillon et seuil de toxicité sur vigne. Mémoire de DAA, ENSAM, 31p.
- Greenslade P., Vaughan G.T., 2003. A Comparison of Collembola Species for Toxicity Testing of Australian Soils. *Pedobiologia* 47 (2): 171–79.
- Imfeld G., Duplay J., Payraudeau S., 2021. Commentaires sur l'Article de Karimi et al. (2021), *EGS*, 28, 71–92. *Environmental Chemistry Letters*, Springer Verlag, pp.71–92.
- 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. *Environ. Sci. Poll. 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.
- Karimi B., Masson V., Guillard C., Leroy E., Pellegrinelli S., Giboulot E., Maron P.-A., Ranjard L., 2021. La biodiversité des sols est-elle impactée par l'apport de cuivre ou son accumulation dans les sols vignes ? *Etude et Gestion des Sols*, 28, 71–92
- 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 Soil* 376(1): 377–397.
- Lock K., Janssen C.R., 2003. Influence of aging on copper bioavailability in soils. *Environ Toxicol Chem*, 22, 1162–1166
- 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: 245–53.
- Michaud A.M., Chappellaz C., Hinsinger P., 2008. Copper phytotoxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat. *Plant Soil*, 310, 151–165.
- Mirlean N., Roisenberg A., Chies J.O., 2007. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environmental Pollution* 149 (2007) 10–17
- Ouédraogo F., Cornu J.C., Janot N., Nguyen C., Sourzac M., Parlanti E., Denaix L., 2022. Do DOM Optical Parameters Improve the Prediction of Copper Availability in Vineyard Soils? *Environ. Science and Pollution Research* 29 (20): 29268–84.
- Ouzounidou G., 1995. Responses of maize (*Zea mays* L.) plants to copper stress—I. Growth, mineral content and ultrastructure of roots. *Environ. Exp. Botany* 35, 167–176.
- Pierdet M, 2020. Evolution spatiale et temporelle de la mobilité des contaminants organiques et inorganiques dans des sols viticoles contrastés. Thèse, Université de Bordeaux
- 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. *Environ Toxicol Chem.* 25: 726–732.
- Ruyters S., Salaets P., Oorts K. & Smolders E., 2013 - Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: A survey. *Sci. Total Environ.*, 443, 470–477.
- Sacristan D., Recaltalà 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
- Scott-Fordsmand, J. J., Krogh, P. H. & Weeks, J. M., 2000. Responses of *Folsomia fimetaria* to copper under different soil copper contamination histories in relation to risk assessment. *Environ Toxicol Chem* 19, 1297–1303.
- 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. *Sci. Total Environ.*, 447, 25–31
- 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*. *Ecotox. Environ. Safety* 60 (2): 132–139.
- 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.
- 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. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 161, 662–668.
- Warne, M.S.J., Heemsbergen, D., Stevens, D., McLaughlin, M., Cozens, G., Whatmuff, M., Broos, K., Barry, G., Bell, M., Nash, D., Pritchard, D. and Penney, N., 2008, Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils. *Environ Toxicol Chem*, 27: 786–792.