

Utilisation du fractionnement des acides fulviques par le polyvinyl pyrrolidone pour la caractérisation des sols acides du Plateau de Millevaches

D. RIGHI

Laboratoire de pédologie - E.R.A. 220 du C.N.R.S.
U.E.R. Sciences - Université de Poitiers
40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers cedex

SOMMAIRE

Les acides fulviques extraits de sols acides humifères du Plateau de Millevaches ont été séparés en une fraction enrichie en polyphénols et une fraction enrichie en polysaccharides en utilisant le polyvinyl pyrrolidone (P.V.P.). Le caractère polyphénolique plus ou moins accentué des acides fulviques des horizons Bh et B_s peut être mis en relation avec l'intensité du processus de podzolisation qui affecte les sols.

INTRODUCTION.

L'étude des podzols des Landes du Médoc (RIGHI, 1977), a mis en évidence que les acides fulviques des horizons Bh avaient deux origines : les uns sont d'origine illuviale, c'est-à-dire qu'ils ont migré des horizons A₀ et A₁ pour se déposer en Bh ; les autres se forment en place, dans l'horizon spodique, à partir de l'humification des racines mortes. Les premiers se distinguent par un caractère phénolique accentué alors que les seconds comprennent une part polysaccharidique importante (RIGHI et al., 1976).

Récemment, LOWE (1975, 1980) a mis au point une technique simple et rapide permettant de déterminer la proportion de composés polyphénoliques et polysaccharidiques d'un échantillon d'acides fulviques (AF). Nous avons testé cette méthode pour tenter de montrer le caractère illuvial plus ou moins prononcé des AF des horizons A₁Bh et B_s des sols du Plateau de Millevaches et ceci dans le but d'en déduire une appréciation du degré de podzolisation qui affecte ces sols.

En effet, les sols du Plateau de Millevaches appartiennent à la série évolutive : sols bruns acides, sols bruns ocreux, sols ocre podzoliques. Le caractère humifère de ces sols masque en grande partie les différenciations morphologiques liées à une podzolisation plus ou moins accentuée. En fait, il est difficile d'apprécier l'intensité du mouvement des composés organiques.

MATERIEL ET METHODES.

Six sols du Plateau de Millevaches ont été utilisés. Tous ces sols se développent sur arènes de granites pauvres en fer. Ils sont situés en haut de pente ou sur des sommets, à des altitudes comprises entre 870 et 950 mètres, sous des plantations plus ou moins récentes d'Epicéa.

Selon la différenciation morphologique de l'horizon Bh, on a distingué :

- Un ranker podzolique (RP) pour lequel les horizons A₁ et Bh sont nettement individualisés ;
- Un sol ocre podzolique (OP) avec également un horizon Bh morphologiquement bien exprimé ;
- Trois sols bruns ocreux avec un horizon A₁Bh caractérisé par une densité apparente plus grande que celle de l'horizon A₁ et une structure plus compacte (BO₁, BO₂, BO₃) ;
- Un sol brun acide humifère (BA) ;

Trois sols bruns ocreux ont été sélectionnés. En effet, bien que très semblables morphologiquement, ces sols présentent une assez grande variabilité dans leurs caractéristiques analytiques témoignant de leur position « charnière » entre les sols bruns et les sols podzolisés.

TABLEAU 1. — *Caractéristiques analytiques principales des sols étudiés.*
Main analytical data of studied soils.

Horizons		pH	M.O. (% T.S.)	C/N	Argiles (% T.S.)
R.P.	A ₁	3,7	28,2	14	21,5
	Bh	4,5	13,1	17	12,0
O.P.	A ₁	4,8	13,7	14	22,0
	Bh	5,4	7,6	22	14,0
	B _s	5,5	7,5	19	11,7
B.O ₁	A ₁	4,1	11,9	12	16,4
	A ₁ Bh	4,4	7,6	14	13,3
	B _s	4,6	5,8	14	12,2
B.O ₂	A ₁	4,8	12,5	15	11,6
	A ₁ Bh	5,1	7,5	14	9,6
	(B)	5,1	3,6	13	7,9
B.O ₃	A ₁	4,3	28,8	16	30,4
	A ₁ Bh	4,7	11,1	11	17,1
	(B)	4,6	1,7	10	16,2
B.A.	A ₁₁	4,6	9,7	12	15,3
	A ₁₂	4,9	8,2	12	13,2
	(B)	5,1	4,3	12	11,9

T.S. : Terre sèche à 105°C

Dry soil at 105°C

Les caractéristiques analytiques principales sont données dans le tableau 1. Les courbes de distribution du fer et de l'aluminium extractibles par le réactif citrate-bicarbonate-dithionite (DE CONINCK et HERBILLON, 1969) et les coefficients de redistribution K_{A_1} et K_{F_6} de SOUCHIER (1971) sont donnés dans la figure 1. Le ranker podzolique (RP) et le sol ocre podzolique (OP) montrent une redistribution marquée du fer et de l'aluminium. Pour les sols bruns ocreux (BO_1 , BO_2 , BO_3), on note une migration plus ou moins profonde de l'aluminium alors que le fer a moins migré. Le sol brun acide (BA) ne montre pratiquement pas de mouvement du fer ou de l'aluminium. On a donc une gamme de sols allant d'un sol brun acide jusqu'au ranker podzolique où le processus de podzolisation est nettement exprimé. Les micro-structures des horizons Bh ou A₁Bh des sols étudiés sont toutes du même type. Il s'agit de structures micro-agrégées dans lesquelles les matières organiques illuviales et formées en place sont intimement mélangées. L'aspect micromorphologique ne permet donc pas d'apprécier la redistribution des composés organiques dans le profil.

A titre de référence, on a ajouté trois échantillons de sols des Landes du Médoc : les horizons A₁ et Bh d'un podzol nettement différencié (3 LAG) et l'horizon A₁ d'un sol hydromorphe peu humifère (6 BER). Les AF de ces trois horizons ont fait antérieurement l'objet d'une étude détaillée (RIGHI, 1977 ; RIGHI *et al.*, 1976). Les AF de l'horizon Bh du podzol 3 LAG sont considérés comme étant typiquement des AF illuviaux, ceux des horizons A₁ (3 LAG et 6 BER) comme étant issus d'une humification en place.

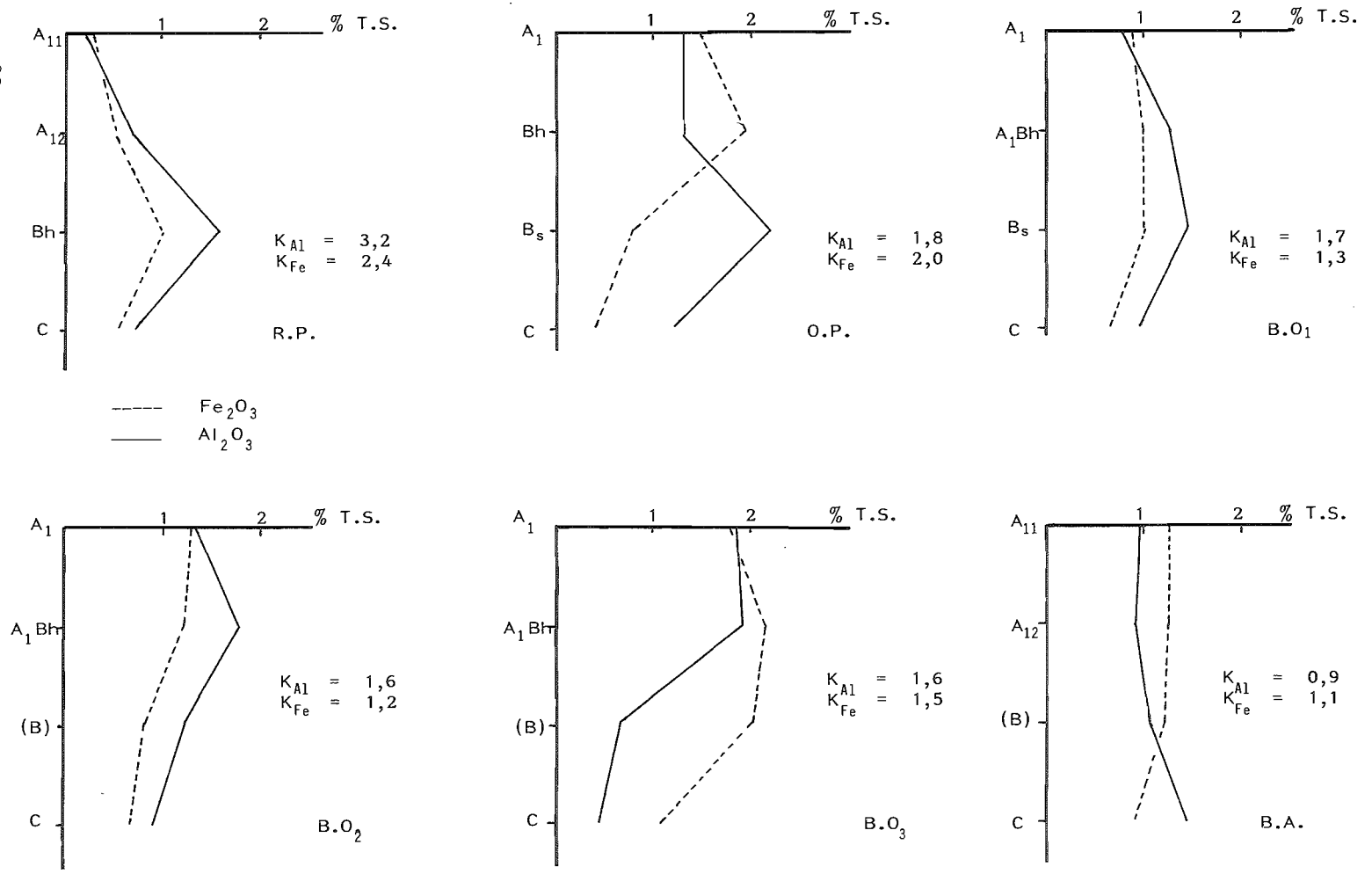
La matière organique des différents horizons est extraite par le pyrophosphate 0,1 M. Dans la solution d'extraction, les acides humiques sont précipités par acidification à pH 1,5. Les acides fulviques sont séparés par centrifugation. Une partie de la solution d'AF est traitée par le polyvinyl pyrrolidone (P.V.P.). Le P.V.P. employé « Polyclar AT » est une fraction insoluble de haut poids moléculaire. Avant emploi, le P.V.P. doit être lavé successivement avec NaOH N, HCl N et H₂O afin d'éliminer les impuretés. 100 ml de la solution d'AF sont agités pendant 30 minutes avec 1 g de P.V.P. L'ensemble est recueilli sur un creuset filtrant. La fraction polyphénolique (fraction A) des AF est adsorbée par le P.V.P. Le filtrat (fraction C) comprend entre autres la fraction polysaccharidique (LOWE, 1975, 1980). La fraction A peut être désorbée par lavage à la soude normale. On dose le carbone des AF totaux et des fractions A et C avec le « Total organic carbon analyzer - Oceanography international ». Après vérification sur quelques échantillons de l'exactitude de la relation $C_{AF} = C_A + C_C$ la teneur en carbone de la fraction A est obtenue par différence entre la teneur en carbone des AF totaux et celle de la fraction C.

RESULTATS.

Les résultats du fractionnement de la matière organique (Tableau 2 ; Figure II) ont été exprimés soit en carbone pour 100 g de sol (valeur absolue), soit en pour cent du carbone totale (valeur relative).

En valeur absolue, les AH et les AF des BO_1 et de BA décroissent de A₁ vers A₁Bh et B_s ou (B), à l'exception de BO_1 où les AF sont plus abondants en B_s qu'en A₁Bh. Par contre, pour RP et 3 LAG, les AF sont beaucoup plus abondants en Bh qu'en A₁. Pour OP, les AH sont plus faibles en Bh et B_s qu'en A₁, les AF diminuent légèrement de A₁ vers Bh, puis augmentent à nouveau en B_s. Pour RP, OP et 3 LAG, le carbone de la fraction A des AF (C_A) augmente en valeur absolue de A₁ vers Bh et B_s. L'augmentation des AF totaux en Bh pour RP et 3 LAG et en B_s pour OP est donc liée à une teneur plus élevée de leur fraction A enrichie en composés polyphénoliques. Les horizons A₁ de RP, 3 LAG et 6 BER se distinguent par une teneur en C_A inférieure à celle de C_{AF} ; c'est également le cas de l'horizon (B) de BA.

En valeur relative, RP, OP et 3 LAG se séparent des autres sols par une plus forte augmentation en Bh de la fraction extractible et plus particulièrement des acides fulviques.



D. RIGHI

FIGURE I. — Distribution du fer et de l'aluminium extractibles par le réactif citrate-bicarbonate-dithionite à pH 7,3 (en p. cent de sol sec à 105°C).

Distribution of Fe and Al extracted by citrate-bicarbonate-dithionite (pH 7.3) (per cent of dry soil at 105°C)

Horizons		C _{AH} (% T.S.)	C _{AF} (% T.S.)	C _{AH} (% C _T)	C _{AF} (% C _T)	C _A (% T.S.)	C _{AFC} (% T.S.)	$\frac{C_{AH}}{C_{AF}}$	$\frac{C_A}{C_{AF}}$
RP	A ₁	2,14	1,08	19,0	9,6	0,39	0,68	2,0	0,36
	Bh	2,50	2,76	34,9	38,5	2,08	0,68	0,9	0,75
OP	A ₁	1,95	1,53	23,7	18,6	0,94	0,59	1,3	0,61
	Bh	0,65	1,32	16,5	33,1	1,11	0,20	0,5	0,84
	B _s	1,09	2,18	23,2	46,3	1,86	0,32	0,5	0,85
BO ₁	A ₁	2,09	1,66	23,1	18,3	1,01	0,65	1,2	0,61
	A ₁ Bh	1,24	1,29	27,9	29,2	0,82	0,47	0,9	0,63
	B _s	0,91	1,50	24,1	39,9	1,24	0,26	0,6	0,83
BO ₂	A ₁	2,11	1,85	28,1	24,6	1,18	0,67	1,1	0,64
	A ₁ Bh	0,94	1,74	21,3	39,3	0,92	0,82	0,5	0,53
	(B)	0,56	1,50	21,8	58,9	0,84	0,66	0,4	0,56
BO ₃	A ₁	3,18	3,10	20,1	19,6	1,92	1,18	1,0	0,62
	A ₁ Bh	1,72	1,68	24,6	23,9	0,93	0,75	1,0	0,55
	(B)	0,07	0,46	6,6	44,9	0,24	0,22	0,2	0,52
BA	A ₁₁	1,37	1,19	25,4	22,1	0,64	0,55	1,1	0,54
	A ₁₂	0,78	0,86	23,7	26,1	0,45	0,41	0,9	0,53
	(B)	0,46	0,76	21,6	36,1	0,36	0,41	0,6	0,47
3 LAG	A ₁	0,57	0,10	20,3	3,4	0,03	0,07	5,9	0,31
	Bh	0,52	1,03	36,0	71,1	0,85	0,18	0,5	0,82
6 BER	A ₁	0,51	0,54	18,4	19,7	0,24	0,30	0,9	0,44

T.S. Terre sèche à 105°C
Dry soil at 105°C

C_T Carbone total
Total carbon

C_{AH} Carbone des acides humiques (AH)
Carbon from humic acids (AH)

C_{AF} Carbone des acides fulviques (AF)
Carbon from fulvic acids (AF)

C_A Carbone de la fraction adsorbée (A) des AF
Carbon from adsorbed fraction (A) of AF

C_{AFC} Carbone de la fraction non retenue (C) des AF
Carbon from not adsorbed fraction (C) des AF

TABLEAU 2. — Fractionnement du carbone avec le pyrophosphate de Na et des acides fulviques avec le P.V.P.

Fractionation of total carbon with Na pyrophosphate and of fulvic acids with P.V.P.

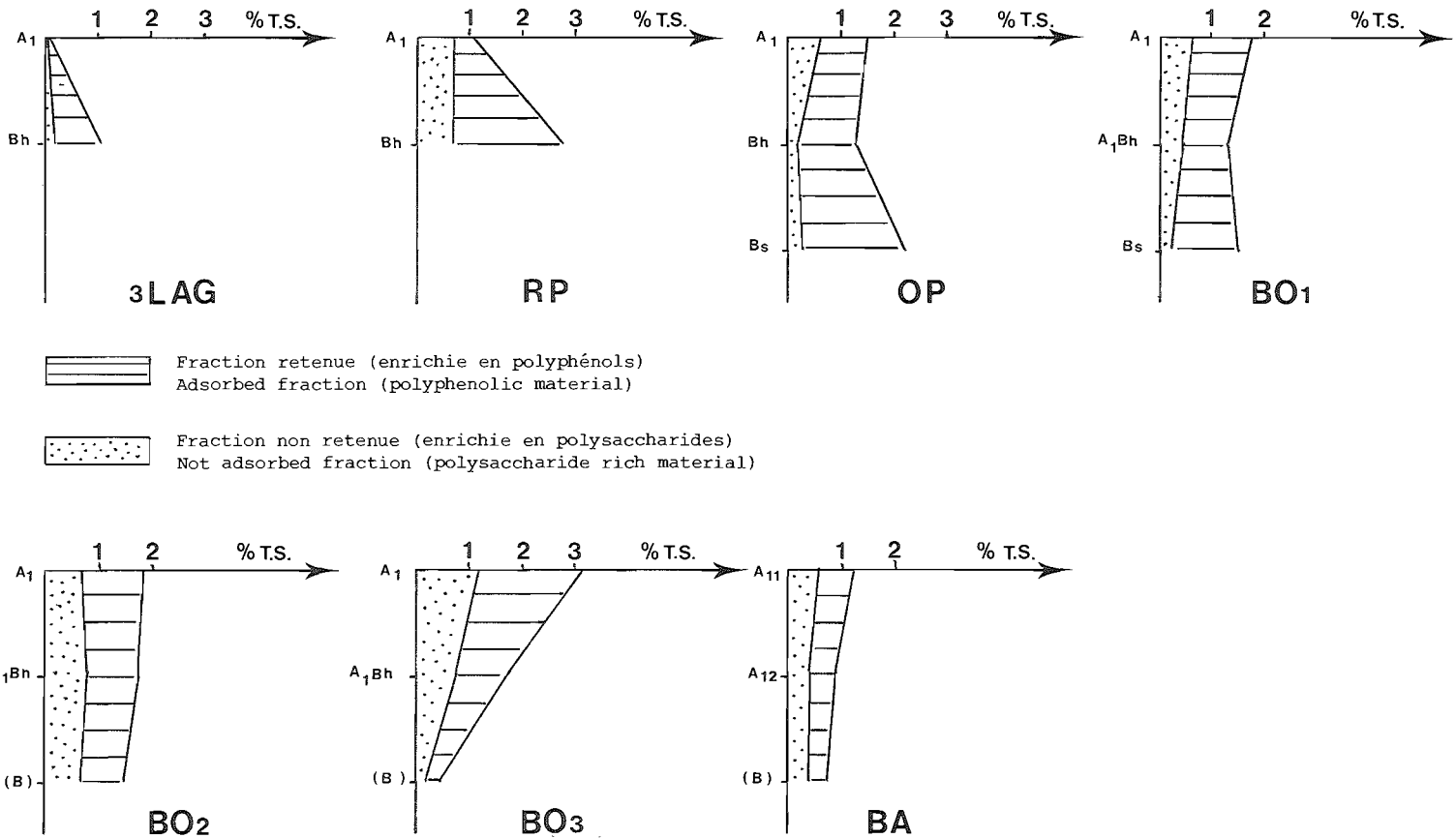


FIGURE II. — Distribution des fractions retenue (enrichie en composés phénoliques) et non retenue (enrichie en composés polysaccharidiques) des acides fulviques des principaux sols étudiés (p. cent de sol sec à 105 °C).

Distribution of adsorbed (polyphenolic material) and not adsorbed (polysaccharide-rich material) fractions of fulvic acids extracted from the studied soils (per cent of dry soil at 105 °C).

Dans le cas du podzoli 3 LAG et du ranker RP, le rapport C_{AH}/C_{AF} des horizons A_1 est nettement plus élevé que celui des horizons Bh. Cette différence est beaucoup plus faible pour les autres sols.

La valeur du rapport C_A/C_{AF} permet de séparer trois groupes d'horizons. Le **premier groupe** a un rapport C_A/C_{AF} inférieur à 0,5. Ces horizons comprennent les horizons A_1 des deux sols les plus podzolisés (3 LAG et RP), l'horizon A_1 du sol hydromorphe 6 BER mais également l'horizon (B) du sol brun acide (BA). Un rapport C_A/C_{AF} inférieur à 0,5 traduit la dominance de la fraction polysaccharidique dans les AF de ces horizons, dominante liée à la présence de matières organiques peu transformées (litière racines). Le **deuxième groupe** a un rapport C_A/C_{AF} supérieur à 0,7. Ces horizons sont les Bh du podzoli 3 LAG, du ranker RP, du sol ocre podzolique OP et B_s et du sol brun ocreux BO₁. Ici les AF sont à dominante polyphénolique. Le **troisième groupe** comprend les échantillons ayant un rapport C_A/C_{AF} intermédiaire.

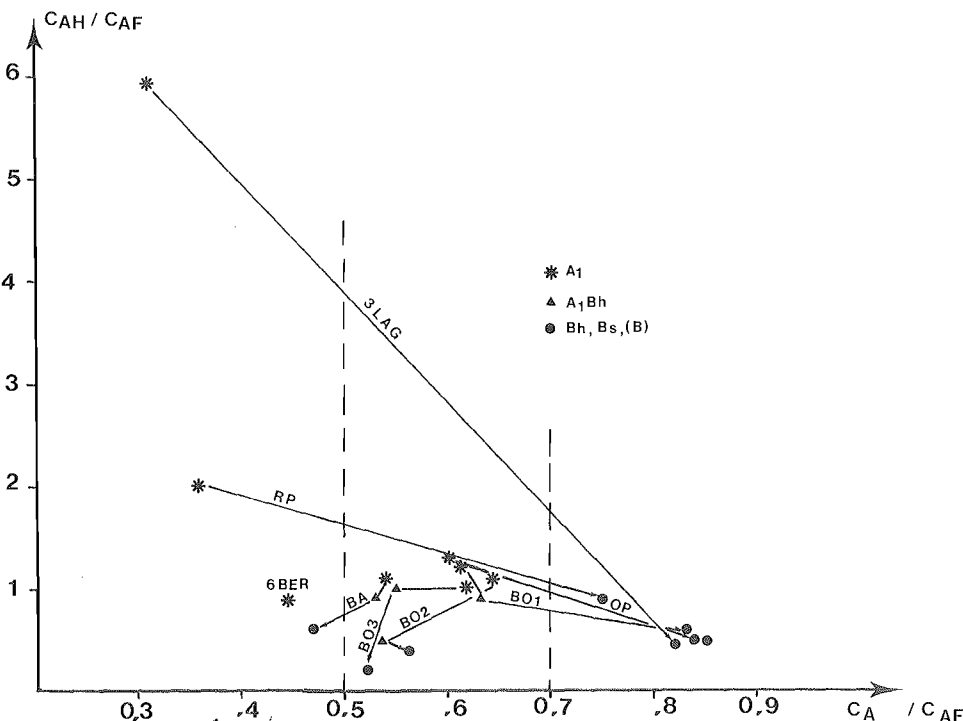


FIGURE III. — Rapport carbone humique (C_{AH})/carbone fulvique (C_{AF}) en fonction du rapport carbone de la fraction enrichie en polyphénols (C_A)/carbone fulvique (C_{AF}).

Humic carbon (C_{AH})/fulvic carbon (C_{AF}) versus polyphenolic fraction of fulvic carbon (C_A)/fulvic carbon (C_{AF}).

On a également porté les résultats dans un diagramme carbone humique/carbone fulvique [C_{AH}/C_{AF}] en fonction du rapport C_A/C_{AF} (Figure III).

La position dans le diagramme des points représentatifs des horizons A_1 , A_1Bh ou Bh et B_s du même profil permet également de décrire trois situations. Pour les sols les plus podzolisés, 3 LAG, RP, OP et BO₁, l'augmentation forte du rapport C_A/C_{AF} de A_1 vers Bh et B_s s'accompagne d'une diminution importante du rapport C_{AH}/C_{AF} . Pour BA et

BO_3 , les deux rapports C_A/C_{AF} et C_{AH}/C_{AF} diminuent, les AF des horizons A_1Bh et (B) étant relativement moins polyphénoliques que ceux des A_1 . C'est l'inverse de la situation précédente. Enfin, pour BO_2 , on a une situation intermédiaire : le rapport C_{AH}/C_{AF} diminue de A_1 vers A_1Bh et (B) alors que C_A/C_{AF} , après avoir légèrement diminué en A_1Bh , augmente légèrement en (B).

DISCUSSION ET CONCLUSIONS.

La séparation des AF en deux fractions, l'une retenue sur P.V.P. enrichie en composés phénoliques, l'autre non retenue sur P.V.P. enrichie en polysaccharides, permet de suivre différentes phases du mouvement des composés organiques au cours du processus de podzolisation. Dans les sols non podzolisés (BA) ou soumis à une podzolisation commençante (BO_3), on observe un blocage de la fraction enrichie en polyphénols au niveau de l'horizon A_1 . Ce maintien en surface des polyphénols va de pair avec la non-redistribution et l'accumulation en surface du fer et de l'aluminium extractibles. Ceci confirme les travaux de BOLDOT (1982) montrant que la présence d'hydroxydes ferriques et alumineux exerce une action stabilisatrice vis-à-vis de la matière organique en ralentissant la biodégradation d'un pool polyphénolique qui tend à s'accumuler. Dans ces sols, les acides fulviques des horizons profonds (B) ne sont pas l'indice d'une migration de composés organiques mais traduisent l'influence de la colonisation racinaire.

Lorsque la podzolisation s'installe (sols bruns ocreux BO_1 et BO_2), marquée par un début de redistribution du fer et de l'aluminium, la fraction enrichie en polyphénols tend à migrer en profondeur. La différence avec les profils précédents est visible surtout en B_s où la fraction retenue sur P.V.P. domine la fraction enrichie en polysaccharides issue de l'humification en place des racines. A ce stade, une partie des polyphénols reste encore bloquée en surface comme en témoigne la relative constance du rapport C_A/C_{AF} sur l'ensemble du profil. Enfin, dans le cas d'une podzolisation accentuée, la redistribution dans le profil de la fraction polyphénolique s'accélère ; celle-ci migre massivement en Bh , laissant en A_1 des AF à dominante polysaccharidique.

La séparation des AF en deux fractions à l'aide du polyvinyl pyrrolidone se révèle être une technique simple et rapide permettant de mettre en évidence des différences de composition importantes dans la fraction fulvique de la matière organique des sols. En particulier, l'opposition entre la nature des AF de l'horizon A_1 et ceux de l'horizon Bh du podzol 3 LAG qui avait été montrée à l'aide de dosages nécessitant la préparation d'AF purifiés (RIGHI et al., 1976) apparaît ici très nettement. De plus, la redistribution dans le profil de la fraction polyphénolique pourrait être un critère supplémentaire dans l'appréciation du degré de podzolisation des sols.

FRACTIONATION OF FULVIC ACIDS USING POLYVINYL PYRROLIDONE AS A MEANS OF DISCRIMINATING BETWEEN ACID SOILS OF PLATEAU DE MILLEVACHES (FRANCE)

Fulvic acids extracted from acid and humiferous soils of Plateau de Millevaches (France) have been separated in two fractions using polyvinyl pyrrolidone (P.V.P.). One fraction (adsorbed on P.V.P.) is constituted of polyphenolic material, the second is predominantly of polysaccharidic nature. This separation shows marked differences between fulvic acids according the horizons they have been extracted.

In non podzolic soils or soils with a weak podzolisation process, polyphenolic fraction of fulvic acids accumulates in A₁ horizons. In these soils, fulvic acids located in (B) horizons do not indicate a translocation of organic matter. They are produced by in situ decomposition and humification. When the podzolisation process is more active polyphenolic fraction starts to move downwards. In B₁ horizon the polyphenolic fraction of fulvic acids is in highest proportion than the polysaccharide rich fraction of biological origin. In case of strong podzolisation redistribution of polyphenolic components is more effective. Fulvic acids in Bh horizon are predominantly of polyphenolic nature as they are mainly polysaccharide in the A₁ horizon.

Bibliographie

- BOUDOT J.-P., 1982. — Relations entre l'altération minérale et le cycle de l'azote sur matériel chloriteux du massif schisto-grauwackeux vosgien. Thèse Doct. ès Sciences Univ. Nancy I, 168 p.
- DE CONINCK F. et HERBILLON A., 1969. — Evolution minéralogique et chimique des fractions argileuses dans les alfisols et des spodosols de la Campine (Belgique). *Pédologie*, XIX, 2, 159-272.
- LOWE L.-E., 1975. — Fractionation of acid-soluble components of soil organic matter using polyvinyl pyrrolidone. *Can. J. Soil Sci.*, 55, 119-126.
- LOWE L.-E., 1980. — Humus fraction ratio as a means of discriminating between horizon types. *Can. J. Soil Sci.*, 60, 219-229.
- RIGHI D., 1977. — Genèse et évolution des podzols et des sols hydromorphes des Landes du Médoc. Thèse Doctorat ès Sciences, Univ. Poitiers, 144 p.
- RIGHI D., JAMBU P. et DUPUIS T., 1976. — Structure et genèse des acides fulviques des Landes du Médoc (France). *Soil Organic Matter Studies*, I.A.E.A., II, 105-114.
- SOUCHIER B., 1971. — Evolution des sols sur roches cristallines à l'étage montagnard (Vosges). *Mém. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 33, 134 p.

