

Evolution des acides gras d'un podzol forestier induite par l'apport d'engrais minéraux

A. AMBLES⁽¹⁾P. JAMBU⁽²⁾B. NTSIKOUSSALABONGUI⁽¹⁾

RESUME

En activant le turn-over des lipides, l'apport d'engrais minéraux fait diminuer le taux global d'acides gras du sol. Il y a cependant activation des synthèses microbiennes et stimulation des processus d'oxydation ménagée avec formation d'acides gras à partir des hydrocarbures et des alcools.

Ces variations quantitatives sont accompagnées d'une augmentation de la proportion d'acides gras (préférentiellement courts) associés à la matrice organo-minérale et de la proportion d'acides gras estérifiés (préférentiellement à longue chaîne carbonée).

La fertilisation stimule un certain nombre de processus tels que la biooxydation et la transestérification, mais ne semble pas agir sur l'oxydation-décarboxylation qui conditionne, pour partie au moins, l'équilibre entre acides gras pairs et impairs.

MOTS CLES : lipides-sols - acides gras - fertilisation - podzol - Landes de Gascogne.

EVOLUTION OF FATTY ACIDS CONSECUTIVE TO MINERAL SOIL SUPPLY IN A FOREST PODZOL

A podzol soil was supplied with mineral fertilizers such as NPK or only P. In the A1 horizon the turn-over of soil fatty acids is accelerated by this treatment. Consequently, the amount of total fatty acids decreases in spite of the increase of plant supply and of microbial synthesis (Table I).

The ponderal decrease of soil lipids is the largest after a simple supply of P (Table II and IV). A complementary addition of N and K stimulates microbial synthesis with production of short-chain fatty acids and terminal biooxidations with transformation of hydrocarbons and alcohols into acids. Concurrently with quantitative changes, differences in the state and the nature of fatty acids are observed (Fig. 1, 2, 6, 7 and 8). The proportion of fatty acids, bound to organo-mineral colloids, increases with mineral supply. The more complete is fertilization, the higher is the bound phase (Table I and Fig. 5). The shorter fatty acids are preferentially concerned by the transfer from the free to the bound state. These short acids are all the better produced in treated soils because fertilization stimulates the microbial biosynthesis of lipids.

The transesterification process is also activated by soil mineral supply. The result of it is an increase of the proportion of esterified long-chain fatty acids (Table III and IV) because esterification of such acids is easier than hydrolysis of the corresponding esters.

Odd fatty acids are produced by oxidation-decarboxylation of even compounds. In soil, this process concerning unesterified fatty acids is not activated by fertilization.

KEY-WORDS : soil lipids - fatty acids - fertilization - podzol - Landes of Gascogne

(1) Laboratoire de Chimie XII - URA 489 au CNRS.

(2) Laboratoire de Pédologie - URA 721 au CNRS.

INTRODUCTION

Les monoacides linéaires saturés ou insaturés sont ubiquistes dans la matière vivante, notamment végétale et microbienne. En conséquence, ces acides sont des constituants importants des lipides du sol où ils se trouvent soit à l'état non combiné, soit à l'état combiné sous forme de cérides ou de glycérides (MORRISON, 1969).

Le nombre d'atomes de carbone des monoacides gras du sol varie selon leur origine. C'est ainsi que les acides provenant des végétaux supérieurs ont un motif allant de C_{12} à C_{36} avec une nette prédominance des composés pairs (KOLATTUKUDY, 1980). Parmi ceux-ci on peut distinguer :

— des composés à chaîne courte ($< C_{20}$) parmi lesquels dominent les acides $C_{16:0}$, $C_{18:0}$ et $C_{18:1}$. Tous sont facilement biodégradables et certains directement réutilisables par les microorganismes (MOUCAWI, 1981).

— des acides gras issus des tissus de protection (cires et résines) formés de composés à longue chaîne $\geq C_{20}$ (TULLOCH, 1976) difficilement biodégradables permettant aux plantes de résister aux agents biologiques extérieurs (ARPINO *et al.*, 1972).

A côté des acides végétaux, ceux d'origine microbienne sont généralement courts, souvent insaturés et de parité peu marquée (PARKER, 1969 ; BOON *et al.*, 1977). Parmi ceux-ci, on trouve des acides branchés (iso, antéiso C_{15} , C_{17}) qui sont très rares dans les plantes (HARWOOD, 1980).

Mais la biosynthèse *de novo* n'est pas le seul mode de formation des monoacides présents dans le sol. Ceux-ci peuvent également résulter de l'activité intrinsèque du milieu, soit par oxydation de composés moins oxygénés tels que les hydrocarbures (FOSTER, 1962), les alcools et les cétones (GURR et JAMES, 1980 ; OKUHARA *et al.*, 1971), soit par hydrolyse enzymatique et/ou chimique des acides combinés à l'état de cérides et de glycérides (AMBLES *et al.*, 1985), ou encore par bioévolution de composés lipidiques complexes (MAYOUNGOU-VEMBET, 1989), voire non lipidiques.

Finalement, les acides gras du sol peuvent être d'origine très diverse. De ce fait, ils forment une famille complexe au sein de laquelle il sera difficile de suivre l'évolution des divers constituants induite par la fertilisation du sol. Nous nous proposons néanmoins de séparer et de comparer les acides gras non combinés et combinés (esters, glycérides) d'un horizon A1 de podzol soumis, soit à aucune fertilisation, soit à deux types différents de fertilisation durant 20 ans. Il est important de déterminer la nature des acides préférentiellement biodégradés à la suite de chaque traitement, car les transformations constatées n'ont pas le même sens selon qu'elles portent sur les acides courts ou les acides les plus longs. En effet, si les premiers sont peu ou pas toxiques, les derniers par contre peuvent inhiber l'activité biologique du sol (MARTIN et JUNIPER, 1970 ; FUSTEC *et al.*, 1975 ; MOUCAWI *et al.*, 1981) et contribuer à la formation d'humus bruts.

L'analyse détaillée des composés peu ou pas oxygénés (hydrocarbures, alcools, cétones) du même sol a déjà fait l'objet d'un autre mémoire (AMBLES *et al.*, 1989).

I. MATERIEL ET METHODES

L'essai de fertilisation, installé à Pierroton sur un podzol de la forêt landaise a été décrit dans la publication précédente (AMBLES *et al.*, 1989).

Nous rappellerons cependant que les lipides ont été extraits de trois types de parcelles : celles n'ayant reçu aucun engrais (T), celles ayant reçu des phosphates (T + P) et celle ayant reçu, en plus des phosphates, des engrais azotés et potassiques (T + NPK).

Les lipides ont été extraits au Soxhlet par le mélange éther de pétrole (60-80°C) acétate d'éthyle 3/1. L'extraction directe fournit les *lipides libres*, les *lipides associés* ne devenant extractibles qu'après solubilisation des composés humiques et traitement acide (HCl-HF) du culot. Les différentes familles des lipides libres et associés sont séparées par chromatographie liquide sur gel de silice, les acides non combinés étant préalablement méthylés par le diazométhane.

Les monoacides combinés à l'état d'esters (cérides, glycérides) sont libérés sous forme d'esters méthyliques, par transestérification par le méthanol à reflux sous atmosphère d'azote en présence de traces d'acide sulfurique.

Les résultats sont exprimés en mg.kg^{-1} de terre sèche (ppm). Les constituants de chaque famille sont quantifiés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CP Sil 5 C.B., Chrompack) et couplage G.C.-M.S. La nomenclature suivante a été utilisée :

— *composés linéaires* : $\text{nC}_{x:0}$ désigne un monoacide linéaire saturé à x atomes de carbone et $\text{nC}_{x:1}$ un composé analogue mono-insaturé.

— *composés ramifiés* (ou = branchés) : IC_y et aC_y désignent des monoacides à y atomes de carbone, respectivement de type *iso* (portant un groupe méthyle sur l'avant-dernier carbone) et de type *antéiso* (un groupe méthyle sur l'antépénultième carbone).

Lorsque la nature et la position du branchement n'ont pu être établies, le suffixe *br* (branché) a été ajouté.

Dans une gamme considérée, l'évolution de la parité du nombre d'atomes de carbone de la chaîne est mesurée par une valeur de C.P.I. (Carbon Preferential Index), défini par :

$$\text{C.P.I.} = \frac{\Sigma \text{monoacides pairs}}{\Sigma \text{monoacides impairs}} \quad (\text{COOPER et BRAY, 1963}).$$

II. RESULTATS

L'analyse détaillée des divers constituants nous amène à distinguer les monoacides gras non combinés et combinés à l'état d'esters longs (cérides) et de glycérides.

A) MONOACIDES NON COMBINES

Les quantités de monoacides non combinés provenant des fractions libres et associées sont rapportées dans le Tableau I. Il apparaît que la fraction associée est très réduite par rapport à la fraction libre. Selon la longueur de la chaîne carbonée, on peut distinguer trois groupes de monoacides qui sont souvent considérés comme des marqueurs d'origine et d'évolution de la matière organique (VOLKMAN *et al.*, 1980 ; AMBLES *et al.*, 1985).

Tableau I : Taux d'acides non combinés de céréides et de glycérides à l'état libre et associés aux colloïdes organo-minéraux. - Variation avec la fertilisation.
Quantities of free and bound fatty acids, cerids and glycerids - Variation with fertilization.

Traitement	Libres		Associés		Libres	
	ppm	Δ%*	ppm	Δ%*	Associés	
<i>Acides non combinés</i>						
T	216		28		7.7	
T + P	101	- 53	24	- 14	4.2	
T + NPK	159	- 26	56	+ 100	2.8	
<i>Cérides</i>						
T	44		5		8.8	
T + P	39	- 11	4	- 20	9.7	
T + NPK	39	- 11	11	+ 220	3.5	
<i>Glycérides</i>						
T	49		49		1.0	
T + P	29	- 41	26	- 47	1.1	
T + NPK	44	- 10	27	- 45	1.6	

Δ%* : Evolution relative par rapport au témoin.

1. Monoacides courts (< C₂₀)

Ce sont des composés ramifiés ou linéaires saturés et insaturés. Ils sont peu représentés dans la fraction libre mais importants dans la fraction associée (Tableau II).

Tableau II : Proportion des différents types d'acides non combinés - Variation avec la fertilisation.

- (1) % des acides courts totaux
- (2) % des acides moyens et longs totaux
- (3) % par rapport au témoin.

Ratio of the different types of unesterified fatty acids - Variation with fertilization.

Traite- ment	Etat de liaison	Acides courts < C ₂₀				Acides moyens et longs ≥ C ₂₀	
		% des acides non com- binés totaux	ramifiés	Linéaires		Impairs	Pairs
				Insa- turés	Saturés		
T	libres	8	(1) 9	(1) 39	(1) 51	(2) 21	(2) 78
	associés	57	29	33	38	21	78
T + P	libres	6	(3) 61	(3) 87	(3) 46	(3) 54	(3) 53
	associés	49	- 20	- 23	+ 7	- 39	- 7
T + NPK	libres	6	- 32	- 69	- 28	- 20	- 27
	associés	54	+ 149	+ 65	+ 159	+ 59	+ 85

Après fertilisation, la *fraction libre* diminue globalement de près de 50 %. Les pertes les plus importantes concernent les acides insaturés (Tableau II). Bien que ceux-ci se dégradent facilement dans tous les sols (MOUCAWI *et al.*, 1981), la fertilisation accélère encore leur dégradation ou leur transfert. Pour

un même type d'apport, les taux d'évolution respectifs des acides saturés (linéaires ou ramifiés) sont assez semblables.

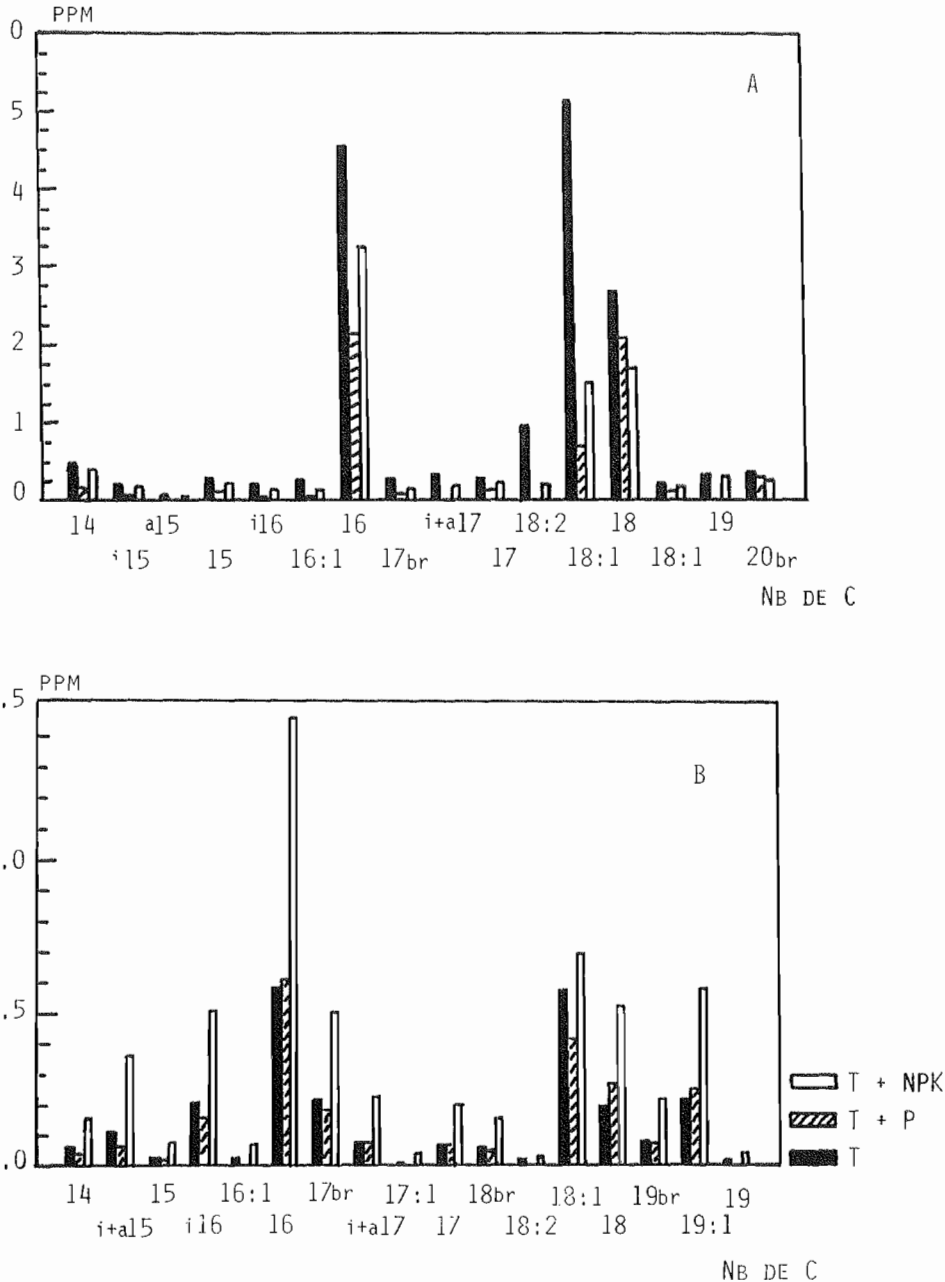


Figure 1 : Histogrammes de répartition des monoacides courts non combinés : A libres, B associés à la matrice organo-minérale.

Distribution of unesterified short-chain fatty acids : A free, B bound to organo-mineral colloids.

D'un type de fertilisation à l'autre, les pertes deviennent plus importantes lorsque le sol ne reçoit que des phosphates (Tableau II), car, comme nous le verrons plus loin, l'addition supplémentaire de composés azotés provoque la biosynthèse de nombreux acides. A la suite de ces différentes transformations, les acides courts majoritaires sont l'acide palmitique ($nC_{16:0}$) et l'acide stéarique ($nC_{18:0}$) tandis que l'acide oléique ($nC_{18:1}$) domine dans le témoin (Fig. 1).

Dans la *fraction associée*, après un apport de P seul, la plupart des acides diminuent, mais les pertes sont toujours inférieures à celles observées dans la phase libre (Tableau II). Par ailleurs, la synthèse spécifique de quelques acides (iC_{17} : + 23 %, aC_{17} : + 13 %, $nC_{18:0}$: + 37 %, $nC_{19:1}$: + 16 %) traduit une activité microbienne différente de celle du sol témoin.

Après un apport de NPK, le taux de tous les monoacides courts augmente. Il est multiplié par 2,5 pour les acides saturés ramifiés ou linéaires. La variation reste beaucoup plus modeste pour les acides insaturés, plus facilement biodégradables (Tableau II).

2. Monoacides moyens et longs ($\geq C_{20}$)

Ce sont essentiellement des composés linéaires, majoritairement pairs. Pour le sol témoin, l'acide montanique ($nC_{28:0}$) est dominant dans la fraction libre alors que dans la fraction associée les acides béhénique ($nC_{22:0}$) et lignocérique ($nC_{24:0}$) sont les mieux représentés (Fig. 2).

Après un apport de phosphates au sol, la *fraction libre* diminue de moitié (Tableau II). Le taux de perte varie peu avec la longueur et la parité des chaînes carbonées (Fig. 3). Après apport de NPK, le taux de pertes varie de - 10 à - 35 %. Il reste donc toujours inférieur à ce qu'on observe après un apport de phosphates. Il tend à augmenter avec la longueur des chaînes carbonées (Fig. 3), car, comme nous le verrons plus loin, il y a un transfert des acides les plus longs, vers les cérides (estérification de monoacides au départ non combinés).

Dans la *fraction associée*, quelle que soit la nature des apports, les acides pairs et impairs subissent des pertes différentes (Fig. 4). Comme ce sont les acides pairs qui augmentent le plus (apport de NPK) ou diminuent le moins (apport de P seul), le CPI tend à augmenter : de 4,2 pour le témoin, il passe à 4,9 pour T + NPK et 6,5 pour T + P. D'autre part, il y a une nette augmentation de la proportion des acides $\leq C_{24}$ qui passe de 37 % dans le témoin à 43 % dans T + NPK et 50 % dans T + P. Cette variation peut être liée au transfert préférentiel des acides les plus courts de la phase libre vers la phase associée (Fig. 5) et/ou au transfert d'acides provenant des cérides végétaux, dont les constituants majoritaires sont $\leq C_{24}$ (SECOUET, 1986), vers les acides non combinés associés du sol.

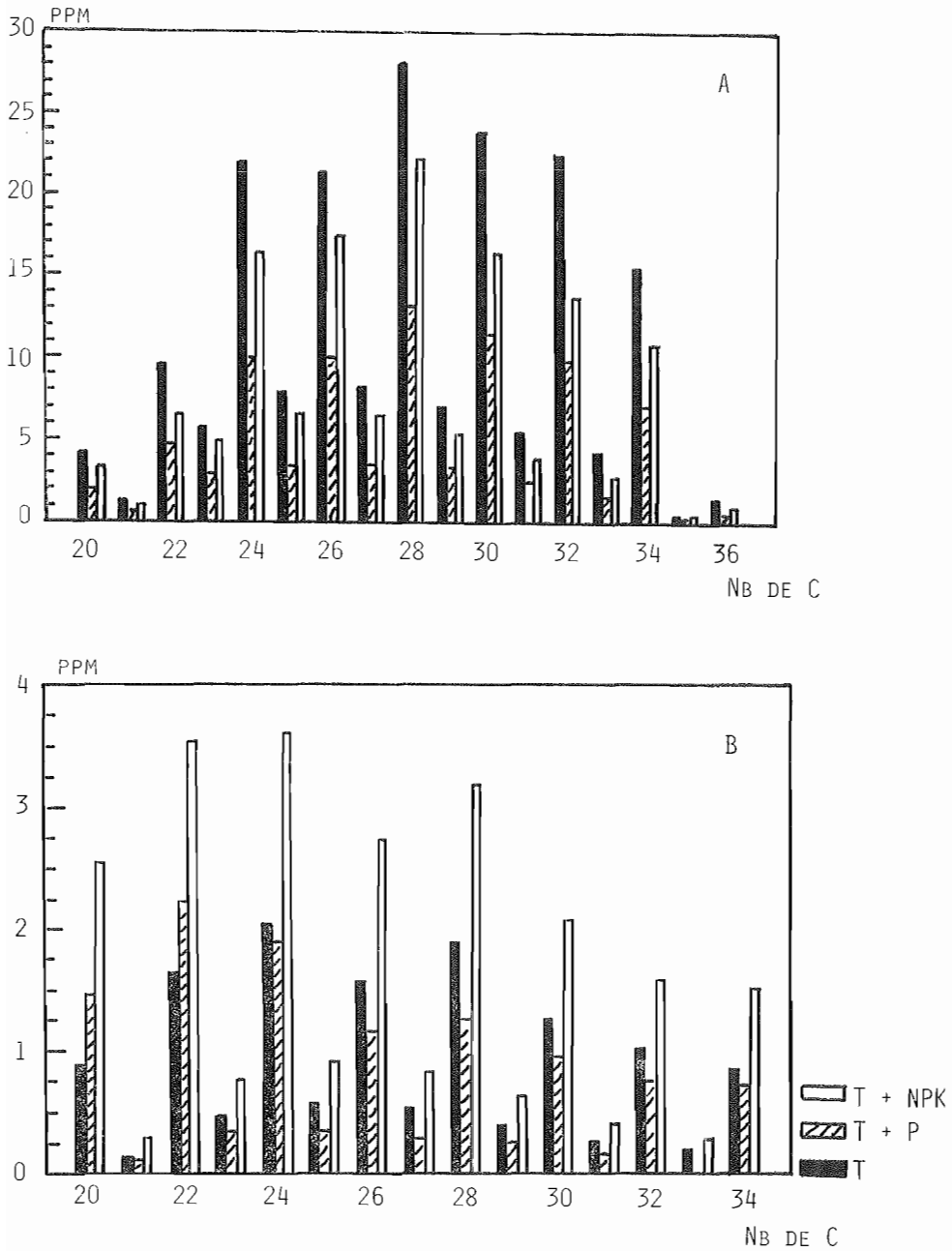


Figure 2 : Histogrammes de répartition des monoacides non combinés $\geq C_{20}$: A libres, B associés à la matrice organo-minérale.

Distribution of unesterified $\geq C_{20}$ fatty acids : A free, B bound to organo-mineral colloids.

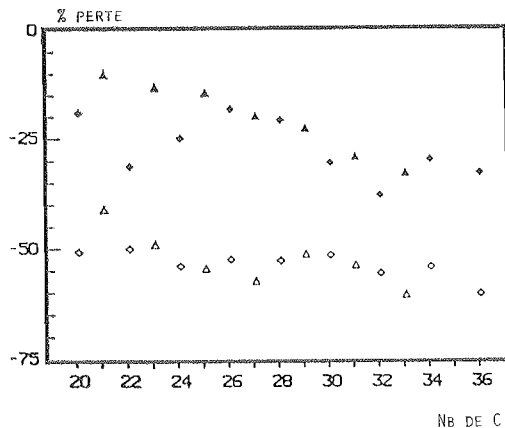


Figure 3 :

Variation en fonction de la longueur des chaînes carbonées du taux de perte en acides gras non combinés libres $\geq C_{20}$ dans les sols fertilisés.

Variation according chain-length of the percentage of loss in weight consecutive to soil supply for unesterified « free » $\geq C_{20}$ fatty acids.

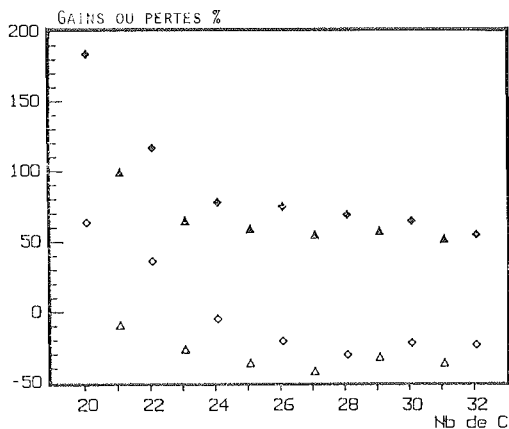


Figure 4 :

Variation en fonction de la longueur des chaînes carbonées du taux de gain ou de perte en acides gras non combinés associés $\geq C_{20}$ dans les sols fertilisés.

Variation according chain-length of the percentage of gain or loss in weight consecutive to soil supply for unesterified « bound » $\geq C_{20}$ fatty acids.

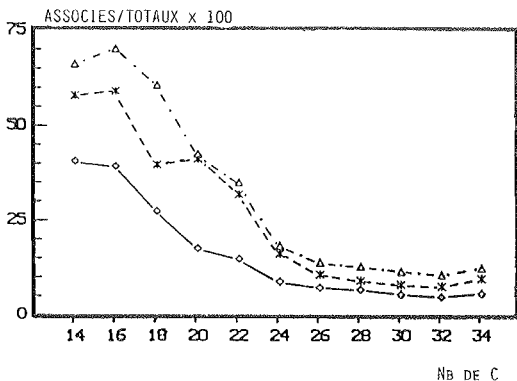


Figure 5 :

Variation avec la fertilisation de la proportion d'acides gras non combinés liés aux colloïdes organo-minéraux du sol.

Variation in relation with soil supply of unesterified fatty acids bound to organo-mineral colloids in soil.

B) MONOACIDES COMBINES DES CERIDES

Dans le sol témoin, les cérides (esters longs) ne représentent en poids que 20 % des acides non combinés. Comme pour ces derniers, la fraction associée est peu importante (Tableau I).

Après fertilisation, le taux de cérides varie peu. Seule la phase associée de T + NPK augmente nettement, comme cela a déjà été observé pour les acides non combinés correspondants (Tableau I). L'apparente stabilité pondérale des cérides masque des changements importants dans la distribution de leurs acides (Fig. 6 et 7, Tableau II).

1. Monoacides courts (< C₂₀)

Dans le sol témoin, il y a peu de constituants dans la phase libre où les composés branchés et insaturés (mis à part l'acide oléique) ne sont pas représentés. Ces types d'acides n'apparaissent que dans la phase associée. Dans les deux phases, l'acide palmitique est largement dominant (Fig. 6 et 7). Quel que soit le type de fertilisation, on met en évidence des pertes importantes pour la phase libre et des gains pour la phase associée.

Ces variations ne peuvent s'exprimer par un simple transfert car les gains d'une phase sont très inférieurs aux pertes de l'autre (Tableau III). De plus, les composés qui diminuent d'un côté ne sont pas obligatoirement ceux qui augmentent de l'autre. L'analyse des divers constituants montre qu'un apport de NPK provoque une simplification du mode court des deux phases par dégradation ou biotransformation d'un certain nombre de composés ramifiés, linéaires insaturés ou saturés impairs (Fig. 6 et 7). Seuls les acides linéaires saturés pairs sont tous constamment représentés : ils diminuent dans la phase libre et augmentent dans la phase associée (Tableau III).

Tableau III : Proportion des différents types d'acides à l'état de cérides - Variation avec la fertilisation.

(1) % des acides courts totaux

(2) % des acides totaux

(3) % par rapport au témoin

Ratio of the different types of acids esterified as cerids - Variation with fertilization.

Traite- ment	Etat de liaison	Acides courts < C ₂₀					Acides moyens C ₂₀ à C ₂₄	Acides longs > C ₂₄
		Σ	Rami- fiés	Linéaires insaturés	Linéaires saturés impairs	Linéaires saturés pairs		
T	libres associés	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)
		24	—	13	4	83	58	18
		31	13	17	6	64	40	29
T + P	libres associés	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
		— 39	—	— 72	— 61	— 33	— 7	+ 48
		+ 16	+ 28	0	+ 9	+ 21	— 43	— 6
T + NPK	libres associés	— 85	—	— 100	— 100	— 83	— 55	+ 260
		+ 34	— 23	— 100	+ 78	+ 77	+ 44	+ 89

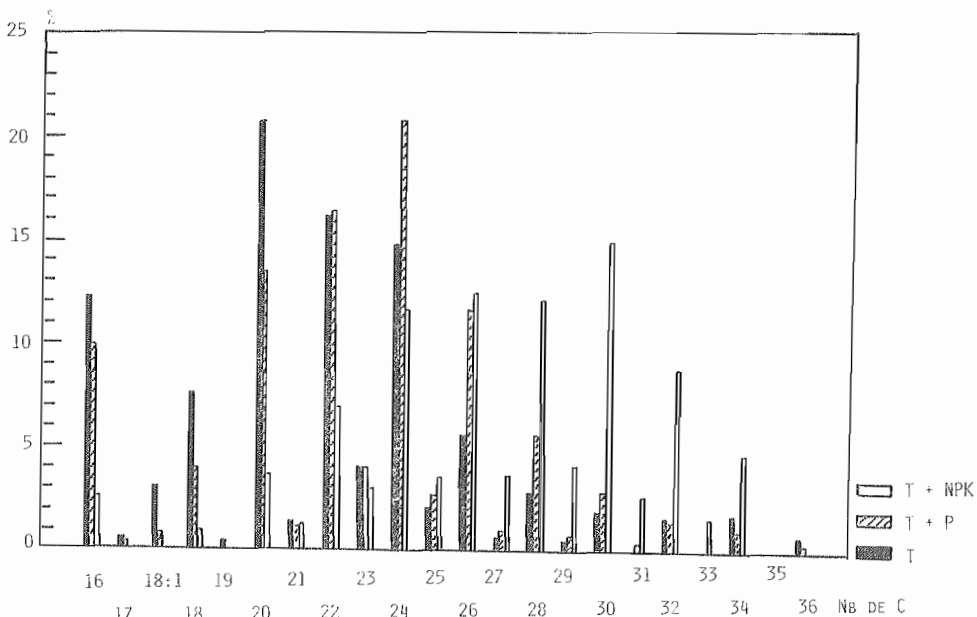


Figure 6 : Histogramme de répartition des monoacides combinés à l'état de cérides « libres » du sol.
Distribution of « free » fatty acids esterified as cerids in soil.

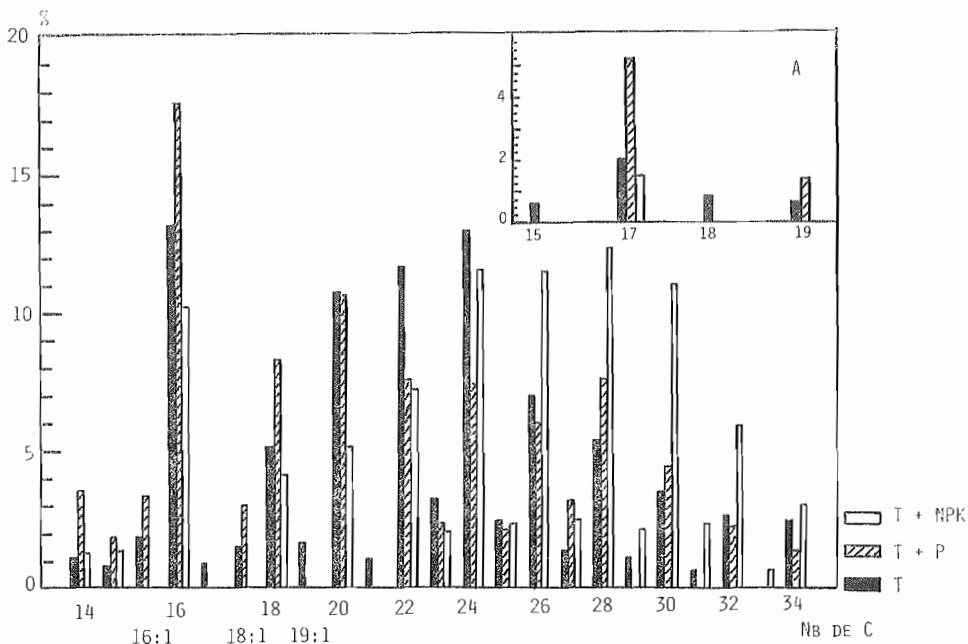


Figure 7 : Histogramme de répartition des monoacides combinés à l'état de cérides « liés » : A acides branchés, B acides linéaires.
Distribution of « bound » fatty acids esterified as cerids : A : branched acids, B : linear acids.

2. Monoacides moyens (C_{20} à C_{24})

Dans le sol témoin, ils représentent 57 % de la phase libre où l'acide en C_{20} est majoritaire. L'importance de cet acide diminue beaucoup dans la phase associée où le composé en C_{24} est dominant, comme dans les acides non combinés associés.

Après un apport de NPK, les acides des cérides libres diminuent fortement tandis que ceux des cérides associés augmentent (Tableau III). Les pertes en cérides libres du sol, pourraient être liées à l'hydrolyse de ces esters, les acides libérés se retrouvant à l'état non combiné, dans la phase libre. Ce schéma ne peut être retenu puisque les acides non combinés correspondant aux composés majoritaires des cérides moyens diminuent fortement (Fig. 2A). En fait, les variations quantitatives (Tableau I et III) et des similitudes dans la distribution des acides (Fig. 2B et 7) permettent surtout de considérer les transferts suivants :

Acides moyens des cérides libres \longrightarrow Acides moyens des cérides associés \longrightarrow Acides moyens non combinés associés

Ces transferts ne contribuent certainement pas seuls à l'augmentation des phases associées. Comme nous l'avons déjà noté pour les acides non combinés, des processus biologiques (biosynthèse et/ou biotransformation doivent également intervenir.

Avec un apport de P seul, l'activité biologique est moins importante. En conséquence, la phase libre essentiellement alimentée par des lipides d'origine végétale varie peu. Au niveau de la phase associée généralement plus dépendante de l'activité microbienne, les processus de biodégradation l'emportent sur ceux de biosynthèse.

3. Monoacides longs ($> C_{24}$)

Ceux-ci n'existent pas dans les cérides des végétaux couvrant le sol étudié, mais ils sont progressivement incorporés aux cérides du sol par échange (transestérification) entre les acides non combinés et ceux des cérides (SECOUET, 1986).

Après fertilisation, la proportion de cérides libres à acides longs augmente (Fig. 6 et Tableau III). Tout apport d'engrais stimule donc la transestérification avec formation de cérides libres à acides longs. Cela ne peut se faire qu'aux dépens des cérides à acides plus courts. Après un apport de NPK, la phase associée apparaît également concernée par le processus de transestérification, mais après addition de P seul, ce phénomène d'échange n'est qu'amorcé (Fig. 7).

C) MONOACIDES COMBINÉS DES GLYCERIDES

Dans la phase libre du sol témoin, les glycérides sont à peine plus abondants que les cérides, mais ils sont bien mieux représentés que ces derniers dans la phase associée (Tableau I). Après hydrolyse des esters, les acides gras libérés sont essentiellement courts et compris entre C_{14} et C_{20} (Fig. 8). Quelques composés sont largement dominants. A savoir : $nC_{16:0}$ (24 % des acides) pour $nC_{18:1}$ (54 % des acides) pour la phase libre et $nC_{16:0}$ (94 % des acides) pour la phase associée. Il existe également des glycérides d'acides moyens ($\leq C_{24}$) très minoritaires et présents seulement dans la phase libre (Fig. 8) où les acides à nombre de carbone impair ne sont pratiquement pas représentés (CPI = 85).

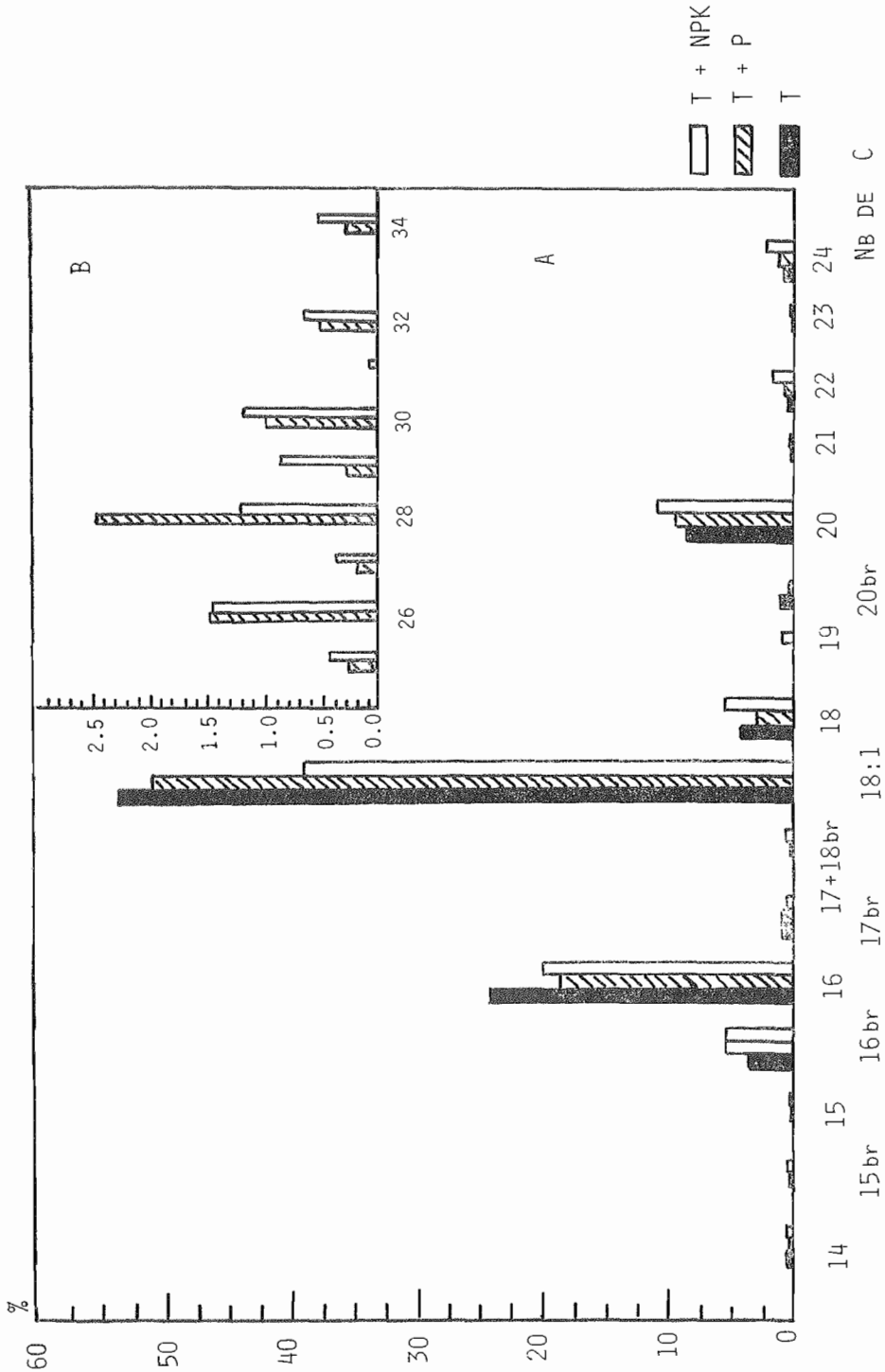


Figure 8 : Histogramme de répartition des monoacides combinés à l'état de glycérides « libres » : A acides courts et moyens, B acides longs.
 Distribution of « free » fatty acids esterified as glycerids : A short-chain compounds, B middle and long-chain compounds.

L'apport d'engrais au sol fait diminuer le taux de glycérides et principalement ceux de la fraction associée (Tableau I), même après une fertilisation NPK qui provoque une augmentation des autres familles d'acides liés aux colloïdes organominéraux. S'il n'en est pas de même pour les glycérides associés, cela tient à ce que les microorganismes, même activés, produisent peu ou pas de glycérides, les bactéries n'en synthétisant pratiquement pas (SHAW, 1974). En conséquence, l'analyse détaillée de la phase associée n'a pu être réalisée, les quantités extraites étant trop faibles.

Dans la phase libre, après addition d'engrais (NPK ou P seul), on note une lipolyse intense : les pertes les plus importantes concernent les acides les plus courts insaturés au saturés, linéaires ou ramifiés (Tableau IV). A côté de cela, après un amendement NPK, il apparaît des composés ramifiés nouveaux en C₁₅ et C₁₇ qui peuvent être d'origine fongique ou provenir des acides non combinés associés par estérification.

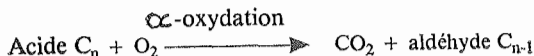
Tableau IV : Variation de la masse des différents types d'acides combinés au glycérol après fertilisation.

Variation with fertilization of the quantities of fatty acids bound to glycerol.

Type d'acides	T + P Δ%	T + NPK Δ%
Ac. insaturé (oléique)	- 38	- 39
Ac. ramifiés	- 25	+ 45
Ac. linéaires saturés ≤ C ₂₀	- 49	- 23
Ac. linéaires saturés > C ₂₀	+ 244	+ 452

Pour les deux types d'apport, la proportion de composés longs augmente notablement (Tableau IV). Dans le sol témoin, il n'a pratiquement pas été identifié de composés supérieurs à C₂₄, alors que dans les sols fertilisés, la saponification libre des acides allant jusqu'à C₃₄. Leur distribution (Fig. 8B) est très proche de celle des acides non combinés correspondants (Fig. 2). Il se fait donc, comme pour les cérides, des échanges (transestérification) entre les acides longs non combinés (libres ou associés) et ceux des glycérides.

Par ailleurs, des glycérides d'acides impairs apparaissent, ce qui fait passer le CPI de 85 pour le sol témoin à 23 pour T + P et 15 pour T + NPK. On voit qu'il apparaît d'autant plus d'acides impairs que la fertilisation est plus complète. Ceux-ci vont de C₁₇ à C₂₇ et peuvent se former à partir des acides pairs selon une réaction bien connue (SHINE et STUMPF, 1974) :



Cette réaction se fait vraisemblablement à partir d'acides libres, les acides impairs formés passant ensuite à l'état de glycérides par transestérification. D'après les valeurs du CPI, le transfert serait plus important après une fertilisation NPK qu'après un simple apport de P.

DISCUSSION ET CONCLUSION

La fertilisation augmente les apports lipidiques au sol en stimulant les synthèses végétales et microbiennes (NTSIKOUSSALABONGUI, 1983). Mais, dans le même temps, elle favorise la minéralisation des acides gras (JAMBU *et al.*,

1987), tout comme celle des hydrocarbures (OUDOT, 1975). Dans le cas présent, les pertes l'emportent sur les gains et le taux d'acides gras du sol diminue. Cette diminution est importante après un simple apport de phosphates, mais plus limitée après addition de NPK. Il apparaît que les phosphates utilisés seuls stimulent beaucoup plus la biodégradation (ou la biotransformation) que la synthèse. Un apport complémentaire d'engrais azotés et potassiques entraîne :

- une activation des synthèses microbiennes avec production d'acides gras relativement courts à nombre de carbone inférieur à C_{20} ;

- une activation des biooxydations terminales qui conduit à la formation d'acides à partir des hydrocarbures et des alcools (AMBLES *et al.*, 1989).

Dans ces conditions, on conçoit que la fertilisation la plus complète, tout en stimulant fortement la microflore, soit celle qui fasse le moins diminuer le taux d'acides gras du sol.

L'évolution quantitative s'accompagne de divers remaniements d'ordre qualitatif concernant la distribution et l'état des acides gras. Cela se traduit :

- par une augmentation de la proportion d'acides non combinés et combinés (à l'exception des glycérides) associés à la matrice organominérale. Cette augmentation est d'autant plus importante que la fertilisation est plus complète. Le transfert de la phase libre à la phase associée affecte préférentiellement les acides les plus courts. En conséquence au sein de la phase associée, la proportion de composés à chaîne carbonée relativement courte augmente.

- par un accroissement de la proportion d'acides non combinés courts ($< C_{20}$), lié à la stimulation des synthèses microbiennes ;

- par une augmentation de la proportion d'acides combinés à très longue chaîne carbonée ($\geq C_{24}$) par transestérification, c'est-à-dire échange entre acides libres et combinés. Ce processus est d'autant plus stimulé que la fertilisation est plus complète.

Apparemment, l'estérification des acides à très longue chaîne carbonée se fait plus facilement que l'hydrolyse des esters ainsi obtenus. En conséquence, les acides gras très longs tendent à s'accumuler dans la phase estérifiée.

Dans l'ensemble, l'apport d'engrais au sol stimule tous les mécanismes d'oxydation qui conduisent à la formation ou la transformation des acides gras. Il n'en est cependant pas ainsi pour l'oxydation sur le carbone 2 de l'acide suivie de décarboxylation qui conduit à la formation d'acides impairs ($n - 1$) à partir des acides pairs (n). En effet, dans les sols recevant des engrais, comme dans le témoin, le rapport $n - 1/n$ reste sensiblement constant et voisin de 0,3. Comme cet équilibre entre acides pairs et impairs non combinés n'est apparemment pas sensible aux conditions de milieu, nous avons pensé qu'il pouvait préexister dans les plantes fournissant au sol l'essentiel de ses lipides. Mais en examinant les résultats obtenus par Secouet (1986), concernant les litières forestières des mêmes sols, nous avons remarqué qu'aucun équilibre entre acides pairs et impairs ne préexiste dans les débris végétaux fraîchement tombés. Par contre, cet équilibre apparaît progressivement au cours de leur pourrissement. La corrélation ne devient très étroite que dans le sol où se fait donc bien l'oxydation-décarboxylation.

Au total, la fertilisation, telle qu'elle a été pratiquée ici, accélère bien le turn-over des acides gras du sol. Cependant, les acides à très longue chaîne qui

sont les plus toxiques pour la microflore du sol (MOUCAWI *et al.*, 1981) ont encore tendance à s'accumuler à l'état d'esters. A de tels sols podzolisés très acides, peut-être faudrait-il encore apporter du calcium ou du magnésium qui accélèrent fortement l'activité des lipases (PANCHOLY et LYND, 1973).

Remerciements : Les auteurs remercient Monsieur le Professeur J.-C. JACQUESY pour de nombreuses et fructueuses discussions et Madame J. JOFFRE pour la prise de spectres de masse.

Reçu pour publication : Mai 1989

Accepté pour publication : Novembre 1989

BIBLIOGRAPHIE

- AMBLES A., JACQUESY R., JAMBU P., JOFFRE J., FUSTEC E., 1985. — Influence du fer sur la dynamique des lipides en milieu hydromorphe acide. *Agrochimica*, **29**, 2, 3, 4, 199-209.
- AMBLES A., JAMBU P., NTSIKOUSSALABONGUI B., 1989. — Evolution des lipides naturels d'un podzol forestier induite par l'apport d'engrais minéraux - Hydrocarbures, cétones, alcools. *Science du Sol* **27**, 3, 201-214.
- ARPINO P., VAN DORSSELAER A., SEVIER K., OURISSON G., 1972. — Les cires aériennes dans une forêt de pins. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 275-D, 2837-2840.
- BOON J., DE LEEUW J., HOEK J., VOSJAN J., 1977. — Significance and taxonomic value of iso and anteiso monoenoic fatty acids and branched β -hydroxy acids in *Desulfuvibrio desulfuricans*. *Journ. of Bacteriol.*, **129**, 3, 1183-1191.
- COOPER J.E., BRAY E.E., 1963. — A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1123-1127.
- FOSTER J., 1962. — Hydrocarbons as substrates for microorganisms. Antoine Van LEËUWENBROCK, *J. Microbiol. Serol.*, **28**, 241-274.
- FUSTEC E., RIGHI D., JAMBU P., 1975. — Influence des bitumes extraits de podzols hydromorphes des Landes du Médoc sur la microflore tellurique. *Rev. Ecol. Biol. Sol*, **12**, 1, 393-404.
- GURR M.I., JAMES A.T., 1980. — *Lipid Biochemistry* : an introduction. Chapman et Hall Ltd, London.
- HARWOOD J., 1980. — Plant acyl lipids : structure, distribution and analysis. In : *The Biochemistry of Plants*. Vol. 4, Lipids : Structure and Function. Stumpf ed. Academic Press, London, 1-55.
- JAMBU P., BILONG P., AMBLES A., NTSIKOUSSALABONGUI B., FUSTEC E., 1987. — Influence d'apports minéraux sur l'évolution des lipides de sols acides. *Science du Sol*, **25**, 3, 161-172.
- KOLATTUKUDY P., 1980. — Cutin, suberin and waxes. *The Biochemistry of Plants*. Vol. 4, lipids : Structure and Function. P.K. Stumpf ed., Academic Press, London, 571-645.
- MARTIN J., JUNIPER B., 1970. — *The cuticle of plants*. Edward Arnold Pub. New York, 347 p.
- MAYOUNGOU-VEMBET P., 1989. — *Dynamique et Processus d'Evolution d'un Hydrocarbure (Eicosane) dans le sol*. Thèse de l'Université de Poitiers, 219 p.
- MORRISON R., 1969. — Soil lipids. In : *Organic Geochemistry*. Eglinton and Murphy ed., Springer Verlag, Berlin, 330-356.
- MOUCAWI J., 1981. — *Recherches sur l'évolution de la matière organique dans les sols des plaines atlantiques*. Doctorat ès Sciences Naturelles, Poitiers, 176 p.
- MOUCAWI J., FUSTEC E., JAMBU P., JACQUESY R., 1981. — Decomposition of lipids in soils : free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. *Soil Biol. Biochem.*, **13**, 461-468.

- NTSIKOUSSALABONGUI B., 1983. — *Influence d'amendements azotés et phosphorés sur l'évolution de la matière organique (lipides, triterpènes, stéroïdes)*. Doctorat de Spécialité, Poitiers, 126 p.
- OKUHARA M., KUBOCHI Y., HARADA T., 1971. — Formation of glutaric and adipic acids from n-alkanes with odd and even numbers of carbons by *Candida tropicalis* OH 23. *Agr. Biol. Chem.*, **35**, 9, 1376-1380.
- LOUDOT J., 1975 — *Contribution à l'étude de la dégradation bactérienne des hydrocarbures. Produits et facteurs susceptibles de modifier la cinétique du phénomène*. Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Dijon.
- PANCHOLY S., LYND J., 1973. — Interactions with soil lipase activation and inhibition. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **37**, 1, 51-52.
- PARKER P., 1969. — Fatty acids and alcohols. In *Organic Geochemistry*. Eglinton and Murphy ed., Springer Verlag, Berlin.
- SECOUET B., 1986. — *Mécanismes d'incorporation des lipides végétaux dans les sols : influence d'amendements azotés et phosphatés*. Doctorat de Spécialité, Poitiers, 98 p.
- SHAW N., 1974. — Lipid composition as a guide to classification of bacteria. *Adv. Appl. Microbiol.*, **17**, 63-108.
- SHINE W.E., STUMPF P.K., 1974. — Fat metabolism in higher plants. LVIII. Plant-oxidation systems. *Arch. Biochem. Biophys.* **162**, 1, 147-157.
- TULLOCH A.P., 1976. — Epicuticular wax of *Agropyron Smithii* leaves. *Phytochemistry*, **15**, 7, 1153-1156.
- VOLKMAN J.K., JOHN R.B., GILLAN F.T., PERRY G.J., Jr., 1980. — Microbial lipids in an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. cosmochim. Acta*, **44**, 1133-1143.