

ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DE L'ACIDE OXALIQUE DANS LES SOLS ET COMPARAISON AVEC LA DYNAMIQUE DE L'ACIDE CITRIQUE (*)

par

P. ROGER (**), S. BRUCKERT et F. JACQUIN

Centre de Pédologie C.N.R.S. et E.N.S.A., Nancy

I. — INTRODUCTION

Nous avons entrepris une série d'expériences destinées à suivre le devenir de quelques acides aliphatiques dans les sols bruns lessivés et dans les podzols humo-ferrugineux. Ces composés, présents dans certains sols, seraient responsables de la migration des sesquioxides (BRUCKERT et JACQUIN, 1966 a-b).

Au cours d'un premier travail (ROGER et *al.*, 1969), nous avons suivi l'évolution de l'acide citrique et nous pouvons résumer ainsi les principaux résultats obtenus :

Dans un humus de type mull, sur sol brun lessivé, on observe, après enrichissement, une disparition très rapide de l'acide citrique. Cette disparition correspond non seulement à une minéralisation directe du substrat, mais aussi à une reminéralisation du carbone incorporé dans les fractions de type humique lors des premiers jours de l'incubation.

En ce qui concerne les horizons de podzol, la cinétique de la minéralisation est beaucoup plus lente ; toutefois, malgré un dégagement de CO₂ très voisin dans le mor et le B_h, on observe une disparition beaucoup plus rapide de l'acide citrique dans l'horizon d'accumulation. La différence fondamentale entre ces deux horizons réside en une incorporation intense et rapide de l'acide citrique à l'ensemble des fractions organiques au niveau du B_h ; cette incorporation est beaucoup plus faible et surtout plus lente au niveau du A₁ de podzol.

Ces différents résultats ont été obtenus en utilisant des techniques radioisotopiques permettant de suivre l'évolution dans les sols, d'un substrat carboné marqué au ¹⁴C (GUCKERT et *al.*, 1969). Toutefois, la molécule d'acide citrique utilisée n'était marquée que sur les carbones 1 et 5 ; pour cette raison, nous nous proposons maintenant d'étudier le devenir de l'acide oxalique qui présente l'avantage d'être commercialisé sous la forme uniformément marquée et dont le rôle pédogénétique est au moins aussi important que celui de l'acide citrique.

* Travail effectué avec la collaboration technique de Madame SCHOULLER.

** Stagiaire O. R. S. T. O. M.

II. — PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans le but de faciliter l'interprétation des résultats, nous avons étudié les transformations de l'acide oxalique suivant un protocole expérimental identique à celui utilisé pour l'acide citrique (ROGER *et al.*, 1969). Rappelons que les sols utilisés (A_1 de sol brun lessivé, A_1 et B_h de podzol humo-ferrugineux) sont enrichis par 8 pour mille d'acide marqué et mis à incuber dans un respiromètre permettant de traiter simultanément douze échantillons en double exemplaire. Nous étudions la vitesse de minéralisation du substrat par la mesure journalière du CO_2 dégagé ; d'autre part, nous évaluons l'importance de l'incorporation de l'acide oxalique aux composés humiques par l'étude à 0, 5, 10 et 21 jours de la radioactivité présente dans les diverses fractions organiques du sol : hydrosolubles, acides fulviques, acides humiques et résidu non extractible.

III. — RESULTATS

En fonction du protocole expérimental, nous pouvons observer les faits suivants :

A. — Etude respirométrique

On constate une minéralisation intense de l'acide oxalique non seulement dans le mull (A_1 de sol brun lessivé) mais aussi dans l'horizon B_h de podzol ; le mor (A_1 de podzol humo-ferrugineux) au contraire, est caractérisé par une dégradation beaucoup plus progressive.

D'autre part, les courbes de dégagement de CO_2 des trois horizons sont caractérisées par l'existence de deux pics dont l'un se situe au premier jour d'incubation et l'autre au 5^e jour (A_1 de sol brun lessivé et B_h de podzol humo-ferrugineux) ou au 10^e jour (A_1 de podzol humo-ferrugineux (fig. 1) ; on pourrait penser que l'allure des courbes (2 maxima) traduit une adaptation de la microflore aux conditions expérimentales et que l'influence du traitement physique des échantillons serait à mettre en cause (DROBNIK, 1961). Nous avons éliminé cette hypothèse ; en effet, les courbes correspondant à des sols frais, ou partiellement desséchés ou conservés à 0 °C pendant 15 jours, présentent toutes la même allure.

Il nous faut donc admettre que le phénomène est de nature biochimique. On peut l'expliquer en considérant que le premier pic correspond à l'activité

d'une microflore synthétisant un composé dont la dégradation différée serait traduite par le deuxième pic ; en effet, d'après KORNBERG (1961), le développement de micro-organismes dégradant l'acide oxalique nécessite le passage par une réaction intermédiaire réduisant cette substance.

B. — Evolution de la radio-activité présente dans les différentes fractions du sol

1°) *Fraction hydrosoluble* : A chaque étape de l'expérience, l'étude chromatographique des substances hydrosolubles montre que la radio-activité retrouvée dans cette fraction correspond sensiblement à de l'acide oxalique non dégradé. L'examen de la figure 2 révèle que la disparition de l'acide oxalique est presque totale au 5^e jour dans le mull (reliquat : 0,7 %) ; à l'opposé, la quantité d'acide non transformé et hydrosoluble diminue plus progressivement dans l'horizon B_h (reliquat : 32,4 % au 5^e jour) et surtout dans l'horizon A_1 de podzol (reliquat : 51,8 %).

Nous observons donc une différence de cinétique entre la minéralisation et la disparition de l'acide oxalique ; nous ne pensons pouvoir l'expliquer qu'après avoir étudié les phénomènes d'incorporation.

2°) *Fractions humiques* :

a) Importance du ^{14}C incorporé dans l'ensemble des fractions humiques.

Les résultats concernant les différents horizons (tableau 1, fig. 3) font ressortir les faits suivants :

— Dès l'enrichissement des échantillons (temps zéro), le mull s'oppose aux horizons podzoliques par une immobilisation physico-chimique considérable atteignant environ 80 % du carbone introduit.

— Par la suite, cette opposition persiste : la radio-activité décroît de façon accélérée dans le mull, alors qu'elle diminue lentement dans le podzol.

b) Répartition du ^{14}C dans les différentes fractions humiques (tableau 1).

Il est intéressant de souligner que le mécanisme de l'incorporation semble se dérouler suivant un schéma identique dans tous les horizons. L'anion oxalique est fixé tout d'abord par les acides fulviques, puis au cours des différentes transformations, le ^{14}C s'incorpore à la fraction non extractible, alors qu'au niveau des acides humiques, le taux de ^{14}C demeure

Fig. 1. — Mesure du dégagement journalier de CO₂.

(SBL = Sol brun lessivé)
(PHF = Podzol humo-ferrugineux)

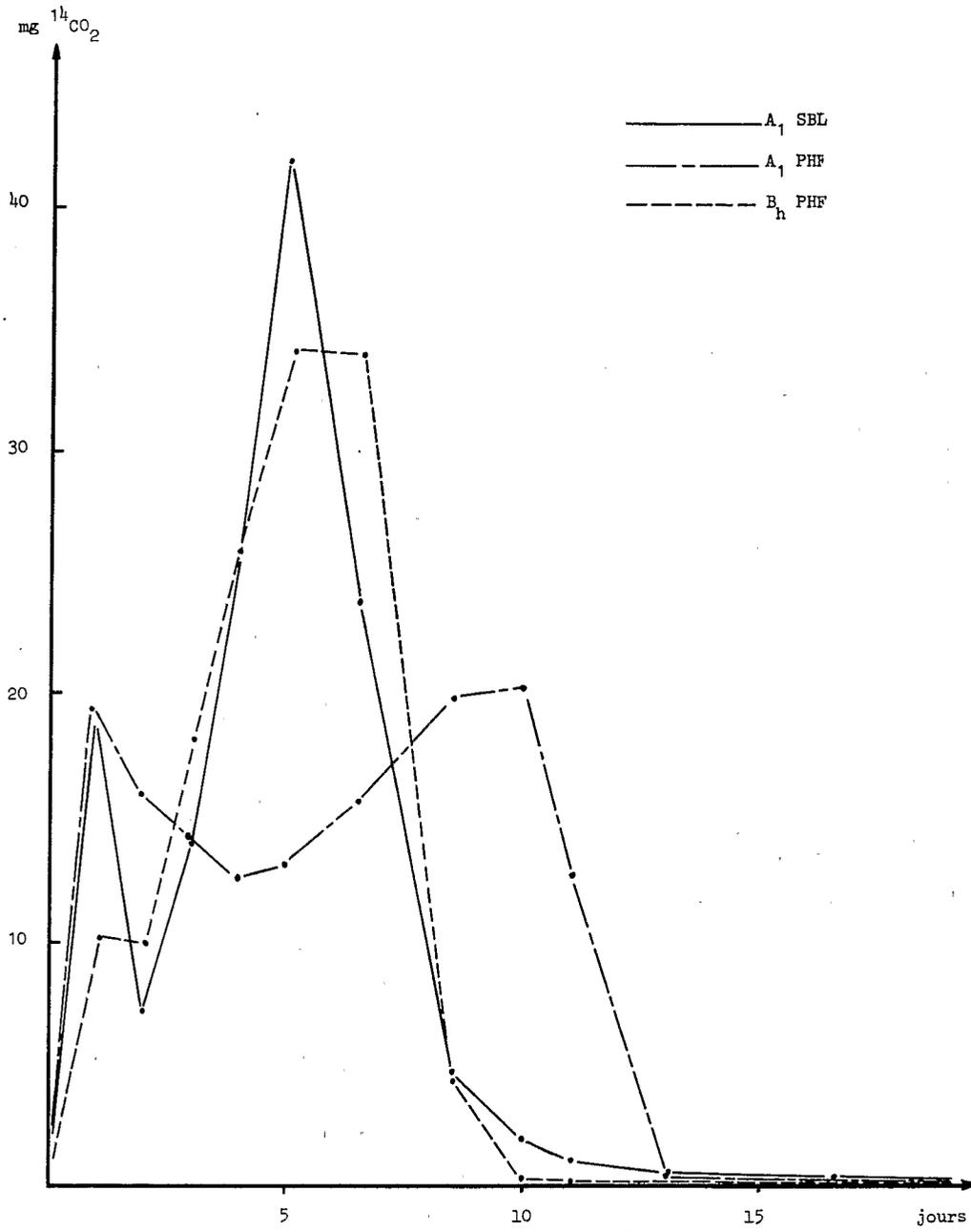


Fig. 2. — Radioactivité retrouvée dans la fraction hydrosoluble au cours de l'incubation (exprimée en % du ^{14}C introduit).

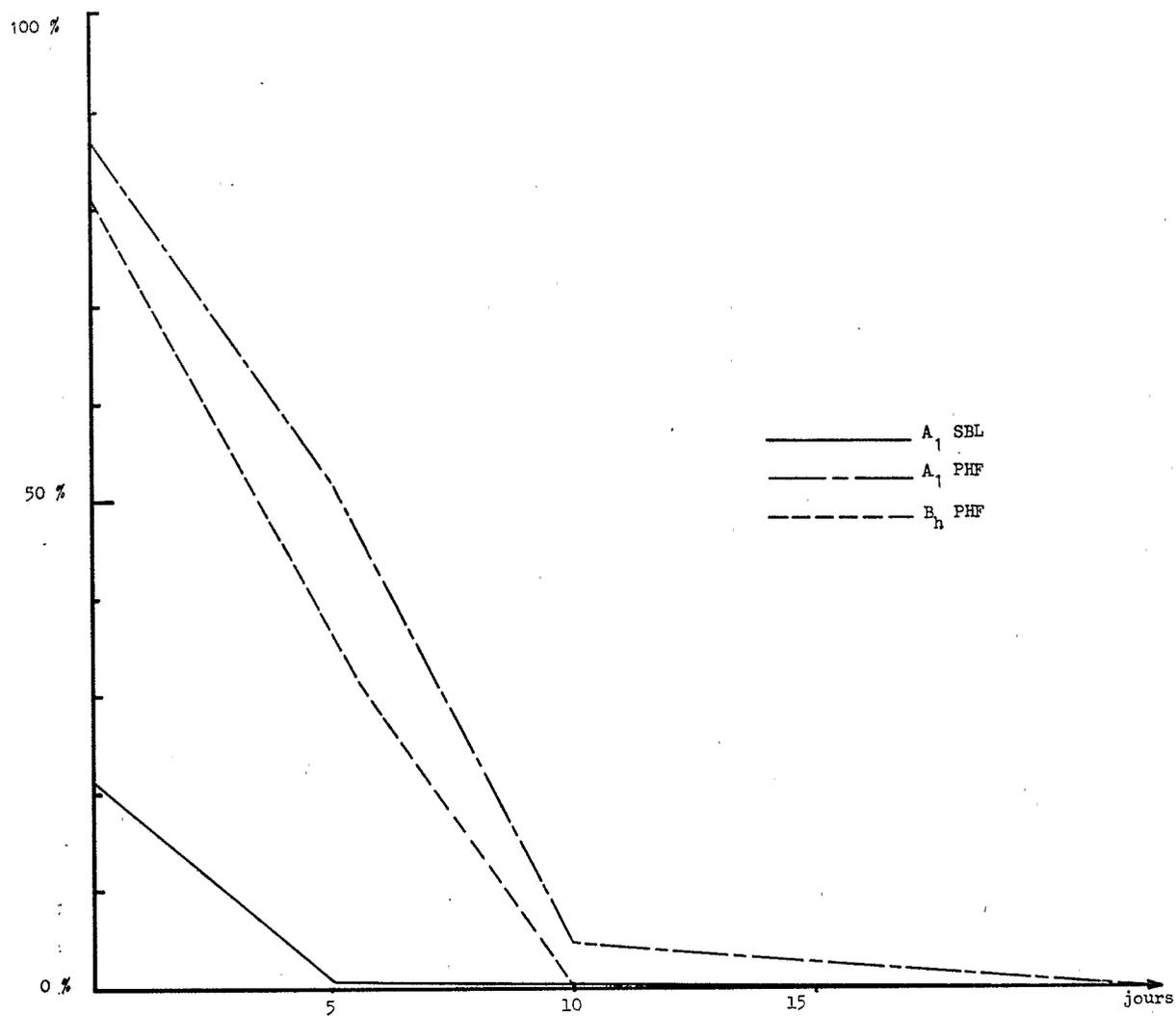


Fig. 3. — Radioactivité retrouvée dans l'ensemble des fractions humiques (exprimée en % du ^{14}C introduit).

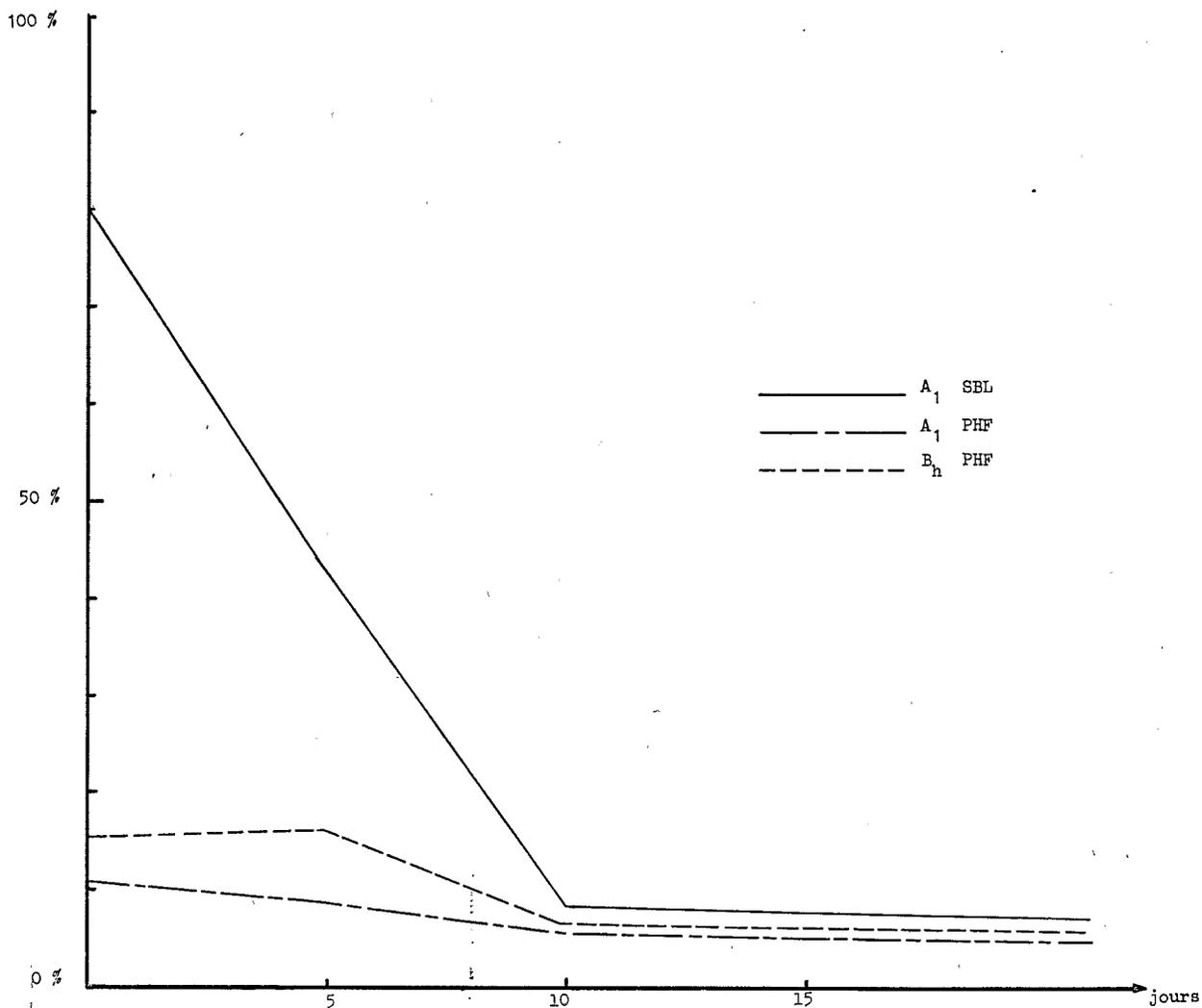
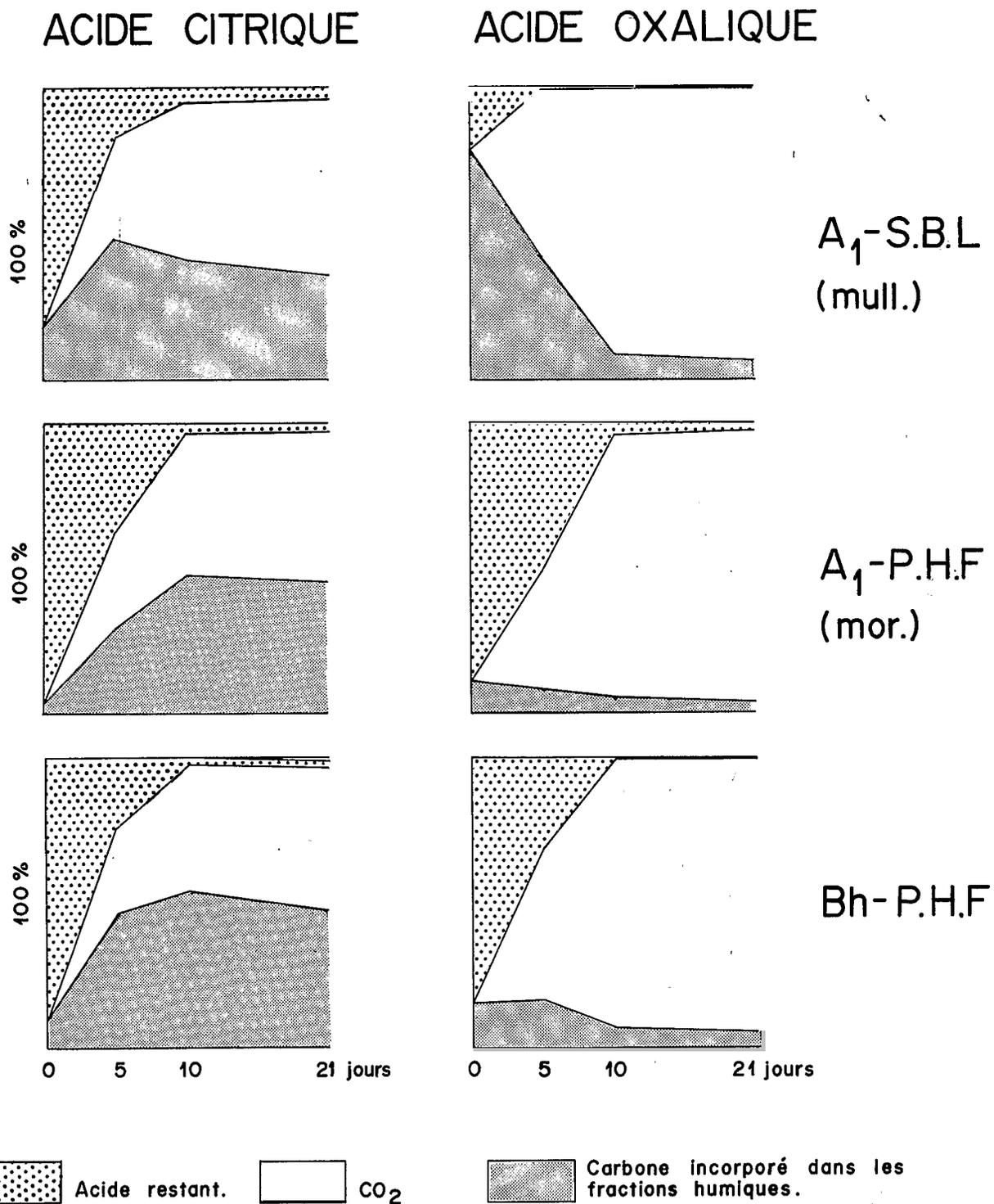


Fig. 4. — Répartition du carbone en fonction du temps
(résultats exprimés en fonction du carbone total introduit).



constamment très faible. Notons cependant que si ce mécanisme apparaît avec évidence dans les horizons de podzol, il est masqué dans le cas du mull, tout au moins pendant les cinq premiers jours de l'expérience, par une forte immobilisation physico-chimique sous forme d'oxalate de calcium dont seule une fraction peut être extraite par la soude dans les conditions expérimentales employées ; ceci explique l'importance de la radio-activité retrouvée à 0 jour dans le résidu non extractible. Cette hypothèse a été vérifiée en effectuant une extraction acide (SO_4H_2 N/10) sur le résidu non extractible : on observe une forte solubilisation d'acide oxalique. En faisant abstraction de l'insolubilisation, on constate cependant une incorporation du ^{14}C au sein de molécules organiques plus complexes, lesquelles sont ensuite reminéralisées (turn-over).

TABLEAU 1
Répartition du ^{14}C de l'acide oxalique dans les différentes fractions humiques

Répartition par fraction	Durée de l'incubation en jours			
	0	5	10	21
A₁ SOL BRUN LESSIVE (mull)				
Acides fulviques ..	33,3	16,4	1,5	1,1
Acides humiques ..	1,3	2,3	1,4	0,9
Résidu non extractible ..	40,3	24,0	5,6	5,5
Total	79,9	42,7	8,5	7,5
A₁ PODZOL HUMO-FERRUGINEUX (mor)				
Acides fulviques ..	9,4	6,5	1,5	—
Acides humiques ..	traces	traces	traces	—
Résidu non extractible ..	1,5	2,2	4,0	—
Total	10,9	8,7	5,5	4,5
B_h PODZOL HUMO-FERRUGINEUX				
Acides fulviques ..	12,5	8,7	5,2	0,5
Acides humiques ..	0,6	1,1	0,9	0,9
Résidu non extractible ..	2,3	6,2	0,5	4,0
Total	15,4	16,0	6,6	5,4

IV. — COMPARAISON ENTRE L'EVOLUTION DES ACIDES CITRIQUE ET OXALIQUE

Avant d'aborder la comparaison entre les deux substrats étudiés, rappelons que les molécules sont marquées uniformément dans le cas de l'acide oxalique et en 1-5 dans celui de l'acide citrique ; cette différence ne permet donc pas de comparer directement et de façon rigoureuse, la répartition du ^{14}C provenant des transformations de ces deux composés. Cependant, les valeurs de la répartition des six carbones des molécules d'acide citrique peuvent être aisément calculées à partir des mesures du CO_2 total dégagé et de l'acide citrique non dégradé (hydro-soluble). Ces résultats mis en parallèle avec ceux de l'acide oxalique au tableau 2, permettent de souligner les points suivants :

L'étude des pourcentages du carbone total minéralisé en CO_2 aux différents stades de l'incubation, révèle deux faits importants :

— D'une façon générale, l'acide oxalique subit une minéralisation plus rapide et plus complète que l'acide citrique.

— Si les vitesses relatives de dégagement du CO_2 à partir des deux substrats restent inchangées dans le cas du mull et du mor (rapport CO_2 citrique sur CO_2 oxalique pratiquement constant), il n'en est pas de même pour le B_h ; en effet, dans cet horizon, la vitesse de minéralisation peut être faible et comparable à celle du mor (cas de l'acide citrique) ou intense et comparable à celle du mull (cas de l'acide oxalique).

La minéralisation plus complète de l'acide oxalique laisse présager des voies métaboliques différentes également traduites par l'allure des courbes respirométriques (courbes en cloches pour l'acide citrique ; courbes présentant deux pics pour l'acide oxalique).

En ce qui concerne la répartition de la radio-activité dans les différentes fractions organiques, on peut faire les remarques suivantes :

— Au temps zéro, l'immobilisation physico-chimique de l'acide oxalique est, dans tous les cas, supérieure à celle de l'acide citrique ; l'insolubilisation est d'autant plus considérable (mull 79,9 %) que l'horizon contient plus de calcium échangeable. Ce processus est relayé plus ou moins rapidement par des phénomènes d'incorporation biochimique

TABLEAU 2

Répartition du carbone total provenant des acides citrique et oxalique

Répartition par fraction	Acide oxalique				Acide citrique			
	Durée de l'incubation en jours							
	0	5	10	21	0	5	10	21
A₁ SOL BRUN LESSIVE (mull)								
CO ₂	0	55,3	85,6	87,5	0	40,5	55,2	62,9
Hydrosolubles	21,3	0,7	0,4	0,3	83,3	10,7	3,5	0,3
C incorporé et acide insolubilisé	79,9	42,7	8,5	7,2	16,1	48,8	41,3	36,8
A₁ PODZOL HUMO-FERRUGINEUX (mor)								
CO ₂	0	38,9	86,3	90	0	28,9	49,1	53,4
Hydrosolubles	87,1	51,8	4,9	3,5	98,2	41,4	3,2	1,2
C incorporé et acide insolubilisé	11,0	8,7	5,5	4,5	1,9	29,7	47,7	45,4
B_h PODZOL HUMO-FERRUGINEUX								
CO ₂	0	50,8	90,6	91,6	0	25,7	44,3	51,6
Hydrosolubles	80,8	32,4	0,3	0,2	94,2	28,1	1,7	0,8
C incorporé et acide insolubilisé	15,4	16,1	6,5	5,4	5,8	46,2	54,0	47,6

nettement plus importants pour l'acide citrique que pour l'acide oxalique, comme le traduisent les variations de la teneur en ¹⁴C des composés humiques : dans le cas de l'acide citrique, on constate une croissance de cette teneur à partir du premier jour d'incubation ; dans le cas de l'acide oxalique, une diminution constante du ¹⁴C présent dans les fractions humiques, montre que la faible synthèse microbienne ne peut compenser les pertes dues à la minéralisation de l'oxalate insolubilisé et du carbone incorporé.

V. — CONCLUSION

Au point de vue de la pédogenèse, l'influence des acides citrique et oxalique est avant tout liée à leur persistance dans les sols. Aussi, malgré des divergences dans les mécanismes de transformation, l'évolution de ces deux composés paraît aboutir globalement à un même résultat en ce qui concerne les processus pédogénétiques, et l'on constate une convergence très nette des quantités d'acide maintenu à l'état hydrosoluble dans les différents horizons.

Dans le sol brun lessivé, caractérisé par un humus biologiquement très actif et un taux de saturation élevé, on observe une insolubilisation immédiate, une incorporation rapide par les composés de type humique, et une minéralisation importante des acides citrique et oxalique dès l'horizon A₁ ; ces processus interdisent toute migration vers l'horizon B. Notons d'autre part l'importance considérable de l'immobilisation physico-chimique de l'acide oxalique sous forme de sel de calcium.

Dans le podzol humo-ferrugineux, caractérisé par un humus biologiquement peu actif et un taux de saturation plus faible, on constate que les processus de rétention physico-chimique des deux acides sont faibles au niveau de l'horizon A₁, permettant leur entraînement par lessivage. En B_h, contrairement à l'horizon éluvial, ces anions, fortement fixés, disparaissent rapidement par minéralisation et incorporation aux substances humiques. Ces deux phénomènes ont toutefois des valeurs relatives différentes : dans le cas de l'acide citrique, les processus d'incorporation biochimique sont aussi intenses que les processus de minéralisation ; par contre, dans le

cas de l'acide oxalique, la minéralisation l'emporte de beaucoup sur l'incorporation.

L'ensemble de ces résultats apporte une preuve supplémentaire du rôle joué par les micro-organismes dans la différence d'évolution des sols lessivés et podzoliques. Ils précisent d'autre part certains mécanismes des transformations subies par les acides citrique et oxalique dans ces profils. A noter que si leur action paraît identique en ce qui concerne la migration des cations, l'acide citrique joue un rôle nettement plus intense dans les phénomènes de synthèse concernant l'élaboration des composés humiques.

RÉSUMÉ

En utilisant le ^{14}C et les méthodes respirométriques, nous avons suivi l'évolution de l'acide

oxalique dans un sol brun lessivé et dans un podzol et comparé cette évolution à celle de l'acide citrique.

Dans le sol brun lessivé, les acides provenant des extraits de litière ne peuvent migrer jusqu'aux horizons B car ils subissent immédiatement une fixation et une biodégradation dès l'horizon A_1 .

A l'opposé, dans le podzol humo-ferrugineux, ces acides peuvent migrer à travers les horizons éluviaux où ils ne sont que très faiblement fixés et transformés ; toute percolation, même de faible durée, pourra les soustraire à l'action des micro-organismes et les entraîner vers les horizons d'accumulation. En B_{11} , les anions, fortement fixés, disparaissent rapidement par minéralisation et incorporation aux substances humiques.

A noter que si l'action de ces deux acides paraît identique en ce qui concerne la migration des cations, l'acide citrique joue un rôle nettement plus intense dans les phénomènes de synthèse concernant l'élaboration des composés humiques.

BIBLIOGRAPHIE

- BRUCKERT (S.) - 1966. — Répartition des acides hydrosolubles dans quelques profils de sols forestiers — C.R. Acad. Sci. Paris, **263**, 1572-1575.
- BRUCKERT (S.), JACQUIN (F.) - 1966. — Relation entre l'évolution des acides hydrosolubles de deux litières forestières et les processus pédogénétiques. Bull. E.N.S.A.N., **8** (2), 95-112.
- DROBNICK (J.) - 1961. — Primary oxydation of some organic compounds in remoisted air-dried soil. — Can. J. Microbiol., **7**, 769.
- GUCKERT (A.), ROGER (P.), JACQUIN (F.) - 1969. — Contribution à l'utilisation des techniques radioisotopiques pour l'étude de la matière organique du sol. Bull. E.N.S.A.N., **10** (2), 69-100.
- KORNBERG (H.L.), ELSDEN (S.R.) - 1961. — Growth on oxalate - Advances in Enzymology, **203**, 446-453.
- ROGER (P.), BRUCKERT (S.), JACQUIN (F.) - 1969. — Evolution de l'acide citrique dans un sol brun lessivé et dans un podzol humo-ferrugineux. — Sc. du sol (sous presse).

ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DE L'ACIDE OXALIQUE
DANS LES SOLS
ET COMPARAISON AVEC LA DYNAMIQUE
DE L'ACIDE CITRIQUE

par

P. ROGER, S. BRUCKERT et F. JACQUIN

Centre de Pédologie C.N.R.S. et E.N.S.A., Nancy

imprimerie gilbert - champenoux

29 DEC. 1969

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 3961, 1004