

- LES CHELATES -

LEUR INTERET POUR L'ETUDE DE LA FERTILITE DES SOLS

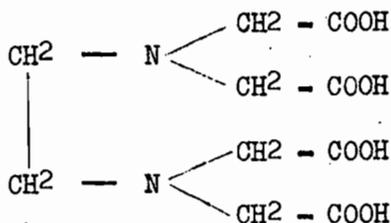
S. BOUYER

Les chélates sont des anions organiques capables de donner avec les métaux divalents et trivalents des complexes très solubles et très stables; il en résulte que ces métaux peuvent rester en solution dans un milieu où généralement ils précipitent : par exemple le fer ne s'insolubilise plus sous forme de phosphate ou d'hydroxyde lorsqu'il est chélaté; il en est de même pour le calcium, qui ne précipite plus par l'ion oxalique, même si l'on n'est pas en milieu acide fort. Les métaux ainsi complexés, ne peuvent plus être décelés et dosés par leurs réactifs spécifiques, on dit qu'ils sont sequestrés. Le complexe formé est extrêmement peu dissocié; si l'on écrit la réaction de chélation : chélate + M \rightleftharpoons M - chélate, la constante d'équilibre $K = \frac{[M\text{-chélate}]}{[M][\text{chélate}]}$ est très élevée, si bien qu'on a pris l'habitude de l'exprimer par son logarithme; c'est ainsi que dans le cas du chélate EDTA, dont nous parlons plus loin, log K prend les valeurs suivantes : 27 pour Fe - 18,3 pour Cu - 16,1 pour Zn - 10,6 pour Ca; il est évident que plus log K est grand, plus le chélate est stable; cet équilibre est d'ailleurs influencé par différents facteurs en particulier le pH et la température; par exemple Fe - EDTA qui est le plus stable en milieu acide, l'est sensiblement moins en milieu basique; nous verrons ultérieurement une application importante de ce fait.

Les chélates qui ont été étudiés au cours de ces dernières années sont le plus souvent des acides polyaminocarboxyliques; on a pris l'habitude de les désigner par l'abréviation de leur nom anglais, ce qui est beaucoup plus commode; les plus importants sont :

- E.D.T.A. : acide éthylène diamino-tétracétique - (en Anglais : ethylenediaminetetraacetic acid). C'est de beaucoup le plus connu et ses applications pratiques sont déjà nombreuses : c'est ainsi que Fe - E.D.T.A., qui est utilisé dans le traitement des chloroses, est déjà vendu dans le commerce sous les noms les plus variés : Versène - Sequestrème - Ferrosène - Tébrine etc..; les complexons que Schwarzenbach a introduits en 1945 en chimie analytique sont de l'E.D.T.A. pour le complexon II et Na₂ - E.D.T.A. pour le complexon III.

Sa formule développée est la suivante :



- H.E.E.D.T.A. : acide hydroxy-éthyl-éthylène diaminotriacétique.

- D.T.P.A. : acide diéthylène triamino-pentacétique.

- C.D.T.A. : acide cyclohexane 1 - 2 diamino-tétracétique.

- A.P.C.A. ou Chel. HFe 138 : acide aromatique polyaminocarboxylique, de composition non révélée.

Nous allons maintenant envisager deux cas particuliers dans lesquels l'emploi des chélates présente un grand intérêt agronomique : l'étude de l'acide phosphorique du sol (problème de fertilité), le traitement des chloroses dues à une carence ferrique (problème de fertilisation).

1° - Etude de l'acide phosphorique du sol :

Le problème de l'emploi des chélates dans ce domaine est le suivant : est-il possible d'éviter l'insolubilisation de P_2O_5 dans le sol et même d'obtenir sa libération à partir de ses combinaisons insolubles, en se basant sur l'affinité de ces agents d'insolubilisation (Fe - Al - Ca) pour les chélates ?

De nombreuses expériences permettent de répondre affirmativement; en voici quelques unes :

- en ajoutant de l'acide oxalique, au superphosphate, on a pu augmenter l'absorption de P_2O_5 par le blé; l'anion oxalique jouerait ici le rôle de chélate au même titre que les autres anions organiques; Demolon et Bastisse ont bien mis en évidence ce phénomène de solubilisation de PO_4^{---} par d'autres anions;

- de même l'adjonction de matières organiques aux engrais phosphatés augmente l'assimilation de P_2O_5 ; certains anions (oxalique, citrique, lactique, tartrique etc..) prendraient naissance au cours de la décomposition des matières organiques dans le sol et agiraient comme agents de chélation;

- si l'on fait agir E.D.T.A. sur des phosphates naturels (de chaux, de fer, d'alumine), on constate une libération progressive de P_2O_5 , plus rapide dans le cas du phosphate de chaux que dans le cas des deux autres phosphates;

- si l'on agite un sol en présence d'une solution de E.D.T.A., on observe une corrélation nette entre les teneurs en Fe et Al d'une part, et les teneurs en P_2O_5 , d'autre part dans le liquide d'extraction; en agitant assez longtemps, on est ainsi arrivé à extraire 80 p.100 du P_2O_5 total du sol;

- on a pu, dans certains cas, mettre en évidence une bonne corrélation entre le pourcentage du rendement par rapport au rendement maximum et les teneurs en P_2O_5 dans un extrait de Na_2 - E.D.T.A.; c'est ainsi que pour des sols de pH compris entre 6,2 et 6,9, aux Etats-Unis, le coefficient de corrélation atteint 0,82; dans le cas des sols forestiers, on a trouvé une relation linéaire entre le développement des arbres et la teneur en P_2O_5 jusqu'à une quantité de 150 kg de P_2O_5 /ha (37 à 40 ppm environ).

Quelle peut être la portée pratique de ces résultats expérimentaux ? Tout d'abord ils donnent un regain d'intérêt au constituant organique du sol qui semble jouer un rôle fondamental dans le bilan phosphorique, rôle qui avait peut être déjà été entrevu par Grandeau, dès 1872 et que de nombreux auteurs (Chaminade en particulier) ont tenté d'élucider depuis; il est certain que, à défaut de chélates artificiels suffisamment économiques pour l'instant, on aurait intérêt à utiliser au mieux les chélates naturels contenus dans ce constituant organique du sol. Ensuite il est possible que l'extraction de P_2O_5 du sol à l'aide de solutions de chélates se révèle comme l'une des meilleures méthodes de détermination du phosphore assimilable, puisqu'elle fait passer en solution une fraction de cet élément qui peut être réellement solubilisée dans le milieu naturel par les anions organiques d'origine végétale; la méthode n'est d'ailleurs pas entièrement nouvelle, puisque les extractions citrique, lactique, oxalique et même fluorhydrique (Bray) déjà utilisées, sont basées sur des phénomènes de formation de complexes.

2° - Traitement de la chlorose des plantes cultivées due à une carence ferrique :

Cette technique qui relève à la fois de la fertilisation des sols, de la physiologie végétale et de la phytopathologie, ne constitue qu'une application particulière du problème général suivant : un élément nutritif M étant solubilisé sous la forme M - chélate, cet élément est-il réellement assimilable par la plante ? C'est en somme le problème de la nutrition minérale et de l'absorption racinaire qui est posé dans le cas particulier des chélates.

Nous avons vu en effet qu'un complexe M - chélate est en général très stable et

.../...

que sa dissociation en ions est négligeable; or, comme le signale le Professeur Lavollay, "la parfaite assimilation de ce complexe est difficile à concilier avec la conception de l'absorption des éléments à l'état ionisé". On a supposé que, au contact des racines, il pouvait y avoir échange du métal (Fe de Fe-EDTA par exemple) entre le chélate et un récepteur spécifique présent à la surface des cellules; mais il faudrait que ce récepteur ait une affinité extrêmement grande pour le métal pour pouvoir l'enlever au chélate; d'autre part la technique des traceurs a permis à Wallace de montrer qu'il y a séparation du cation et de son anion complexant seulement dans la plante, après l'absorption radiculaire.

De nombreux essais ont montré que le complexe - Fe - E.D.T.A. par exemple est parfaitement absorbé et transporté dans la plante et que cette technique constitue un moyen très élégant de guérir les plantes chlorotiques; les conclusions de ces essais sont les suivants :

- nature du chélate :

en sol acide Fe - E.D.T.A. est très efficace et il suffit de 10 à 20 g par arbre pour faire disparaître la chlorose; mais en sol calcaire basique, le complexe est beaucoup moins stable et il en faut des quantités beaucoup plus fortes (100 à 300 g.) pour obtenir un bon résultat; on suppose que dans ce cas il y a soit hydrolyse de Fe - E.D.T.A. et insolubilisation d'hydroxyde ferrique, soit adsorption de la molécule entière du complexe par l'argile du sol.

Or on a constaté récemment que deux autres chélates, C.D.T.A. et surtout A.P.C.A. sont beaucoup plus intéressants que E.D.T.A. dans le cas des sols calcaires; Fe - A.P.C.A. est très stable, il n'est pas fixé par l'argile du sol et il guérit parfaitement la maladie.

- phytotoxicité :

A.P.C.A. est ici encore très intéressant, car il est beaucoup moins toxique pour les plantes que les autres chélates; certaines plantes peuvent en absorber de grandes quantités Fe - E.D.T.A. est déjà toxique pour l'Avocatier à 0,175 p. 100 de poids sec des feuilles et pour le Haricot à 0,14 p. 100.

Le taux d'application peut évidemment être accru avec la hauteur de l'arbre et il peut atteindre 1 à 2 kg pour les très grands arbres.

L'application sur le sol est préférable car la vaporisation sur les feuilles peut leur être nocive; pour une dose de 1 g. par litre de Fe - E.D.T.A. on commence à noter des dégâts et à partir de 2,2 à 4,4 g. par litre, il y a brûlure ou même chute des feuilles.

- nature des plantes traitées :

En Californie et en Floride on a obtenu de très bons résultats sur les Agrumes chlorotiques en sol acide; Stewart et Léonard ont obtenu des guérisons rapides par une simple application de 10 à 50 g de Fe - E.D.T.A. par arbre, alors qu'un apport de 2,500 g. de fer sous forme de sulfate n'avait aucun effet.

Le Poirier, L'Avocation, le Bananier ont pu être traités également avec succès.

Murrau en 1953 a traité des Cacaoyers chlorotiques par le Ferrosène à la dose de 1 à 5 g. par jeune plant et 60 à 240 g par arbre adulte.

Des cultures potagères et florales enfin (Pomme de terre - Tomates - Rosiers - Chrysanthèmes) ont pu être guéries par l'emploi de sequestrène en solution à 1 p. 100.

- correction d'autres carences :

enfin nous signalerons que l'on a pu traiter par le même procédé des chloroses ayant une autre origine (par exemple chlorose due à un excès de cuivre dans le sol à la suite de traitements répétés avec des bouillies cupriques) ou des cas pathologiques dus à

la carence d'oligo-éléments autres que le fer (Zn - M, etc..)

- En conclusion, s'il est encore difficile d'avoir une vue synthétique très nette sur ce nouveau domaine de la chimie agricole constitué par les chélates, du fait que leur découverte et l'étude de leurs propriétés sont relativement récentes, on peut dire cependant que les premiers résultats de cette étude sont très prometteurs; il n'est pas impossible que leur portée soit beaucoup plus considérable encore qu'on ne l'a pensé jusqu'à ce jour; on sera d'ailleurs peut être amené à envisager ces phénomènes de chélation sous un angle beaucoup plus large, puisque le Professeur Dufrenoy signale que certains antibiotiques (streptomycine - terramycine) ont des effets analogues à ceux des chélates; il en serait peut être de même d'ailleurs de certaines substances de croissance.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1950 - SPRUTHERS (P.F.) and SIELING (D.H.) - Effect of organic anions on phosphate precipitation by iron and aluminium as influenced by pH.
Soil Sc., 69, 205-213.
- 1950 - HECK (W.W.) and BAILEY (L.F.) - Chelation of trace metals in nutrient solutions.
Plant Physiol. 25, 573.
- 1951 - JACOBSON (L.) - Maintenance of iron supply in nutrient solutions by a single addition of ferric potassium E.D.T.A.
Plant Physiol. 26, 411-413.
- 1952 - MARTELL (A.E.) and CALVIN (M.) - Chemistry of the metal chelate compounds.
Prentice Hall Inc. New-York, 1952.
- 1952 - DEMOLON (A.), BOISCHOT (P.) et LAJON (J.) - Sur les facteurs déterminant le pouvoir de fixation des sols pour l'ion PO_4H_2 .
Bull. Doc. Ass. Intern. Fabr. Super., 1952, 12, 1-6
- 1952 - DALTON (J.D.), RUSSELL (G.C.) and SIELING (D.H.) - Effect of organic matter on phosphate availability.
Soil Sc. 73, 173-181.
- 1952 - STEWART (I.) and LEONARD (C.D.) - Chelates as sources of iron for plants growing in the field.
Science, 116, 564-566.
- 1953 - CHABERCK (S.) and BERSWORTH (F.C.) - New chelating agents for trivalent iron
Science, 118, 280.
- 1953 - WALLACE (A.) et al. - Chelating agents as a means of supplying micronutrients to woody plants in alkaline and calcareous soils.
Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 62, 110-118.
- 1953 - WALLACE (A.) and NORTH (C.P.) - Lime induced chlorosis.
Calif. Agric., 7, 8-10.
- 1954 - DUFRENOY (J.) - Les agents de chélation et leurs usages agricoles.
J. Agric. Trop. Bot. Appl., I, n° 10-11-12, Oct.-Déc. 1954, 482-484.
- 1954 - PELLISSIER (J.A.) - A study of the formation and solubility of Soil Phosphorus.
Thèse inédite - Department of Agronomy, University of Massachusetts - 1954.
- 1954 - JACOBSON (L.), et ORDIN (L.) - Organic metabolism and ion absorption in roots.
Plant Physiol. 29, 70-75.

.../...

- 1954 - WEINSTEIN (L.H.), ROBBINS (W.R.) and PERKINS (H.F.) - Chelating agents and Plant nutrition.
Science, 120, 41-43.
- 1954 - PERKINS (H.F.) and PURVIS (E.R.) - Soil and Plant studies with chelates of E.D.T.A.
Soil Sc., 78, 325-330.
- 1955 - STEWART (J.) and LEONARD (P.) - Use of isotopes for determining the availability of the chelated metals to growing plants.
Intern. Conf. on peaceful uses of Atomic Energy - Geneva 1955 - A/Conf/8/B/109.
- 1955 - VIRO (P.J.) - Use of E.D.T.A. in soil analysis -
I - Experimental : Soil Sc., 79, 6, Juin 1955, 459-465.
II - Determination of soil Fertility : Soil Sc., 80, 1, Juillet 1955, 69-74.
- 1955 - WALLACE (A.), MUELLER (R.T.), LUNT (O.R.), ASHCROFT (R.T.) and SHANNON (L.M.) - Comparisons of five chelating agents in soils, in nutrient solutions and in plant responses.
Soil Sc., 80, Août 1955, 2, 101.
- 1955 - HOLMES (R.S.), and BROWN (J.C.) - Chelates as correctives for chlorosis.
Soil Sc., 80, 3, 167-179.
- 1955 - BOULD (C.) - Chelated iron compounds for the correction of lime induced chlorosis in fruit.
Nature, 175, 90-91.
- 1956 - MONJARDINO (R.) - Quelques remarques relatives à l'influence de la "chélation" sur l'efficacité de la fertilisation phosphatée.
Bull. Doc. Ass. Intern. Fabr. Super., Mai 1956, 19, 67-72.
- 1956 - SZLADITS - The Agricultural use of chelates.
Soils and Fertilizers, XIX, 1, 1-4, Févr. 1956.
- 1956 - HEATH (O.V.S.) and CLARK (J.E.) - Chelating agents as Plant growth substances.
Nature, 177, 4520, 1118-1121.
- 1956 - LUNT (O.R.), HEMAIDAN (N.) and WALLACE (A.) - Reactions of some Polyamine Polyacétate Iron Chelates in Various soils.
Soil Sc. Soc. Am. Proc., 20, 2, 172-175.
- 1956 - BROWN (J.C.) - Iron chlorosis.
Annual Rev. Plant Physiol., 7, 171.

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE OUTRE-MER

47, Blvd des Invalides
PARIS VII^e

Année 1957

Tome VII - Fascicule 1

Analyses de livres, brochures et articles
à l'intention des pédologues
travaillant dans les territoires tropicaux
de l'Union Française

O. R. S. T. O. M.
Collection de Référence
n°

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire
N° : 29354 - 29356
Cote : .. A