

Étalons végétaux pour l'analyse foliaire

M. PINTA

ORSTOM, Laboratoire de Spectrographie, 70-74 route d'Aulnay, F 93140 Bondy

et

LE COMITÉ INTER-INSTITUTS D'ÉTUDE DES TECHNIQUES ANALYTIQUES DE DIAGNOSTIC FOLIAIRE (C. I. I.) (*)

Le Comité Inter-Instituts a préparé treize échantillons de poudres de feuilles séchées, de nature et d'origine variées (30 à 50 kg chacun) qui ont été soigneusement homogénéisés et stockés, puis répartis en lots de 50 g, dans le but de servir d'étalons analytiques pour la détermination des éléments minéraux. Les plantes (artichaut, codia discolor, cotonnier, eucalyptus, hévéa, maïs, olivier, oranger, palmier, pêcher, pommier golden, pommier cox's orange, vigne), ont été analysées par les laboratoires du Comité, soit par les métho-

taux ». Plus simplement, il a rassemblé quelques échantillons de plantes qui ont été ensuite analysées

(*) Le Comité Inter-Instituts est un groupe de laboratoires appartenant aux organismes suivants :

— École Nationale Supérieure Agronomique (laboratoire Biochimie et Physiologie Végétale) (ENSAM), Montpellier.

— Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (Laboratoires de Spectrographie et Laboratoire de Diagnostic Foliaire) (ORSTOM, Bondy).

par les laboratoires ; l'analyse a porté sur les éléments principaux : azote, phosphore, potassium, calcium, magnésium, fer, manganèse, zinc, cuivre, ainsi que les quelques autres oligo-éléments. Nous nous proposons de présenter les premiers résultats interlaboratoires obtenus, soit par l'application de méthodes de référence [3] pour les éléments ci-dessus, soit par

Entre les sommes des carrés, on a la relation :
 $S_t = S_i + S_{\text{intra}}$.

On calcule les variances s_{intra}^2 et S_i^2 .

Pour une plante donnée, le lot d'échantillon est homogène si le rapport

$$F = \frac{s_i^2}{s_{\text{intra}}^2}$$

rapports analytiques interlaboratoires [9]; nous donnons ainsi, pour chaque analyse élémentaire :

- le nombre de laboratoires ayant effectué l'analyse : N;
- le caractère de la distribution : D en précisant si cette distribution est très normale (++) , normale (+) ou si elle a peu de chance d'être normale (-);
- la moyenne arithmétique \bar{x} ;
- la médiane : M;

- la variance : s^2 ;
- l'écart-type : s ;
- le coefficient de variation des résultats C. V. % $\left(\frac{s \times 100}{\bar{x}}\right)$;
- l'intervalle de sélection : $\bar{x} - s$ et $\bar{x} + s$;
- la valeur recommandée : \bar{x}_1 , moyenne des valeurs comprises dans l'intervalle de sélection;
- la médiane M_1 : valeurs comprises entre $\bar{x} - s$ et $\bar{x} + s$.

TABLEAU I. — *Artichaut (Italie)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N	18	19	20	18	20	17	12	17	11
D	++	++	++	++	++	+	++	++	++
\bar{x}	1,970	0,154	0,989	2,974	0,400	323,2765	7,608	111,032	16,200
M	1,970	0,152	0,950	2,960	0,400	326,000	7,650	111,000	15,200
s^2	0,018	0,0001	0,013	0,022	0,0005	892,874	1,7445	65,649	10,590
s	1,1355	0,0094	0,114	0,147	0,0225	29,881	1,321	8,102	3,254
C. V. %	6,8	6,0	11,4	4,9	5,6	9,2	17,3	7,2	20,0
$\bar{x} - s$	1,834	0,145	0,875	2,827	0,378	293,3955	6,2875	102,930	12,946
$\bar{x} + s$	2,105	0,164	1,103	3,1215	0,423	353,1575	8,929	119,135	19,454
\bar{x}_1	1,95	0,152	0,95	2,98	0,40	322	7,56	113	15
M_1	1,97	0,15	0,94	2,98	0,40	326	7,65	113	15

TABLEAU II. — *Codia discolor (Nouvelle-Calédonie)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N.	17	17	19	19	19	16	12	18	11
D	+	++	++	++	++	++	++	++	+
\bar{x}	0,701	0,025	0,3665	0,831	0,285	88,231	4,850	654,683	11,482
M	0,690	0,025	0,363	0,830	0,281	86,750	4,750	650,000	11,500
s^2	0,005	0,000	0,001	0,001	0,0002	52,200	1,206	627,511	2,048
s	0,072	0,004	0,033	0,037	0,0125	7,225	1,098	25,050	1,431
C. V. %	10,2	16,2	8,9	4,4	4,3	8,1	22,6	3,8	12,4

TABLEAU IV. — *Eucalyptus* (Espagne)

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N.	18	19	20	18	20	17	12	17	11
D.	++	++	++	++	++	++	++	+	+
\bar{x} .	1,345	0,085	0,694	1,571	0,207	102,691	8,083	569,912	12,809
M	1,325	0,085	0,680	1,583	0,207	102,000	8,350	576,000	12,500
s^2 .	0,009	0,0001	0,004	0,013	0,0003	67,778	1,611	1 013,882	6,069

TABLEAU VII. — *Olivier (Espagne)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N.	17	19	23	22	22	19	12	19	11
D.	++	++	++	++	++	++	++	++	++
\bar{x} .	1,358	0,084	0,511	2,605	0,131	171,158	36,017	49,053	15,782
M.	1,350	0,084	0,500	2,610	0,130	165,000	36,400	49,000	15,600
s^2 .	0,008	0,000	0,005	0,018	0,000	379,918	6,172	17,719	1,538
s .	0,089	0,005	0,067	0,135	0,007	19,4915	2,484	4,209	1,240
C. V. %.	6,5	5,5	13,6	5,1	5,1	11,3	6,8	8,5	7,8
$\bar{x} - s$.	1,269	0,0795	0,441	2,47	0,1245	151,666	33,532	44,843	14,542
$\bar{x} + s$.	1,448	0,089	0,581	2,74	0,138	190,649	38,501	53,262	17,022
\bar{x}_1 .	1,359	0,083	0,506	2,59	0,13	169	37	48	15
M_1 .	1,350	0,083	0,500	2,60	0,13	165	37	48	15

TABLEAU VIII. — *Oranger (Espagne)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N.	18	19	20	18	20	17	17	17	16
D.	++	+	-	++	++	++	++	++	++
\bar{x} .	2,380	0,154	1,539	4,886	0,318	465,135	8,500	75,147	68,469
M.	2,365	0,152	1,500	4,890	0,320	475,000	8,500	74,000	69,500
s^2 .	0,015	0,0001	0,0175	0,030	0,0005	1 030,811	1,4375	27,180	43,716
s .	0,121	0,0119	0,1323	0,173	0,0225	32,106	1,199	5,2135	6,612
C. V. %.	5,0	7,7	8,5	3,5	7,0	6,9	14,1	6,9	9,6
$\bar{x} - s$.	2,259	0,142	1,406	4,713	0,296	433,029	7,301	69,934	61,857
$\bar{x} + s$.	2,500	0,166	1,671	5,060	0,341	497,2415	9,699	80,3605	75,0805
\bar{x}_1 .	2,37	0,15	1,51	4,91	0,32	472	8,5	75	70
M_1 .	2,36	0,15	1,50	4,90	0,32	477	8,7	74	70

TABLEAU IX. — *Palmier (Afrique)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N.	17	17	19	19	19	16	17	18	16
D.	++	++	++	++	++	+	++	++	++
\bar{x} .	2,671	0,166	0,877	0,800	0,296	199,694	8,765	630,144	23,031
M.	2,632	0,166	0,890	0,802	0,296	198,000	9,000	633,500	23,000
s^2 .	0,012	0,000	0,004	0,001	0,0002	152,274	2,941	771,434	9,816
s .	0,108	0,006	0,062	0,034	0,0132	12,340	1,715	27,775	3,133
C. V. %.	4,1	3,7	7,1	4,2	4,5	6,2	19,6	4,4	13,6
$\bar{x} - s$.	2,563	0,160	0,815	0,766	0,283	187,354	7,050	602,370	19,898
$\bar{x} + s$.	2,779	0,172	0,940	0,834	0,309	212,034	10,480	657,919	26,164
\bar{x}_1 .	2,65	0,165	0,885	0,80	0,295	197	8,9	631	23
M_1 .	2,63	0,165	0,890	0,80	0,295	197	9,0	635	23

on associe à ces différences les coefficients a_i lus sur une table en fonction de n . On calcule :

$$b = \sum_1^k a_i d_i ;$$

3) La quantité W est définie par $W = \frac{b^2}{s^2}$:

Une table donne, en fonction de n , la valeur W correspondant à des seuils de 5 % et 1 %. Si la valeur trouvée pour W est supérieure à la valeur lue dans la table pour le « seuil 5 % » l'hypothèse de normalité est acceptable; si elle est comprise entre les valeurs correspondant aux seuils 5 % et 1 %, l'hypothèse de normalité peut encore être acceptée.

TABLEAU X. — *Pêcher (France)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N	15	18	19	19	20	18	17	8	16
D	—	+	++	++	++	++	++	++	++
\bar{x}	4,215	0,286	2,182	2,162	0,4725	299,222	15,294	82,875	27,719
M	4,280	0,2895	2,180	2,160	0,475	298,000	15,500	81,500	27,000
s^2	0,056	0,0002	0,016	0,012	0,0006	1 219,006	4,721	27,554	20,666
s	0,237	0,015	0,1255	0,109	0,024	34,914	2,173	5,249	4,546
C. V. %	5,6	5,2	5,8	5,1	5,1	11,7	14,2	6,3	16,4
$\bar{x} - s$	3,978	0,271	2,057	2,052	0,4485	264,308	13,121	77,626	23,173
$\bar{x} + s$	4,453	0,301	2,308	2,271	0,4965	334,1365	17,467	88,124	32,265
\bar{x}_1	4,21	292	2,185	2,15	0,475	302	15	81	28
M_1	4,28	292	2,180	2,16	0,475	300	15,5	80	27

TABLEAU XI. — *Pommier golden (Belgique)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N	15	18	19	19	20	18	17	19	16
D	++	++	++	++	++	++	++	++	++
\bar{x}	2,251	0,164	1,441	1,279	0,286	310,833	8,412	46,737	30,250
M	2,230	0,162	1,440	1,270	0,2825	306,500	9,000	47,000	29,000
s^2	0,015	0,000	0,0055	0,006	0,0003	1 160,735	2,195	22,9825	18,467
s	0,123	0,007	0,0745	0,079	0,017	34,070	1,4815	4,794	4,297
C. V. %	5,5	4,1	5,2	6,2	5,9	11,0	17,6	10,3	14,2
$\bar{x} - s$	2,129	0,157	1,367	1,200	0,269	276,764	6,930	41,943	25,953
$\bar{x} + s$	2,374	0,170	1,5155	1,358	0,303	344,903	9,893	51,531	34,547
\bar{x}_1	2,21	0,16	1,45	1,27	0,29	308	8,2	47	29
M_1	2,23	0,16	1,455	1,26	0,28	306	8,0	47	28,5

TABLEAU XII. — *Pommier cox' orange (France)*

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N	17	17	19	19	19	16	17	18	16
D	++	++	++	+	++	—	++	++	+
\bar{x}	2,047	0,177	1,037	2,137	0,295	1 154,687	177,000	136,200	76,875
M	2,060	0,176	1,040	2,150	0,296	1 135,000	172,000	135,000	78,500
s^2	0,0065	0,000	0,008	0,006	0,0002	1 6040,10	956,875	35,308	60,383
s	0,081	0,007	0,088	0,078	0,016	126,6495	30,933	5,942	7,771
C. V. %	3,9	3,7	8,5	3,7	5,3	11,0	17,5	4,4	10,1
$\bar{x} + s$	2,04	0,170	0,949	2,058	0,280	1 028,038	146,067	130,258	69,104
$\bar{x} - s$	2,03	0,183	1,1245	2,215	0,311	1 281,337	207,933	142,142	84,646
\bar{x}_1		0,177	1,04	2,14	0,29	1 120	173	136	79
M_1		0,176	1,045	2,16	0,295	1 125	172	135	79

Dans le *tableau XIV* figurent quelques résultats complémentaires : sodium, chlore, soufre, bore; il s'agit de valeurs obtenues par des méthodes diverses, non encore sélectionnées. Nous donnons ces chiffres sous toutes réserves; on les considérera comme des données d'orientation. Le C. I. I. compte publier, pour ces éléments, des méthodes de références accompagnées de valeurs plus précises, donc aussi plus exactes.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'écart entre la moyenne \bar{x} et la médiane M résulte d'un défaut de normalité de la distribution, du fait notamment de la dissymétrie des valeurs aberrantes; ceci nous amène à proposer un intervalle de sélection ($\bar{x} - s$, $\bar{x} + s$) à partir duquel une nouvelle moyenne (\bar{x}_1) ainsi qu'une nouvelle médiane (M_1) sont cal-

TABLEAU XIII. — Vigne (France)

	N %	P %	K %	Ca %	Mg %	Fe ppm	Cu ppm	Mn ppm	Zn ppm
N	17	19	23	22	22	19	17	19	16
D	++	++	++	++	++	—	++	++	++
\bar{x}	2,808	0,206	1,2265	2,583	0,280	271,895	885,706	193,763	74,3125
M	2,770	0,207	1,230	2,550	0,280	268,000	871,000	196,000	76,000
s^2	0,010	0,0001	0,005	0,020	0,0003	1 084,099	8 618,846	93,788	55,829
s	0,097	0,010	0,073	0,142	0,017	32,926	92,838	9,684	7,472
C. V. %	3,5	4,6	5,9	5,5	6,2	12,1	10,5	5,0	10,1
$\bar{x} - s$	2,709	0,197	1,154	2,441	0,263	238,969	792,868	184,079	66,841
$\bar{x} + s$	2,906	0,216	1,299	2,725	0,298	304,820	978,544	203,448	81,784
\bar{x}_1	2,80	0,207	1,23	2,55	0,28	265	880	196	75,5
M_1	2,72	0,208	1,23	2,54	0,28	267	871	196	76

TABLEAU XIV. — Résultats complémentaires : sodium, chlore, soufre, bore

	Na %	Cl %	S %	B ppm
Artichaut	3,09		0,975	60
Codia	0,140		0,17	25
Cotonnier	0,050	0,53	0,62	25
Eucalyptus	0,170		0,120	35
Hévéa	0,010	0,027	0,31	58
Mais	0,170		0,214	23
Olivier	0,008	0,032	0,197	18
Oranger	0,038		0,266	39,5
Palmier	0,017		0,199	15
Pêcher	0,026	0,08	0,239	38
Pommier golden	0,016	0,09	0,183	29
Pommier Cox's	0,057		0,36	33
Vigne	0,026	0,076	0,386	48

culées. D'une façon générale, on peut admettre, l'écart entre \bar{x}_1 et M_1 étant faible ainsi que l'écart entre \bar{x} et M, que la valeur \bar{x}_1 a toute chance de se rapprocher de la valeur juste, ceci d'autant plus que \bar{x}_1 est proche de M_1 ; en d'autres termes, les valeurs données pour \bar{x}_1

La reproductibilité

L'azote varie selon les plantes analysées d'une façon générale de 0,7 à 4,2 %; les coefficients de variation sont entre 2 et 7 %. Des coefficients supérieurs n'ont été observés que pour des plantes dont l'azote est inférieur à 1 %.

La teneur en phosphore dans les échantillons (0,02-0,4 %) ne paraît pas influencer la valeur du coefficient de variation à l'exception des très faibles teneurs ($P \leq 0,02$ %). La dispersion des résultats (C. V.) est pratiquement toujours inférieure à 10 %.

Le dosage du potassium (0,4-2 %) présente des variations analytiques entre 4 et 11 % avec une exception : C. V. = 13,6 % sur olivier, plante pauvre en potassium (0,5 %).

Les résultats de calcium et magnésium sont relativement bien groupés (C. V. entre 3,5 et 8 % pour Ca et entre 3 et 8 % pour Mg). La dispersion ne semble pas s'accroître aux faibles teneurs en éléments. Notons que les valeurs extrêmes sont Ca : 0,8-4,9; Mg : 0,13-0,5 %.

En ce qui concerne les oligo-éléments, on remarque un bon groupement de tous les résultats pour Fe et Mn; pour Fe le coefficient de variation est toujours compris entre 5 et 12 % pour des teneurs de 30 à 500 ppm et pour Mn, entre 4 et 10 % pour des teneurs

un domaine de dosages tout à fait compatible en absorption atomique. Le défaut de reproductibilité du dosage du zinc a été maintes fois constaté sans que l'on en trouve le remède.

La justesse

Les méthodes de références proposées par le Comité Inter-Instituts sont-elles « justes », autrement dit conduisent-elles à des résultats « justes », et avec quelle certitude? Pour répondre à ces questions, nous avons soumis certains des échantillons à des analyses interlaboratoires dans le cadre d'une chaîne d'analyse foliaire organisée par l'un de nous (J.-C. Van Schouwenburg [7]). Les résultats de cette chaîne ont porté sur une vingtaine de laboratoires pour N, P, K, Ca, Mg et sur 5 à 10 laboratoires pour Fe, Mn, Cu, Zn. A la différence du Comité Inter-Instituts, ces laboratoires pratiquent toutes les méthodes possibles et valables. Une comparaison des résultats peut apporter des renseignements, notamment sur la justesse des méthodes.

Nous donnons, à titre d'exemple, *tableau XV*,

TABLEAU XV. — *Justesse des résultats. Résultats comparatifs entre méthodes des références du Comité Inter-Instituts et autres méthodes.*

	Pêcher		Pommier golden delicious	
	Méthodes Comité Inter-Instituts	Chaîne Wageningen	Méthodes Comité Inter-Instituts	Chaîne Wageningen
N % . . .	4,21	4,39	2,25	2,33
P % . . .	0,285	0,293	0,163	0,164
K % . . .	2,182	2,219	1,44	1,453
Ca % . . .	2,161	2,186	1,28	1,29
Mg % . . .	0,472	0,49	0,286	0,295
Fe ppm. . .	299	256	311	248
Mn ppm . .	82,6	74,8	46,7	41,1
Cu ppm. . .	16,03	14,6	9,4	7,67
Zn ppm. . .	28,9	27,0	30,7	28,7

une comparaison des moyennes des résultats obtenus sur nos étalons « pêcher » et « pommier golden » par l'ensemble des laboratoires du Comité Inter-Instituts et par les laboratoires de la « chaîne Wageningen ». Tout en laissant le lecteur libre de ses commentaires, nous noterons seulement un excellent accord pour les éléments majeurs : N, P, K, Ca, Mg. Les différences sont plus importantes pour les oligo-éléments : les valeurs du Comité Inter-Instituts sont, par rapport à la chaîne Wageningen :

- pour le fer : supérieures de 17 à 25 %,
- pour le manganèse : supérieures de 10,5 à 13,5 %,
- pour le cuivre : supérieures de 10,5 et 22 %,
- pour le zinc : supérieures de 7 %.

Mais les écarts sont probablement un peu fort, surtout pour Fe et Mn, d'autant plus qu'ils paraissent dans une certaine mesure systématiques. Où se situe la « juste » valeur? Nous devons, pour le moment du moins, nous garder d'y répondre. Un dépouillement plus détaillé des résultats est en cours et nous aurons l'occasion d'y revenir.

CONCLUSIONS

L'élaboration d'étalons de référence n'est pas une tâche facile. Le Comité Inter-Instituts, tout en restant parfaitement conscient des difficultés et des lacunes qui subsistent dans la préparation et l'utilisation des étalons végétaux, reste persuadé des services que l'on peut attendre d'une telle série d'échantillons; ils doivent permettre une confrontation valable de tous les résultats analytiques d'où qu'ils viennent; s'il reste encore du chemin à parcourir, la collaboration établie en 1957 au sein du Comité Inter-Instituts, doit continuer à se développer. Les laboratoires du Comité Inter-Instituts restent ouverts à la discussion en mettant à la disposition de tous laboratoires intéressés, la série des échantillons qui vient d'être présentée, avec leur analyse (*).

Le Comité Inter-Instituts se propose dans un proche avenir de définir des valeurs plus précises pour les éléments sodium, chlore, soufre, bore et également pour les autres oligo-éléments.

SUMMARY

Plant standards for the analysis of leaves,

by M. PINTA (Bondy) and C. I. I.

The Inter-Institute Committee prepared thirteen samples of powdered dried leaves of diverse nature and origin (30 to 50 kg each), which were carefully homogenised and ashed, and then divided into 50 g lots for use as analytical standards in the determination of the mineral elements. The plants (artichoke, codia discolor, coton, eucalyptus, hevea, maize, olive, orange, palm, peach, golden apple, Cox's orange apple, vine) were analysed in the laboratories of the Committee using either reference methods developed by the Committee or other methods.

Chemical analytical methods were evolved for each of the plants to determine the major elements (N, P, K, Ca, Mg) as well as certain other elements (Fe, Cu, Mn, Zn, S, Cl, Na).

The results are presented with the calculated arithmetic means, the medians, distribution curve, coefficient of variation and recommended values for each element.

These samples, together with their « analytical certificate », are available for distribution to all interested laboratories.

(*) S'adresser à M. Pinta, ORSTOM 70-74, route d'Aulnay, 93140 Bondy.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Comité Inter-Instituts : Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux, azote, phosphore, potassium, sodium, calcium, magnésium. *II^e Coll. Eur. Méd. Contrôle Alim. Plantes Cult.*, Séville, sept. 1968.
- [2] Comité Inter-Instituts, 1972. — Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux. Détermination des éléments Ca, Mg, Fe, Mn, Zn et Cu par absorption atomique. *III^e Coll. Eur. Méd. Contrôle Alim. Plantes Cult.*, Budapest, sept. 1972.
- [3] PINTA (M.). — Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux. Détermination des éléments Ca, Mg, Fe, Mn, Zn et Cu par absorption atomique. *Oléagineux*, 1973, 28, 87-92.
- [4] KENWORTHY (A. L.), MILLER (E. J.), MATHIS (W. T.). — *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 1956, 67, 16-21.
- [5] BOWEN (H. J. M.). — *Analyst*, 1967, 92, 124.
- [6] INRA-AFZ. — Chaîne d'analyse de fourrage INRA, Laboratoire de Zootechnie, INRA, Jouy-en-Josas.
- [7] VAN SCHOUWENBURG. — Chaîne d'analyse organisée par l'Université Agronomique, Section de chimie agricole de Wageningen.
- [8] CEA. — Méthodes statistiques en chimie analytique, vol. VI, CETAMA, Dunod, édit., Paris, 1962.
- [9] DE LA ROCHE (H.), GOVINDARAJU (K.). — *Analisis*, 1973, 2, 59.
- [10] AFNOR-NF U 42-051.