

Caractéristiques biochimiques des acides humiques des sols tropicaux du Brésil. Distinction fondamentale entre les sols équatoriaux et les sols des régions à climat tropical contrasté

Boris VOLKOFF, Alfredo POLO et Carlos CERRI

Résumé — Les mesures de la densité optique, du degré de condensation et de la taille des molécules humiques permettent de regrouper les acides humiques des sols du Brésil en deux ensembles distincts : les acides humiques des sols de la forêt équatoriale et ceux des sols de forêt, de savane ou de steppe, sous climats à saisons contrastées. Ces mesures montrent que les acides humiques des sols de la forêt équatoriale se présentent sous forme d'édifices lâches et de grande taille qui se comportent comme un assemblage d'acides fulviques tandis que les acides humiques des autres sols sont de petite taille et sont constitués de matière condensée.

Biochemical characteristics of humic acids of Brazilian tropical soils. Fundamental distinction between equatorial soils and soils in contrasted climate regions

Abstract — By measuring optical density, degree of condensation and molecular size, we may group humic acids of Brazilian soils into two main types: humic acids of equatorial forest soils, and those of forest, savanna or steppe soils developed under climates with contrasted seasons. The humic acids of equatorial rainforest soils appear to be lowly-condensed, large-sized structures which behave like aggregates of fulvic acids, whereas humic acids from the other soils are highly-condensed, small-sized structures.

Abridged English Version — Based on the fact that optical density of humic substances in solution depends on molecular weight, aromatic/aliphatic carbon ratio [1] and degree of condensation of the aromatic rings ([2], [3]) and the fact that the ratio of optical densities at 465 and 665 nm varies with particle size [3] and the degree of condensation of aromatic rings [4], an attempt has been made to interpret the geographical variations of the E_4/E_6 humic acid ratio observed in Brazilian soils ([5], [6], [7]). For this purpose, humic acids from seven soils were collected (Table I). The degree of condensation of aromatic rings has been evaluated via elemental composition ([8], [3]) and particle size distribution by Sephadex gel filtration ([9] to [13]). The humic acids were previously treated with H_3PO_4 1 M [14], respectively with $P_2O_7Na_4$ 0.1 M and NaOH 0.1 M. The filtration on Sephadex G-100 was done in columns [12]. The results show that the E_4/E_6 ratio ranges from 6.8 to 3.6 (Table II); higher values occur in equatorial forest soils. Elemental analysis shows (Table II) that humic acids of forest soils are generally poorer in carbon and richer in hydrogen and oxygen. Graphs obtained by Sephadex gel separation show three distinct peaks corresponding to the exclusion of bigger-sized fractions with molecular weight $PM > 1,000,000$ (fractions designated by Gd); fractions of intermediate size with $100,000 < PM < 1,000$ (My) and those of smaller size with $PM < 1,000$ (Pt). The peak area related to the total elution graph gives an idea of the relative importance of each fraction (Table II). It should be noted that fractions of higher molecular weight (Gd) always account for less than 20% of the eluted carbon. The proportions of the other fractions vary greatly

Note présentée par Georges PEDRO.

from one sample to another: 76 to 22% for those of medium PM (My), 75 to 9% for those of smaller PM (Pt). The higher proportions of My occur in forest humic acid. Only one sample (No. 6) differs from the others, but it presents My size fractions very close to Pt ones. Interpretations are based on the relationships between the E_4/E_6 ratio and elemental composition. The E_4/E_6 ratio gives interesting conclusions only if combined with the H/C ratio. Figure *a* shows that the E_4/E_6 and H/C ratios are higher in forest soils than in other soil types with other vegetal cover. With respect to the molecular size, Figure *b* shows a positive correlation between E_4/E_6 and My/Pt. The average size and the E_4/E_6 ratio are also positively correlated. Taking into consideration the correction required for sample No. 6, it can be concluded (Fig. *b*) that equatorial forest soils are different from other soils and belong to a single group. This grouping of equatorial forest soils corresponds to great molecular bulk and high E_4/E_6 ratio. One can conclude that the degree of condensation is negatively correlated with the apparent volume; this holds true if one agrees that the increase in apparent volume is related to the increase in the number of aliphatic chains. The higher values of the E_4/E_6 ratio are therefore associated to humic acids with a low degree of condensation and large number of aliphatic chains, whereas lower values of the ratio apply to humic acids with a higher level of aromatic ring condensation. Investigation of tropical soils has revealed that the E_4/E_6 ratio is not directly correlated with the molecular weight of humic acids, but indicative of the density of the matter within the organic compound. A strong relationship exists between humic acid characteristics and the bioclimatical environment. Soils developed under an equatorial forest cover without a pronounced dry season are always different from other tropical soils subject to contrasted seasons. One can suggest the following overall conclusion: humic acids encountered in equatorial forest soils are present in the form of aggregated fulvic acids, whereas in other soils subject to contrasted seasons, these aggregated bodies contract and become optically denser, with shrinking and change in nature related to a polymerization process.

I. INTRODUCTION. — Les propriétés d'absorption des solutions de substances humiques sont en corrélation directe avec certaines de leurs caractéristiques biochimiques. En effet la densité optique dépend de la nature du composé humique présent; elle dépend en particulier de son poids moléculaire, du rapport du nombre d'atomes de carbone des noyaux aromatiques au nombre d'atomes de carbone des chaînes aliphatiques [1] ou encore du degré de condensation des noyaux aromatiques ([2], [3]).

Le rapport des densités optiques à 465 et 665 nm, désigné par E_4/E_6 est indépendant de la concentration. Il varie en fonction de la taille des particules [3] et du degré de condensation des noyaux aromatiques : une valeur basse du rapport indique une forte condensation; une valeur élevée signifie que les noyaux sont faiblement condensés et qu'il existe donc un grand nombre de chaînes aliphatiques [4].

Le rapport E_4/E_6 des acides humiques des sols tropicaux du Brésil ([5], [6], [7]) varie largement avec la nature du sol et l'environnement bioclimatique.

On peut, lorsqu'on connaît la composition élémentaire des acides humiques, évaluer le degré de condensation des noyaux ([8], [3]); et comme la méthode de filtration sur gel Sephadex permet également une bonne évaluation de la taille des particules ([9] à [13]), il semble aisé de préciser la signification biochimique des variations géographiques de ce rapport.

TABLEAU I
Localisation des échantillons
Location of soil samples

État	Profil	Échantillon	Profondeur (cm)	Classification	Végétation
Amazonas	MAM10	1	00-01	Latosol	Forêt équatoriale
		2	01-04		
		3	04-10		
Para	PMN2	4	00-04	Latosol	Forêt équatoriale
		5	04-08		
Sao Paulo	MSP3	6	00-10	Latosol	Forêt tropicale
		7	10-20		
Mato Grosso do Sul	MMS1	8	00-05	Latosol	Savane
Rio Grande do Norte	MRN1	9	00-10	Solontchak	Prairie inondable
	MRN2	10	00-10	Rendzine	Steppe à épineux
	MRN3	11	00-10	Sol fersialitique	Steppe à épineux

C'est ce qui a été tenté sur un échantillonnage d'acides humiques de différents sols tropicaux du Brésil.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES. — Ont été sélectionnés 7 profils de sols (tableau I). Les acides humiques ont été extraits après prétraitement acide à H_3PO_4 1 M [14] successivement par des solutions de $P_2O_7Na_4$ 0,1 M et NaOH 0,1 M. Les acides humiques ont été précipités avec HCl à pH 1, puis dissous dans NaOH, centrifugés à 20 000 tours/mn pour éliminer l'argile et enfin reprecipités avec HCl, dialysés et lyophilisés.

L'analyse élémentaire a été réalisée à l'aide d'un microanalyseur Hewlett-Packard CHN 185. La densité optique des solutions d'acides humiques à la concentration de 0,136 mg C de l'acide humique pour 1 ml de NaOH 0,1 N a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV240 à 465 et 665 nm. La filtration sur gel Sephadex G-100 a été faite sur colonnes [12] avec enregistrement des courbes d'élution à l'aide du même spectrophotomètre.

III. RÉSULTATS. — Les caractéristiques rapportées dans le tableau II concernent essentiellement 3 paramètres :

1. *Rapport E_4/E_6* . — Ce rapport varie de 6,8 à 3,6 (tableau II), les valeurs les plus fortes étant celles des sols de forêt équatoriale, suivies de celles des sols de forêt tropicale.

2. *Composition élémentaire*. — On note (tableau II) que les acides humiques des sols sous forêt sont, en moyenne, les plus pauvres en carbone et les plus riches en hydrogène et en oxygène.

3. *Fractionnement sur Gel Sephadex*. — Les courbes que l'on obtient montrent trois pics généralement bien distincts. Le premier correspond aux fractions de poids moléculaire $PM > 100\ 000$ (fractions que l'on désigne par Gd), le second aux fractions de PM compris entre 100 000 et 1 000 (My) et le troisième aux fractions de $PM < 1\ 000$ (Pt). L'aire des pics rapportée à l'aire totale de la courbe d'élution donne une idée de l'importance relative de chaque fraction (tableau II).

On constate que les fractions de grand poids moléculaire (Gd) sont toujours peu représentées, moins de 20% du carbone élué. Les proportions des autres fractions varient fortement d'un échantillon à l'autre : 76 à 22% pour les fractions de PM intermédiaire (My), 75 à 9% pour les fractions à PM le plus faible (Pt). Les plus fortes proportions

TABLEAU II

Rapport E_4/E_6 , composition élémentaire des acides humiques sans cendres et proportions relatives des fractions obtenues par filtration sur Sephadex G-100 (Gd : $PM > 100\,000$; My : $100\,000 > PM > 1\,000$; Pt : $PM < 1\,000$).
 E_4/E_6 ratio, elemental composition of ash-free humic acids and relative proportions of fractions obtained by filtration on Sephadex G-100 (Gd: $PM > 100,000$; My: $100,000 > PM > 1,000$; Pt: $PM < 1,000$).

N°	E_4/E_6	C H O N				Gd My		Pt	My/Pt
		%				%			
1	7,80	52,58	4,17	40,58	2,67	15,30	75,70	9,00	8,41
2	7,68	48,11	4,73	44,67	2,49	6,58	71,44	21,98	3,25
3	6,79	52,89	5,02	39,33	2,76	8,46	57,15	34,39	1,66
4	6,46	54,58	5,06	36,84	3,52	13,68	55,42	30,90	1,79
5	6,80	52,17	4,78	37,95	5,10	18,09	52,44	29,47	1,78
6	5,34	53,16	4,33	38,66	3,85	11,36	64,45	24,19	2,66
7	5,19	54,26	4,35	36,37	5,02	15,78	33,35	50,87	0,66
8	3,85	55,87	4,91	36,03	3,19	10,71	38,80	50,49	0,77
9	3,64	57,26	3,32	35,39	4,03	3,39	21,93	74,68	0,29
10	4,71	53,69	4,71	37,13	4,47	12,56	25,36	62,08	0,41
11	4,11	55,60	4,60	36,74	3,06	18,80	37,80	43,40	0,87

de My se rencontrent dans les acides humiques des sols sous forêt, dans l'ordre : forêt équatoriale, forêt tropicale. Il est nécessaire de signaler pour l'échantillon n° 6 que la taille des My est très proche de celle des Pt. Il y a donc dans ce cas soit, surestimation des My, soit sous-estimation des Pt.

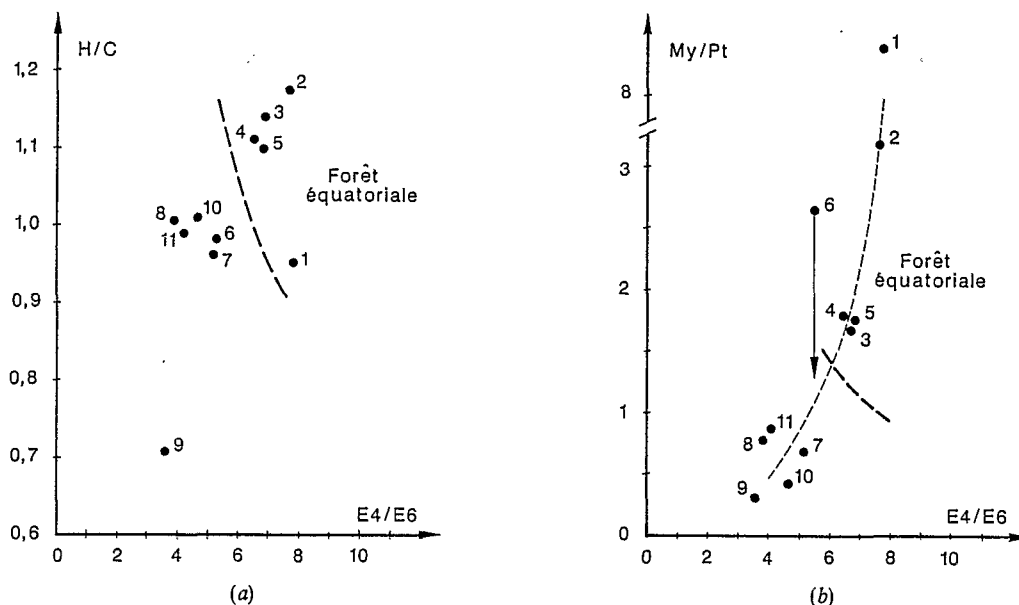
IV. INTERPRÉTATIONS. — Elles sont basées sur l'étude des relations entre le rapport E_4/E_6 et les autres données : composition élémentaire et encombrement moléculaire.

1. Relations entre le rapport E_4/E_6 et la composition élémentaire. — La confrontation des résultats de l'analyse élémentaire et de E_4/E_6 ne permet de tirer des conclusions intéressantes qu'avec le rapport H/C. On constate ainsi (fig. a) que le rapport E_4/E_6 et le rapport H/C sont plus élevés dans les sols sous forêt équatoriale que dans les autres sols.

2. Relations entre le rapport E_4/E_6 et l'encombrement moléculaire. — La figure b montre que E_4/E_6 augmente en même temps que My/Pt. La taille moyenne et le rapport E_4/E_6 varient dans le même sens. Si l'on tient compte de la correction à faire pour l'échantillon n° 6, on constate que les sols de la forêt équatoriale donnent un groupement de points distinct de ceux des autres sols. Ce groupement correspond à des rapports E_4/E_6 , ainsi qu'à des encombrements moléculaires, élevés.

V. CONCLUSION. — On peut en conclure que le degré de condensation décroît au fur et à mesure de l'accroissement du volume apparent — conclusion admissible si l'on considère que l'augmentation du volume apparent peut être consécutive à l'accroissement du nombre de chaînes aliphatiques. Les valeurs élevées de E_4/E_6 correspondent donc à des acides humiques à faible degré de condensation et à nombreuses chaînes aliphatiques, tandis que les valeurs basses du rapport concernent les acides humiques à fort degré de condensation des noyaux aromatiques.

Dans les sols tropicaux étudiés, le rapport E_4/E_6 n'est donc pas directement en corrélation avec la masse moléculaire (le poids moléculaire au sens strict) des acides humiques, mais il exprime la densité de matière au sein de l'édifice organique.



Relations entre le E_4/E_6 et le rapport atomique H/C des acides humiques sans cendres (a), entre E_4/E_6 et le rapport des proportions relatives des fractions My (100 000 > PM > 1 000) et Pt (PM < 1 000) obtenues par filtration sur Sephadex G-100 (b).

Relationships between E_4/E_6 and H/C ratios in ash-free humic acids (a) and between E_4/E_6 and the proportion of My (100,000 > PM > 1,000) to Pt (PM < 1,000) fractions obtained by filtration on Sephadex G-100 (b).

Il existe d'autre part une nette relation entre les caractéristiques des acides humiques et l'environnement bioclimatique : les sols de la forêt équatoriale, qui appartiennent à un domaine à climat sans saison sèche, se distinguent toujours des autres sols tropicaux développés sous climat à saisons contrastées.

On peut donc proposer l'interprétation générale suivante : dans les sols de la forêt équatoriale, les acides humiques se présentent sous forme de gros amas d'organisation très lâche qui, optiquement, se comportent comme des assemblages d'acides fulviques. Lorsqu'on passe au climat tropical contrasté, ces grands édifices se contractent et deviennent optiquement plus denses, diminuent de taille et changent de nature consécutivement à une polymérisation.

Note reçue le 14 mars 1988, acceptée le 31 mars 1988.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. I. KASATOCHKIN, M. M. KONONOVA, N. K. LARINA et O. I. EGOROVA, *Trans. Int. Congr. Soil Sci.*, 8th, Bucharest, 1964, III, p. 81-86.
- [2] M. M. KONONOVA, *Soil Organic Matter*, 1966, Pergamon Press Ltd, Oxford, 544 p.
- [3] Y. CHEN, N. SENESI et M. SCHNITZER, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 1977, p. 352-358.
- [4] M. SCHNITZER et S. U. KHAN éd., *Soil Organic Matter*, 1978, Elsevier, New York, 319 p.
- [5] B. VOLKOFF et C. C. CERRI, *Science du Sol*, 4, 1978, p. 269-280.
- [6] B. VOLKOFF et C. C. CERRI, *R. bras. Ci. Solo*, 4, 1980, p. 49-56.
- [7] B. VOLKOFF et C. C. CERRI, *R. bras. Ci. Solo*, 5, 1981, p. 15-21.
- [8] D. W. VAN KREVELEN, *Fuel*, 29, 1950, p. 269-284.
- [9] J. PORATH et P. FLODIN, *Nature*, 183, 1959, p. 1657-1659.
- [10] J. P. BAILLY et H. MARGULIS, *Plant and soil*, 29, 1968, p. 343-361.

- [11] R. S. SWIFT, In G. R. AIKEN éd., *Humic Substances in Soil, sediment and Water*, 1985, J. Wiley, p. 387-408.
- [12] L. DORADO, A. POLO et Y. DEL RIO, *An. Edaf. Agrobiol.*, 31, 1972, p. 693-718.
- [13] R. L. WERSHAW et G. R. AIKEN In G. R. AIKEN éd., *Humic Substances in Soil, sediment and Water*, 1985, J. Wiley, p. 477-492.
- [14] B. DABIN, *Science du Sol*, 1, 1971, p. 47-63.

B. V. : O.R.S.T.O.M., 213, rue Lafayette, 75480 Paris Cedex 10;

A. P. : Instituto de Edafologia y Biologia Vegetal,
Serrano, 115, Dup., Madrid (6);

C. C. : C.E.N.A./U.S.P., C.P. 96, 13400 Piracicaba, Brésil.