



HAL
open science

Comparaison de deux methodes de dosage du carbone organique, appliquees a l'etude de la matiere organique totale des sols ou de ses differentes fractions

P. Graffin, Gwendal Monnier, C. Jeandet

► To cite this version:

P. Graffin, Gwendal Monnier, C. Jeandet. Comparaison de deux methodes de dosage du carbone organique, appliquees a l'etude de la matiere organique totale des sols ou de ses differentes fractions. *Annales Agronomiques*, 1970, 21 (3), pp.315-323. hal-02730940

HAL Id: hal-02730940

<https://hal.inrae.fr/hal-02730940v1>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AD 5

NOTE ANALYTIQUE

COMPARAISON DE DEUX MÉTHODES DE DOSAGE
DU CARBONE ORGANIQUE, APPLIQUÉES
A L'ÉTUDE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE TOTALE
DES SOLS OU DE SES DIFFÉRENTES FRACTIONS

Ph. GRAFFIN, G. MONNIER et Cl. JEANDET

*Laboratoire des sols
Station centrale d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, 78 - Versailles
Institut national de la Recherche agronomique*

RÉSUMÉ

L'étude porte sur la comparaison de deux méthodes types de dosage du carbone organique des sols : la méthode de ANNE basée sur l'appréciation du pouvoir réducteur des composés organiques, la méthode de SHAW qui consiste en une mesure de la quantité de CO₂ formé au cours de l'oxydation sulfochromique.

Après une confrontation des performances des deux méthodes en ce qui concerne leur reproductibilité et leur précision, il est montré que si la méthode de ANNE est parfaitement adaptée à l'étude des matières organiques totales, elle conduit à une surestimation de certaines fractions (matières organiques libres) et à une sous-estimation d'autres fractions (acides humiques et surtout acides fulviques).

La détermination de la teneur en matière organique des sols s'effectue le plus souvent à partir du dosage de deux de ses constituants élémentaires, l'azote et surtout le carbone dont le taux dans les divers groupes de substances considérés est, relativement du moins, plus constant.

Le principe des méthodes utilisées pour le dosage du carbone consiste à oxyder complètement la matière organique du sol par voie sèche ou par voie humide.

— Dans un premier groupe de méthodes, on dose directement l'anhydride carbonique résultant de l'oxydation.

— Dans un deuxième groupe, on mesure la quantité d'oxygène consommée au cours de l'oxydation ; on en déduit la quantité de carbone en admettant que le pouvoir réducteur apparent du carbone organique des sols est constant et peut être déterminé une fois pour toutes par comparaison avec les résultats des méthodes du premier groupe prises comme références.

C'est ainsi que ANNE (1945) a établi que dans les conditions d'oxydation où il se plaçait, la consommation de 32 g d'oxygène correspondait à la présence de 12,3 g de carbone organique et cela, d'une façon suffisamment constante.

De cette équivalence, ANNE a tiré une méthode de détermination du carbone organique total des sols très couramment utilisée en Pédologie et en Agronomie en raison de la facilité de sa mise en œuvre, de sa reproductibilité très satisfaisante et de la généralité de son emploi, même dans le cas des terres contenant des carbonates.

On doit toutefois remarquer que l'équivalence de base a été établie pour des matières organiques totales et non pour les différentes fractions que l'on peut isoler par des méthodes physiques ou chimiques. On peut dès lors se demander dans quelle mesure le pouvoir réducteur apparent du carbone peut être considéré comme invariant dans les différentes fractions et par ailleurs, dans le cas d'une réponse négative à cette question, dans quelle mesure le pouvoir réducteur apparent du carbone d'une fraction peut être considéré comme caractéristique d'un groupe de substances déterminé.

La réponse à la première question posée revêt une importance pratique considérable en raison du développement de nouvelles techniques de dosage du carbone élémentaire après oxydation par voie sèche, pour l'étude des fractions de la matière organique de sols en expérimentation de longue durée, étude effectuée jusqu'ici par la méthode de ANNE.

Aussi, avons-nous entrepris de comparer sur une série d'échantillons convenablement choisis, les teneurs en carbone organique obtenus d'une part, par la méthode de ANNE, d'autre part, par une méthode du premier groupe prise comme référence.

I. — MÉTHODES UTILISÉES ET CHOIX DES ÉCHANTILLONS

1. Méthode de référence

Nous avons adopté la méthode de SHAW (1959) en lui apportant quelques aménagements de détail.

Rappelons qu'il s'agit d'une oxydation par voie humide (mélange oxydant phospho-sulfo-chromique); le dosage consistant en une pesée de l'anhydride carbonique formé puis fixé sur de la chaux sodée. Un courant d'air dépourvu de CO₂ entraîne les vapeurs issues de l'oxydation. Après avoir été débarrassé de sa vapeur d'eau et des vapeurs nitreuses et sulfureuses, l'air chargé de l'anhydride carbonique traverse des absorbeurs en U tarés, garnis de chaux sodée dans la première branche et de chlorure de calcium anhydre dans la deuxième branche, pour fixer l'eau libérée lors de la carbonatation de la chaux sodée.

La variation de poids des absorbeurs, enregistrée à la fin de l'opération mesure la quantité de CO₂ formée et donc, à un facteur de proportionnalité près, la quantité de carbone organique oxydée dès lors que l'échantillon étudié ne contient pas de carbonates.

Par rapport au mode opératoire proposé par SHAW, nous avons apporté quelques modifications ou précisions :

— la durée totale de l'oxydation est portée à 35 mn dont 30 mn de chauffe à l'aide d'un microbec Bunsen après 5 mn d'oxydation initiale sans chauffage ;

— le réglage du bec doit être tel que la température dans le ballon d'attaque atteigne un palier de 150° environ au bout des 30 mn de chauffe.

Ces deux conditions permettent l'oxydation de la quasi-totalité du carbone présent sous forme de charbon de bois fréquemment trouvé dans la « fraction libre » de certains échantillons et qu'il serait illusoire de vouloir exclure de la réaction par une oxydation moins poussée et plus sélective.

— A la fin de la réaction, le courant d'air doit continuer à circuler pendant au moins 2 heures encore lorsque le volume libre de l'appareil est de l'ordre de 400 ml et le débit, celui préconisé par

SHAW, de 30 ml/minute. Toute augmentation de ce débit qui permettrait de réduire le temps de balayage entraîne des risques inacceptables de fixation incomplète du CO₂ au niveau des absorbeurs.

Reproductibilité et précision.

La reproductibilité a été appréciée sur 12 répétitions de divers échantillons de sols ou de substances organiques variées. Les résultats sont groupés dans le tableau 1.

TABLEAU I

Reproductibilité et précision de la méthode de SHAW modifiée
(teneur en carbone organique p. 1 000)

Nature de l'échantillon	Moyenne mesurée	Intervalle de confiance p. 100		P. 100 par rapport à la valeur théorique
		P. 0,05	P. 0,01	
Urée	199	0,5	0,75	99,5
Acide ascorbique.....	407	1,1	1,50	99,3
Glucose	395	—	—	98,7
Cellulose	438	0,3	0,4	98,7
Oxalate d'ammonium ...	169	0,2	0,3	100
Dithioamide	199	0,9	1,3	99,5
Limou humifère	24,7	1,0	1,4	—

Les performances enregistrées peuvent être considérées comme satisfaisantes pour tous les échantillons étudiés et sont très voisines de celles qui avaient été présentées par SHAW.

En ce qui concerne la précision, la dernière colonne du tableau 1 présente, rapportées aux teneurs théoriques lorsqu'elles sont connues, les moyennes observées à l'issue de 12 déterminations. Dans ce domaine également, les résultats sont satisfaisants bien qu'ils soient systématiquement inférieurs ou égaux aux valeurs théoriques.

2. *La méthode de ANNE.*

Nous avons adopté la variante qui utilise une solution de bichromate de potassium à 8 p. 100 pour laquelle l'auteur a donné une équivalence de 0,615 mg par ml de sel de Mohr 0,2 N utilisé lorsqu'il s'agit de matières organiques totales de sol. De plus, nous nous sommes efforcés de nous placer dans des conditions telles que le rapport CrO₃ consommé/CrO₃ total soit aussi constant que possible. Pour les échantillons de substances organiques pures de composition élémentaire connue, nous avons calculé l'équivalence à partir de la réaction d'oxydation complète.

La reproductibilité de la méthode si l'on se place dans des conditions d'oxydation excluant toute surchauffe au cours des 5 mn précises d'ébullition du mélange sulfochromique est du même ordre de grandeur que celle de la méthode de SHAW modifiée : l'intervalle de confiance pour une probabilité de 0,05 et un nombre de répétitions également limité à 12 est de l'ordre de ± 1 p. 100.

Quant à l'exactitude, si on la considère indépendamment du facteur d'équivalence (*fe*) général proposé par ANNE, c'est-à-dire en comparant les valeurs théoriques aux résultats expérimentaux obtenus à partir de substances dont la réaction d'oxydation est connue, elle est également satis-

faisante (tabl. 2). Par contre, l'utilisation de l'équivalence : 0,615 mg de C pour 1 ml³ de sel Mohr 0,2 N ne donne de résultats acceptables que pour les « hydrates de carbone », ce qui n'a rien de surprenant.

TABLEAU 2

Comparaison des résultats obtenus par la méthode de ANNE aux valeurs théoriques
fe = facteur d'équivalence

Échantillons	C p. 1 000 théorique	C p. 1 000 ANNE	
		fe réel	fe = 0,615
Glucose	400	400 (100)	400 (100)
Cellulose	444	440 (99,1)	440 (99,1)
Oxalate NH ₄	169	177 (104,6)	44,2 (26,1)
Citrate Na.....	202	205 (101,5)	153,6 (76)
Ac. ascorbique	409	421 (102,9)	352 (86)
Diphénylamine	853	855 (100,2)	1 000 (177,2)

3. Choix des échantillons

Nous les avons choisis de façon qu'ils représentent trois groupes intéressant la comparaison à des titres divers.

a) Substances organiques pures.

L'équivalence à la base de la méthode de ANNE conduisant à assimiler la matière organique du sol à un ensemble de corps dont le pouvoir réducteur est très proche de celui d'un hydrate de carbone, nous avons retenu, à ce titre, le glucose et la cellulose. En outre, nous avons analysé deux composés dont la molécule ne contenait pas d'oxygène : l' α -naphtylamine et la paraffine afin de nous placer aussi dans des conditions très différentes pouvant servir de référence.

b) Matières organiques d'apport.

Il s'agit d'échantillons représentant les matières organiques d'origine végétale apportées directement au sol par les végétaux cultivés — racines — ou plus généralement par les techniques culturales — paille, fumier de ferme, engrais vert — ou lors de défrichage — sciure de bois —.

c) Matières organiques de sols.

Ce dernier groupe comprend tout d'abord des matières organiques totales de sols variés qui constituent en quelque sorte des échantillons témoins puisqu'appartenant au domaine contrôle d'application de la méthode de ANNE.

Nous leur avons adjoint des fractions séparées par des méthodes physiques : fractions libres et liées séparées par densimétrie (G. MONNIER, L. TURC et C. JEANSON, 1962) et par des méthodes chimiques : fractions humiques et humine.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 et exprimés en p. 1 000 de la substance anhydre ou de la fraction séchée à poids constant à 105° lorsqu'il s'agit de matières organiques de sols.

TABLEAU 3
*Comparaison de la méthode de ANNE et de la gravimétrie
du carbone organique*

Échantillons	Gravimétrie		ANNE		$\frac{C_A - C_G}{C_G} \times 100$	$\Delta_A + \Delta_G$
	C_G (‰)	Δ_G (%)	C_A (‰)	Δ_A (%)		
Composés organiques définis						
Glucose anhydre	395	0,7	402	0,5	+ 2,0	1,2
Cellulose	438	0,3	444	0,9	+ 1,3	1,2
α -naphtylamine	820	0,0	995	0,5	+ 21,0	0,5
Paraffine	788	0,8	1 003	0,3	+ 31,0	1,1
Urée	199	0,5	32,5	—	— 83,0	
Matières organiques d'apport						
Farine d'herbe de graminées	308	—	329	—	+ 6	—
Farine de foin et de luzerne	429	0,2	433	0,5	+ 1	
Farine de racines de RG. anglais	328	2,4	315	6,5	— 3	8,9
Farine de racines de dactyle	350	0,2	345	3,5	— 0,8	3,7
Partie de blé	418	0,0	436	0,9	+ 4	0,9
Partie d'orge	432	1,2	447	1,1	+ 3	2,3
Poudre de fumier de ferme	369	0,2	392	0,5	+ 6	0,7
Sciure de bois	482	0,4	499	0,5	+ 3	0,9

TABLEAU 3 (Suite)

Échantillons	Gravimétrie		ANNE		$\frac{C_A - C_G}{C_G} \times 100$	$\Delta_A + \Delta_G$	
	C_G (‰)	Δ_G (%)	C_A (‰)	Δ_A (%)			
Matières organiques de sol							
a) Fractions libres extraites de :							
Limon humifère	355	3,1	339	3,2	— 4,5	6,3	
Limon sur schiste	302	1	320	2,5	+ 6,0	3,5	
Terreau	342	—	356	—	+ 4,1	—	
Terre de bruyère	380	—	385	—	+ 1,3	—	
b) Fractions denses extraites de :							
Limon humifère	16,45	—	16,45	—	— 1,9	—	
c) Acides humiques {	n° 1	530	0,0	515	0,5	— 2,8	0,5
	n° 2	288	1,7	274	2,2	— 4,8	3,9
	n° 3	592	—	528	—	— 10,8	—
d) humine	15,94	0,6	15,4	0,6	— 3,1	1,2	
e) Matières organiques totales (sol)							
Argile humifère	36,8	—	37,1	—	+ 0,8	—	
Limon humifère	25,0	1,0	25,3	0,7	+ 1,2	1,7	
Limon sous prairie	27,1	—	26,4	—	— 2,6	—	

Dans le groupe des substances organiques bien définies, on peut constater d'une part l'accord entre les deux méthodes pour les composés assimilables à des hydrates de carbone du point de vue de leur pouvoir réducteur (glucose, cellulose) ; d'autre part, il apparaît clairement l'impossibilité d'utiliser la méthode ANNE dès que les substances à doser s'écartent de la composition moyenne C, nH_2O ce qui est le cas de certaines fractions extraites des sols par l'éther par exemple, ou appliquée expérimentalement à des échantillons de terre pour en modifier le comportement.

Dans le deuxième groupe représentant les matières organiques d'apport, il apparaît que quelle qu'en soit l'origine végétale, chaque fois que la différence entre les résultats des deux méthodes peut être considérée comme significative $\left(\frac{C_A - C_G}{C_G} \times 100 > \Delta_A + \Delta_G\right)$, la méthode de ANNE donne des résultats de 3 à 6 p. 100 plus élevés que ceux obtenus par gravimétrie du CO_2 . Les substances entrant dans la composition des échantillons de ce groupe sont donc en moyenne moins oxydées que la matière organique totale des sols, et ceci est vrai aussi bien pour une herbe de graminée jeune que pour une poudre de fumier très décomposé.

Bien que relativement modérée, cette divergence peut-être gênante lorsqu'on étudie le rendement de transformation de ces apports en « matière organique de sol » avec précision, en particulier au cours de l'analyse de dispositifs expérimentaux au laboratoire.

Dans le troisième groupe, on trouve d'abord confirmation, s'il en était besoin, de la parfaite adaptation de la méthode de ANNE au dosage du carbone organique total.

Par contre, au niveau des fractions, deux cas différents se présentent :

— les fractions libres issues d'un fractionnement densimétrique tendent à avoir un comportement analogue à celui des matières organiques d'apport. A l'exception de la fraction libre du limon humifère pour lequel la différence ne peut-être considérée comme significative en raison de l'erreur importante au niveau de chacune des méthodes, les autres échantillons font apparaître un écart de 1 à 6 p. 100 entre les résultats obtenus par la méthode de ANNE qui sont les plus élevés et ceux obtenus par gravimétrie du CO_2 . Ces fractions libres étant essentiellement constitués précisément de matières d'apports (résidus de récolte, fumier) non encore décomposées, on constate une convergence avec les conclusions tirées de l'étude du deuxième groupe.

— Par contre, les acides humiques d'origines diverses étudiés, l'échantillon d'humine et de façon moins nette, une fraction liée issue d'un fractionnement densimétrique ont un comportement inverse, la méthode de ANNE fournissant des teneurs en carbone systématiquement plus faibles de 2 à 10 p. 100 que le dosage du carbone organique élémentaire. On peut alors considérer que les constituants de l'humus proprement dit sont des composés plus oxydés qu'un hydrate de carbone si l'on admet (cf. tabl. 2) que l'oxydation sulfochromique pratiquée dans les conditions précisées par ANNE est équivalente à celle préconisée par SHAW, les différences ne pouvant alors être attribuées à une réaction moins complète dans le premier cas.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de la composition élémentaire de fractions humiques et fulviques présentées par KONONOVA (1961). En ne tenant compte que des éléments C, H, O, il est possible de calculer la quantité d'oxygène théoriquement nécessaire pour oxyder 1 g de substance et donc de prévoir l'écart qui existerait entre la méthode de ANNE et un dosage de carbone par gravimétrie du CO_2 .

On constate que les acides fulviques sont systématiquement plus oxydés que des hydrates de carbone — la sous-évaluation par la méthode de ANNE du carbone effectivement contenu dans l'échantillon variant de 4 à plus de 20 p. 100 suivant l'origine des acides fulviques — ce qui conduit à éliminer ce genre de méthode pour évaluer la teneur en carbone de ces composés après leur extraction.

Par contre, la fraction « acides humiques » a un comportement beaucoup plus irrégulier, ces composés présentant des rapports $\frac{O \text{ p. } 100}{H \text{ p. } 100}$ beaucoup plus variables, tantôt inférieurs tantôt supérieurs à 8. Les écarts entre les résultats obtenus par les deux méthodes se situent alors entre + et — 10 p. 100.

CONCLUSIONS

En définitive, le travail que nous venons de présenter ne permet souvent d'apporter que des réponses nuancées aux questions que nous avons posées en introduction à cette note.

— Lorsqu'il s'agit de substituer à la méthode ANNE un dosage direct de carbone organique pour le contrôle du niveau de *matières organiques totales*, dans une expérience de longue durée par exemple, il ne semble pas que, dans la grande majorité des cas, il faille envisager un terme correctif quelconque pour assurer la continuité des résultats ; on devra toutefois s'assurer qu'en sol dit « non calcaire » parce que ne réagissant pas de façon perceptible à l'acide chlorhydrique à froid, il n'existe pas quelques p. 1 000 de carbone minéral provenant de 1 à 2 p. 100 de carbonate de calcium ou de magnésium ⁽¹⁾.

— Par contre, dans le cas d'échantillons riches en matières organiques d'apport ou en *matières organiques libres*, les conclusions qu'on peut tirer dépendent de la précision générale qu'on escompte de l'étude considérée. Les écarts entre les résultats des deux méthodes ne sont jamais, dans le cas des matériaux, pourtant variés, que nous avons étudiés, très importants et il est peu probable qu'ils puissent sérieusement perturber l'interprétation d'essais en plein champ. Il n'en n'est certainement pas de même dans certaines études de pédologie expérimentale, au cours desquelles il paraît même intéressant dans certains cas d'associer les deux méthodes.

— Enfin si, comme nous l'avons indiqué, des méthodes basées sur la constance du pouvoir réducteur apparent du carbone semblent inadaptées au dosage du carbone des acides fulviques, il n'est actuellement pas possible de prendre position de façon précise dans le cas des acides humiques et *a fortiori*, d'autres groupes de composés organiques moins classiquement étudiés.

Reçu pour publication en avril 1970.

SUMMARY

A COMPARISON OF TWO METHODS OF ORGANIC CARBON QUANTITATIVE ANALYSIS APPLIED TO THE STUDY OF THE TOTAL ORGANIC MATTER OF THE SOIL OR OF ITS VARIOUS COMPONENTS

The subject of this study is the comparison of two methods of estimating the organic carbon in the soil : Anne's method, based on the estimation of the reducing power of the organic components ; Shaws' method, which consists in measuring the quantity of CO₂ formed during sulphochromic oxydization.

After comparing the results of the two methods in regard to their reproducibility and accuracy, it was found that while Anne's method is perfectly suited to the study of total organic matter, it leads to an over-estimation of certain fractions (free organic matter) and to an under estimation of others (humic acids and especially fulvic acids).

ZUSAMMENFASSUNG

VERGLEICH VON ZWEI BESTIMMUNGSMETHODEN FÜR ORGANISCHEN KOHLENSTOFF MIT BEZUG AUF EINE UNTERSUCHUNG DER GESAMTEN ORGANISCHEN SUBSTANZ DER BÖDEN ODER IHRER FRAKTIONEN

Diese Untersuchung bezieht sich auf den Vergleich von zwei Bestimmungsmethoden für organischen Kohlenstoff im Boden : die auf die Messung des Reduktionsvermögens organischer

⁽¹⁾ On peut pour cela utiliser la méthode proposée par DUPUIS (1969) ou procéder dans le montage de Shaw à une attaque acide sans apport de bichromate de potassium.

Verbindungen basierende Annesche Methode und die Shawsche Methode, die aus einer Messung der Menge des während der Oxydation mit Chromschwefelsäure gebildeten CO_2 besteht.

Nach einer Gegenüberstellung der Leistung der zwei Methoden mit Bezug auf die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit wird gezeigt, dass wenn die Annesche Methode vollkommen auf die Untersuchung der gesamten organischen Substanzen abgestimmt wird, sie zu einer zu hohen Veranschlagung gewisser Fraktionen (freie organische Substanzen) und zu einer zu niedrigen von anderen Fraktionen (Humus- und besonders Fulvosäuren) führt.

РЕЗЮМЕ

Сравнение двух методов дозирования органического углерода, в применении к изучению общего органического вещества почвы и его разных фракций.

Ф. ГРАФФЕН, Г. МОННЬЕ, К. ЖАНДЕ.

Сравнивались два типичных метода дозирования органического углерода почв : метод Анн, основанный на оценке восстановительной способности органических соединений и метод Шоу, заключающийся в измерении количества CO_2 образовавшихся во время сульфохромного окисления.

Рассматриваются результаты применения обоих методов в отношении их воспроизводимости и точности, и доказывается затем, что если метод Анн хорошо приспособлен для изучения общего органического вещества, он в то-же время приводит или к переоценке некоторых фракций этого последнего (свободное органическое вещество), или к недооценке других (фракции гуминовых, и в особенности фульвокислот).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANNE P., 1945. Dosage du carbone organique du sol. *Ann. agron.*, Série A, 161-172.
DUPUIS P., 1969. Dosage des carbonates dans les fractions granulométriques de quelques sols calcaires et dolomitiques. *Ann. agron.*, 20 (1), 61-88.
KONONOVA M. M., 1961. *Soil Organic Matter*. Pergamon Press.
MONNIER G., TURC L., JEANSON C., 1962. Une méthode de fractionnement densimétrique par centrifugation des matières organiques du sol. *Ann. agron.*, 13, (1), 55-63.
SHAW K., Organic carbon in soil and plant material. *J. Soil. Sci.*, 10, 2, 316-326.
-