

Titre : Revue des méthodes d'analyses agronomiques utilisées en Europe

Par Nicolas PROIX - INRA, Laboratoire d'analyses des sols, 273 rue de Cambrai 62000 Arras.

Email : proix@arras.inra.fr

Introduction :

Les méthodes d'analyses agronomiques utilisées en vue de conseil de fertilisation sont variées et multiples, dans le contexte français, et dans le contexte européen ou mondial. En général, la multiplicité des méthodes trouve son origine dans les développements réalisés par type de sol, donc souvent lié à une région agricole plus ou moins homogène.

En France, par exemple, on dénombre au moins quatre méthodes pour estimer la disponibilité du phosphore dans les sols agricoles, ou encore deux méthodes pour estimer la disponibilité des oligoéléments Cu, Mn, Fe, Zn. A l'échelle nationale, les différents pays européens proposent des méthodes normalisées, soit par les bureaux de normalisation nationaux, (AFNOR, BSI, DIN, NEN, etc..), soit par le bureau européen (CEN), ou international (ISO). Le fait d'être normalisé n'empêche pas les méthodes ayant pour objectif la prédiction d'un même élément, ou d'un même groupe d'élément de coexister et de conserver un caractère national marqué. Le contexte peut aussi être plus historique par exemple dans le cas de pays ayant eu une histoire agronomique et scientifique commune, (les pays de l'Est, les pays germanophones, les pays nordiques, ...).

Le contexte normatif au niveau européen, notamment le programme « HORIZONTAL » a été créé dans le but d'obtenir une uniformisation des méthodes. Finalement, après une dizaine d'années de travail, des méthodes à l'usage de différentes matrices (sol, bio-déchets, boue) couvrant essentiellement des paramètres de concentration totale ou des paramètres physico-chimiques ont pu être proposées.

Le contexte technologique est aussi à prendre en compte dans une réflexion sur l'opportunité de faire évoluer les méthodes d'analyses agronomiques. En effet, l'émergence de techniques de mesure permettant des mesures multi-élémentaires, telles que la spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit d'argon (ICP-OES) ou la spectrométrie de masse

couplée à un plasma induit d'Argon (ICPMS) ont conduit certains pays à repenser les méthodes associées aux conseils de fertilisation. N'est-il pas temps aujourd'hui de revoir toutes ces méthodes afin d'intégrer les évolutions technologiques des méthodes de mesure. C'est, aujourd'hui, la question qu'il faut poser, en cherchant des réponses au niveau européen.

Les grands types d'analyses agronomiques:

Les analyses chimiques à vocation agronomique, (en Anglais SOIL TESTING), sont un ensemble de méthodes ayant pour but d'estimer la capacité d'un sol à fournir les éléments nutritifs nécessaires à l'agriculture. Les résultats de ces analyses permettent, après la prise en compte d'autres paramètres agronomiques, de proposer des plans de fertilisation des sols.

Ces méthodes de laboratoire demandent bien évidemment un calage par rapport aux interprétations agronomiques. Ce « calage » agronomique représente un travail assez considérable, souvent réalisé de façon locale par grands types de sol ou de culture homogènes.

Les analyses à vocation agronomique sont réalisées par convention sur la fraction de terre fine tamisée à 2mm. Ce principe est bien intégré au niveau européen. La norme de préparation des sols (ISO 11464) fait référence actuellement pour l'ensemble des pays européens.

Les différentes analyses proposées à des fins agronomiques ont chacune leur fonctionnalité. On peut distinguer 4 grands types de méthode :

- les méthodes de mises en solution des éléments solubles (type 1) ;
- les méthodes d'échange de cation (type 2) ;
- les méthodes permettant d'accéder à la somme des éléments solubles, échangeables et adsorbés sur des oxyhydroxydes ou coprécipitées (type 3);
- les méthodes totales qui permettent de caractériser le stock d'un élément ou d'un composé dans sa globalité, sans donner d'information sur la disponibilité à plus ou moins court terme.

La figure I présente les différents types de méthodes en relation avec les paramètres classiquement utilisés et les conditions possibles.

Les méthodes de type I sont probablement les plus complexes à mettre en œuvre, compte tenu des problèmes de filtration rencontrés sur certain type de sol. Ces méthodes sont donc peu utilisées. Elles sont utilisées plutôt pour des terres de maraichage.

Les méthodes de type 2 sont divisibles en deux sous-groupes : les méthodes au pH du sol et les méthodes pH imposé. Les échanges ont lieu sur le complexe argilo-humique du sol. Ce sont donc principalement les argiles et la matière organique qui sont mises à contribution. Il peut exister plusieurs moyens d'accéder à un même type de paramètre. Par exemple, la détermination des cations échangeables par une extraction au pH du sol, en milieu $BaCl_2$, en milieu cobaltihexamine, ou encore $CaCl_2$ devrait donner des résultats facilement corrélables. De nombreuses variantes sont possibles, comme par exemple le rapport d'extraction, la concentration de la solution d'extraction, le pouvoir tampon de la solution, etc...

Les analyses de concentrations totales sont utiles pour déterminer le stock global d'élément, pour caractériser de façon pédologique un sol, ou encore pour répondre à des exigences de réglementation. L'analyse des teneurs en carbone organique permet d'accéder à la teneur en matière organique. La caractérisation des sols en éléments traces métalliques est indispensable dans le cadre réglementaire de l'épandage de boues.

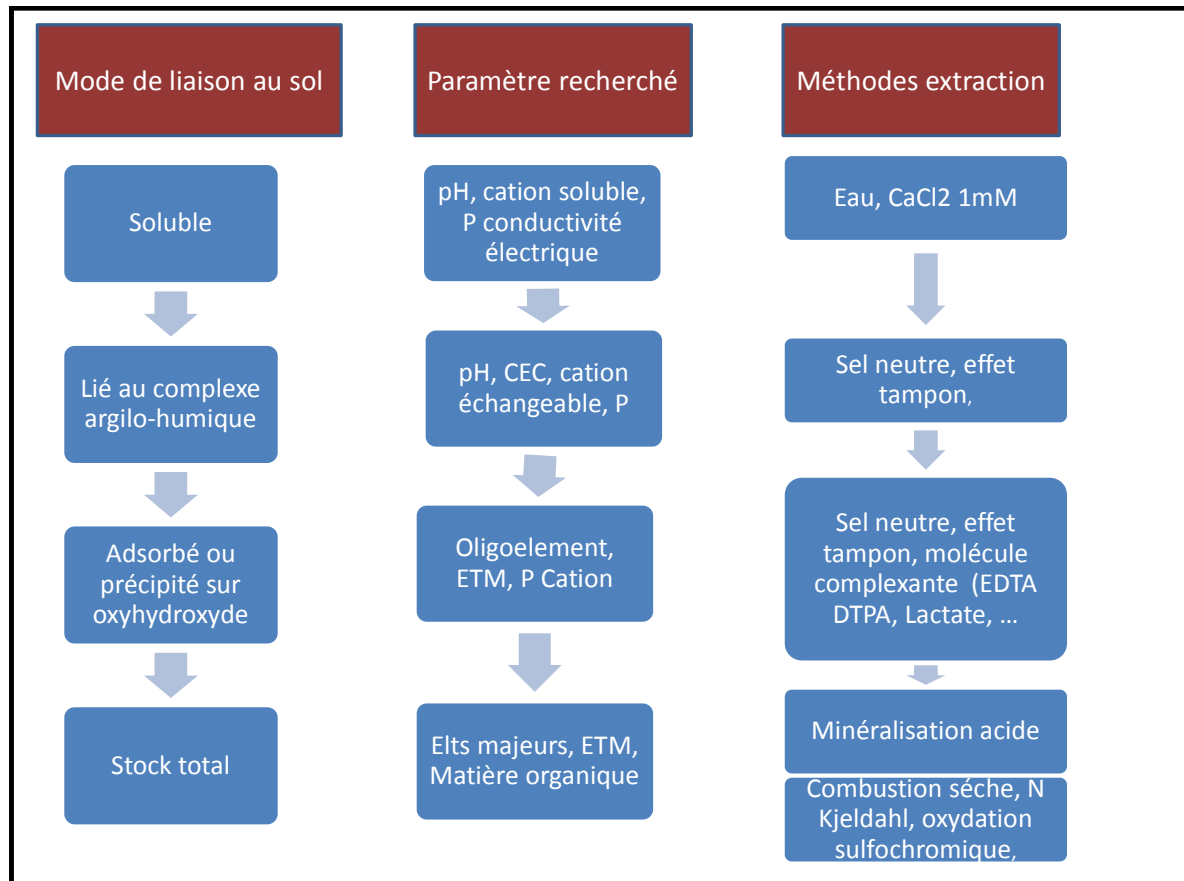


Figure 1 : relation phase du sol, paramètre recherché, et méthode extraction :

La matière organique :

Le mode le plus répandue d'estimation de la matière organique dans les sols est le calcul à partir du taux de carbone organique. La détermination de l'azote total est également très utile pour accéder au rapport C/N. Actuellement, il y a au niveau européen coexistence de méthode par combustion sèche et de méthode par oxydation sulfochromique pour la détermination du carbone organique. Le remplacement des méthodes par oxydation sulfochromique et Azote Kjeldahl par les méthodes de combustion sèche, est de plus en plus fréquent, essentiellement pour des raisons d'hygiène sécurité. L'utilisation de sel de Cr VI dans la détermination du carbone organique par oxydation pose de sérieux problèmes d'hygiène sécurité.

Méthodes	ISO TC 190	CEN TC 400	Paramètre
oxydation sulfochromique (Méthode Anne, Walkley Black)	ISO 14235	non	C organique
Combustion sèche	ISO 13878	NF EN 16168	N total
N Kjeldahl	ISO 11261	NF EN 16169	N total
Combustion sèche et mesure du Carbone miné	ISO 10694	EN 15936	Ctotal, C organique

Tableau I: méthodes normalisées pour la détermination du carbone organique et azote total

Les analyses des concentrations totales :

Le but de ces analyses est de quantifier un stock total soit d'éléments majeurs, d'éléments trace ou de matière organique (C, N).

En France, les méthodes les plus usitées pour la détermination des teneurs totales en éléments sont les attaques HF HClO₄ (ISO 14869-1), et les attaques Eau Régale (ISO 11466). Dans la plupart des pays Nordiques, l'utilisation de l'acide fluorhydrique est interdite pour des questions d'hygiène sécurité. Les méthodes eau régale et plus récemment acide nitrique assistées par micro-onde sont les méthodes les plus utilisées. La normalisation horizontale a proposé dans les dernières années des solutions applicables à plusieurs matrices : bio-déchets, boues, sédiment, sol. L'idée dominante actuellement est de développer des méthodes permettant d'approcher un stock total, sans être du « vrai total », mais utilisable pour des besoins réglementaires. Les seuils peuvent donc être raisonnés en fonction du fait que la méthode est plus ou moins totale. Les techniques de mesure en spectrométrie d'émission par plasma induit d'argon ou en spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon autorisent aujourd'hui une analyse multi-élémentaire rapide et peu onéreuse, en ce qui concerne les éléments majeurs ou trace. Seuls quelques éléments restent dosés de façon mono-élémentaire, par exemple le mercure ou le Sélénium. Ceci est dû à la spécificité de leur détection.

Méthode	normes ISO TC 190	Normes CEN TC 400 sol, boues, biodéchets	Remarque	élément concerné
HF-HClO ₄	ISO 14869-1	non	TOTAL	ETM, Majeurs
fusion alcaline	ISO 14869-2	non	TOTAL	Si, Ti, Al, Majeurs
HF HNO ₃ HCl onde	projet	non	TOTAL	ETM, Majeurs
HCl-HNO ₃	ISO 11466	EN 16174	presque total	ETM
HNO ₃ onde	projet	EN 16173	presque total	ETM

Tableau II: méthodes de mise en solution totale ou presque

En conclusion, l'existence de nombreuses variantes de méthode « totale ou presque » en Europe, n'est pas si gênante, car les grandeurs mesurées sont cohérentes. Le programme européen de normalisation horizontale va permettre une meilleure homogénéisation des méthodes.

Les méthodes agronomiques : Extractions partielles (soluble, échangeable, et plus ...)

Le tableau IV présente les méthodes agronomiques les plus répandues en Europe. On peut faire le lien entre ces méthodes et le classement proposé dans le tableau I. Les méthodes de type « 1 », c'est-à-dire soluble à l'eau sont assez peu fréquentes. L'exception la plus notable est le pH Eau. On note cependant des disparités importantes dans le choix du rapport d'extraction, malgré l'existence d'une norme ISO et maintenant d'une norme CEN commune aux boues, bio-déchets et sol. Le rapport peut varier de 1:1 à 1:5 en v/v. Cette méthode soluble est parfois utilisée pour estimer le phosphore disponible, voire le pouvoir fixateur d'un sol en Phosphore. Cette méthode est assez complexe à mettre en œuvre sur tout type de sol, du fait des difficultés à réaliser une filtration correcte. Le milieu Eau peut entraîner une dispersion des argiles ($< 2\mu\text{m}$) et ainsi rendre complexe la séparation phase solide/phase liquide. Dans certaines méthodes, on propose de travailler avec une solution de CaCl_2 de l'ordre 1mM pour remédier à ce problème.

Les méthodes du type « 2 », c'est-à-dire échangeables sont nombreuses. Les grandeurs CEC, cations échangeables et pour certains pays quelques oligoéléments sont mesurés par ces méthodes. Les principales variations autour de ces méthodes sont liées à la présence ou non d'un effet tampon associé à la solution d'extraction. On distingue ainsi deux types de CEC, la CEC effective, mesurée à un pH proche de celui du sol, et la CEC Metson, mesurée à un pH ramené à une valeur proche de 7. Dans le cas des sols forestiers, d'autres méthodes sont utilisées à base d'un sel NH_4Cl , ou BaCl_2 . Dans le cas de sol agricole, les méthodes utilisées sont plutôt le CaCl_2 , (hollande), acétate d' NH_4 (France, Italie) ou la cobaltihexamine.

Les méthodes de type « 3 » sont en France presque exclusivement réservées à l'usage des oligoéléments Cu, Fe, Mn, Zn. On peut y ajouter parfois des ETM indésirables, (Cd, Pb, Ni, Cr). Deux méthodes sont proposées EDTA et DTPA. Il existe aussi une méthode dite EDTA BCR, méthode proche d'EDTA pour les oligoéléments, mais sans effet tampon sur le pH. On est dans ce cas avec un outil qui permet de prédire plutôt des risques environnementaux. Les méthodes agronomiques sont au contraire pensées pour mettre en évidence des carences au sens agronomique.

Le Bore est généralement traité par une méthode spécifique. En France, la méthode la plus reconnue est la méthode à l'eau bouillante. Dans beaucoup de pays européens, le bore est associé à des méthodes de type 3.

En Europe, les méthodes du type « 3 » sont pratiquées pour des besoins plus étendus qu'en France. Par exemple en Allemagne et en Autriche avec la méthode CAL, ou en Tchéquie et au Pays Baltes pour la méthode Mehlich 3, les cations échangeables, les oligoéléments sont déterminés avec une seule et même méthode. Citons également la méthode Morgan pour le Royaume-Uni et l'Irlande.

Cas du Phosphore :

En France, on utilise la méthode Joret Hebert (solution d'acétate d'ammonium à 0.1N, pH 7) pour les sols à caractère basique, et la méthode Dyer pour les sols à caractère plutôt acide. Une autre possibilité est de réaliser l'analyse de P Olsen.

Solution extraction	Paramètres	nom	normalisation
Eau	pH,P, cation, anions,..	Soluble eau	
Eau avec ajout de P	P	Studer	
BaCl ₂	CEC, cations		ISO 11260
CaCl ₂	Cations, ETM, P, etc...		
KCl N	N minéral	Reliquat azoté	ISO 14256-2
Cobaltihexamine 0.0166 M pH du sol	CEC, cation	Cohex	ISO 23470
Acetate NH ₄ à pH 7	CEC, cation	Metson	X 31 108; X 31 130
OxNH ₄	P	Joret Hebert	X 31 161
Ac citrique	P	Dyer	X 31 160
Hydrogénocarbonate de sodium 0.1M	P	Olsen	ISO 11263
EDTA	Oligoelts, ETM		X 31
DTPA	Oligoelts, ETM	Lindsay et al	X 31
acide acétique, NH ₄ NO ₃ , NH ₄ F, HNO ₃ , EDTA mM	oligoelts ETM voire P, Cations	Melich3	
Ca_lactate/Acide acétique		CAL	
Tampon CH ₃ COOH/ CH ₃ COONa	Ca, Mg, K, P	Morgan	

Tableau III: Les méthodes d'extraction les plus utilisées en Europe

D'autres méthodes sont utilisées dans le cas des sols forestiers ; par exemple la méthode Duchaufour, méthode d'extraction séquentielle incluant un premier traitement du sol en milieu acide, suivi ensuite d'une deuxième extraction en milieu basique. En Europe, on retrouve la méthode P Olsen, et de nombreux pays où le P est mesuré avec des méthodes de type « 3 », c'est-à-dire des méthodes acides conduisant à la destruction des phases oxyhydroxydes du sol.

Vers une méthode unique ?

Devant cette profusion de méthodes, de nombreux auteurs se sont attachés à étudier des comparaisons et à développer des « algorithmes » de passage d'une méthode à l'autre. Citons par exemple, les travaux de Ciesielski (1998). Il a montré la possibilité de calculer la CEC à pH 7 à partir de la CEC effective mesurée par la méthode cobaltihexamine. Une relation impliquant la CEC effective, le pH du sol et le taux de carbone organique a été établie. La matière organique, composée d'acide faible, est plus ou moins dissociée selon la valeur du pH de l'extrait. On arrive ainsi à « modéliser » les variations de CEC en fonction du pH.

Citons aussi les travaux de Nkengafac, (2013), qui a comparé les méthodes CAL, CaCl₂, EDTA pour l'extraction du P, K, Mg dans des sols acides, ou encore Neyroud (2003) et Vucans (2008) pour le phosphore. Les nombreuses méthodes, au sein d'un même type, sont en général liées, c'est-à-dire que les résultats sont déductibles l'un de l'autre.

L'utilisation d'une méthode « unique », permettant d'accéder à des informations sur la disponibilité des cations, du phosphore, et des oligo-éléments a été étudiée par différents auteurs. Houba (1992), en Hollande propose d'utiliser une extraction « douce », le CaCl₂ 0.01M pour déterminer tous les cations, le pH, le P, le Bore et quelques éléments traces dont les oligo-éléments. Les possibilités multiélémentaires des méthodes (ICPOES, ICPMS), sont ainsi utilisées. De même, Zbiral (2005) et Matula, (2009), ont proposé l'usage exclusif de la méthode Mehlich 3 pour la détermination de tous les cations, des oligo-éléments, et du phosphore. Cette méthode est extrêmement rapide, puisqu'elle consiste en une extraction de 5 minutes dans un milieu acide additionné de molécules complexantes. Tous les éléments sont ensuite analysés avec la même technique analytique, la spectrométrie d'émission atomique par plasma induit d'argon (ICPOES).

L'utilisation de nouvelles méthodes d'extraction nécessite de nouvelles études agronomiques, afin de recalibrer les modèles existants. Ces études sont coûteuses et laborieuses. La stratégie développée par Zbiral, (2005, 2009), est d'établir des relations permettant un calage entre les méthodes anciennes et la nouvelle méthode. Dans son travail de 2005, Zbiral a comparé les résultats par différentes méthodes sur une collection de plus de mille sols. Des régressions multiples, faisant intervenir plusieurs propriétés du sol peuvent aussi être utilisées.

Enfin, citons une approche plus récente: la prédiction à l'aide de la spectrométrie proche infra-rouge. (SPIR ou NIRS en Anglais). L'idée est de construire un modèle chimiométrique permettant la prédiction de certaines propriétés du sol à partir d'un spectre proche infrarouge. Certaines applications semblent prometteuses à condition de bien réussir l'étape de calibration. On peut par exemple, travailler par calibration à l'échelle de type de sol homogène, ou à l'échelle de petites régions agricoles. Dardenne (2011) propose de déduire ainsi, les propriétés Carbone organique, Azote total, CEC et argile.

Conclusions :

Les méthodes totales (ou assimilées) sont en cours d'homogénéisation en Europe, notamment grâce au projet de normalisation horizontale. La situation est plus délicate au niveau des méthodes agronomiques utilisées pour les modèles d'aide à la fertilisation. De nombreux pays ont entamé une réflexion sur l'intérêt d'utiliser une seule méthode pour réaliser l'ensemble des paramètres généralement nécessaires à l'interprétation agronomique.

Bibliographie :

Ciesielski, H ; Sterckeman T. 1998. A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and cations exchangeable in soils. *Agronomie* (1997), vol 17 p 9-16.

Dardenne 2011, L'application de la SPIR aux analyses de terre. Communication orale aux rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse, COMIFER, Reims, les 23 et 24 Nov 2011.

Matula, J. 2009. A relationship between multi-nutrient soil tests (Mehlich 3, ammonium acetate, and water extraction) and bioavailability of nutrients from soils for barley. *Plant Soil environ.*,55; 2009 (4): 173-180

Jean-A Neyroud and Peter Lischer, 2003. Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? *J Plant Nutr. Soil Sci* 2003, 166, 422-431.

Nkengafac Jefro, Elambo George Nkeng, Ejolle Eugene Ehabe and Ewald Schnug, 2013. A comparative study on the use of calcium lactate, calcium chloride, and Acidic ammonium Acetate-Ethylene Diaminetetra Acetic acid (AAAc-EDTA) for the quantification of extractable, P, K and Mg from acidic soils. *International Research journal of Pure and applied Chemistry* 3 (1):22-31, 2013

Vucans, R;. Lipenite I.; Livmanis J. , 2008, comparison of methods for the determination of phosphorus in carbonatic soils. *Agronomijas vestis (Latvian Journal of Agronomy)*, n°11 ,LLU,pp299-304

Zbiral J., Nemec P. 2009. Comparison of some soil extractants for determination of Boron. **Communications in soil science and plant analysis. Vol 40, issue 1-6 pages 96-105.**

Zbiral. J ; Nemec, P. 2005. Comparison of mehlich 2, mehlich 3, CAL, Schachtschabel, 0,01 M caCL₂, and aqua regia extractants for determination of potassium in soils. **Communications in soil science and plant analysis. Vol 36, issue 4-6 pages 795-803.**