

# VetAgro Sup

## Mémoire de fin d'études d'ingénieur

Analyse et modélisation des effets des  
prétraitements appliqués aux produits  
résiduaux organiques sur leur minéralisation  
en conditions contrôlées

*Séchage, broyage et ajout d'azote minéral*

Anna CARRAUD

Option Agronomie Production Végétale et Environnement

2016



# VetAgro Sup

## Mémoire de fin d'études d'ingénieur

Analyse et modélisation des effets des  
prétraitements appliqués aux produits  
résiduaux organiques sur leur minéralisation  
en conditions contrôlées

*Séchage, broyage et ajout d'azote minéral*

Anna CARRAUD

Option Agronomie Production Végétale et Environnement

2016

Maître de stage Virginie PARNAUDEAU

Enseignant référent Nathalie VASSAL



***« L'étudiant conserve la qualité d'auteur ou d'inventeur au regard des dispositions du code de la propriété intellectuelle pour le contenu de son mémoire et assume l'intégralité de sa responsabilité civile, administrative et/ou pénale en cas de plagiat ou de toute autre faute administrative, civile ou pénale. Il ne saurait, en cas, seul ou avec des tiers, appeler en garantie VetAgro Sup. »***



## **Remerciements**

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et soutien au cours de mon stage de fin d'études.

Je remercie tout d'abord très chaleureusement Virginie Parnaudeau pour sa bienveillance, son attention et tous ses bons conseils.

Je remercie Nathalie Vassal pour son appui en amont et au long du stage.

Je remercie également l'équipe du projet PROLAB, particulièrement Sylvie Recous, Sabine Houot, Caroline LeRoux, Nathalie Damay, pour leur aide et remarques constructives dans la compréhension des données et élaboration des démarches à suivre.

Je remercie l'ensemble de l'équipe UMR SAS pour leur accueil convivial, particulièrement Sihem pour nos grandes conversations, et les collègues de midi-jeux.



## RESUME

La minéralisation des produits résiduaux organiques (PRO) est mesurée en conditions contrôlées en laboratoire. Pour faciliter l'expérimentation, les échantillons de PRO sont séchés, broyés à 1 mm et de l'azote minéral est apporté au milieu d'incubation (instauration de conditions non limitantes en azote). Or ces prétraitements semblent modifier la minéralisation du carbone(C) et de l'azote(N).

Quels sont les impacts des prétraitements sur la minéralisation des PRO ? Comment modéliser ces effets en fonction des caractéristiques intrinsèques des PRO et de la minéralisation de l'azote et du carbone ? Pour y répondre, les cinétiques de minéralisation et les caractéristiques intrinsèques de 3 à 7 PRO incubés dans un même sol selon différents prétraitements sont comparées (PROLAB-ADEME). On observe avec le séchage une diminution de la minéralisation accompagné d'une forte volatilisation de  $\text{NH}_4$  et une complexification de la matière organique. L'intensification du broyage augmente la minéralisation du carbone et augmente l'immobilisation de N. L'ajout d'azote semble augmenter la minéralisation de C et amplifier l'immobilisation de l'azote.

Ces effets peuvent être en partie modélisés par des relations linéaires entre les variables de minéralisation et des variables caractéristiques des PRO. Cependant les résultats sont obtenus à partir d'un faible nombre d'observations : ils permettent de décrire des tendances et d'orienter la recherche de fonction de transposition des effets des prétraitements.

## ABSTRACT

The mineralization of residual organic matter can be estimated into laboratory (controlled conditions). In order to make the experimentation easier: we dry and grind the organic matter and inorganic nitrogen is provided (unlimited nitrogen conditions). But these pretreatments seem to affect carbon and nitrogen mineralization.

What are the pretreatments impacts on the mineralization of residual organic matters? How to model these effects in function of the intrinsic features of the residual organic matters and their mineralization? In order to answer, we compare the mineralization kinetics and intrinsic features of seven residual organic matters, using different pretreatment of the samples. We see that drying decreases the mineralization and causes ammonia volatilization and organic matter stabilization. Grinding raises carbon mineralization and nitrogen immobilization. The inorganic nitrogen addition seems to increase the carbon mineralization and nitrogen immobilization.

These effects can be modelled by linear relations between mineralization variables and residual organic matter features. The low number of observations allows us to describe trends and propose some relations as trails for transposition function in order to model pretreatments effects.



## Table des Matières

Introduction.....	1
La minéralisation de la matière organique et les facteurs qui l'influencent.....	1
Suivi de la minéralisation de la matière organique exogène .....	3
Modélisation de la minéralisation.....	4
Le projet PROLAB.....	5
Objectifs, problématique et démarche du stage .....	5
1. Matériel et méthodes.....	7
1.1. Matériel .....	7
1.1.1. Les sept PRO étudiés .....	7
1.1.2. Caractéristiques des PRO .....	7
1.1.3. Résultats d'incubation.....	8
1.2. Méthode.....	9
1.2.1. Structuration et mise en forme du jeu de données .....	9
1.2.2. Caractérisation morphologique des PRO .....	10
1.2.3. Analyses des données .....	10
1.2.4. Modélisation des effets des traitements .....	12
2. Effet des traitements des échantillons sur la minéralisation des PRO.....	14
2.1. Comparaison des prétraitements « norme » et « brut » .....	14
2.2. Effets du séchage.....	15
2.2.1. Effets sur le processus de minéralisation .....	15
2.2.2. Effets sur la composition initiale du PRO .....	15
2.2.3. Synthèse des effets du séchage .....	15
2.3. Effets du broyage.....	16
2.3.1. Effets sur le processus de minéralisation .....	16
2.3.2. Effets sur les caractéristiques physiques initiales des PRO .....	16
2.3.3. Synthèse des effets du broyage .....	16
2.4. Effets de l'ajout d'azote minéral .....	17
2.4.1. Effets sur le processus de minéralisation .....	17
2.4.2. Synthèses des effets de l'ajout d'azote minéral.....	17
3. Modélisation des effets des prétraitements sur la minéralisation des PRO.....	18
3.1. Modélisation mathématique de B1-S-N (« norme ») vers NB-NS-N (« brut »).....	18
3.1.1. Minéralisation du carbone .....	18
3.1.1. Minéralisation de l'azote.....	19



3.2.	Modélisation des effets du séchage.....	20
3.2.1.	Effet sur la composition initiale du PRO.....	20
3.2.2.	Effet sur le processus de minéralisation .....	21
3.3.	Modélisation des effets du broyage.....	22
3.3.1.	Effets sur les caractéristiques physiques des PRO .....	22
3.3.2.	Effets sur le processus de minéralisation .....	23
3.4.	Modélisation des effets de l'ajout d'azote.....	24
4.	Discussions .....	25
4.1.	Discussion des résultats .....	25
4.2.	Discussions de la méthode .....	25
4.3.	Extrapolation des relations obtenues .....	26
	Conclusion .....	26
	Bibliographie.....	28
	ANNEXES.....	30
	ANNEXE 1 : Caractéristiques chimiques des PRO, source PROLAB .....	30
	ANNEXE 2 : Fractionnement granulométrique .....	30
	ANNEXE 3 : Spectrofluorimétrie 3D et complexité .....	31
	ANNEXE 4 : Résultats de la caractérisation morphologique .....	32
	ANNEXE 5 : Cinétiques de minéralisation des prétraitements B1-S-N et NB-S-N .....	33
	ANNEXE 6 : Effet du séchage : essais de modélisation de l'influence de la stabilisation de la MO sur la minéralisation de CTMB, DS et FB par des régressions linéaires : .....	35
	ANNEXE 7 : Résultats des RLS entre les différentes fractions granulométriques .....	35



## Table des Figures

<b>Figure 1</b> Principaux processus de la dynamique de l'azote dans les sols cultivés (Nicorlardot et al.,1996).....	2
<b>Figure 2</b> Schématisation des transferts nets de C et N au cours de la décomposition des MO (Nicorlardot et al, 1996) .....	2
<b>Figure 3</b> Schéma et équations du module de minéralisation de STICS (Nicolardot et al, 2001).....	4
<b>Figure 4</b> Formalismes mathématiques utilisés pour transposer la température et l'humidité aux conditions in situ .....	4
<b>Figure 5</b> : Comparaison entre les données aux champs et les résultats d'incubation au laboratoire des traitements « norme » et « brut » .....	5
<b>Figure 6</b> Description des 7 PRO (source PROLAB) .....	7
<b>Figure 7</b> Principe d'analyse de la bio-accessibilité avec de la spectrofluorimétrie 3D, source : Jimenez 2015.....	8
<b>Figure 8</b> Schématisation du calcul de la Surface Spécifique totale .....	10
<b>Figure 9</b> Modèle de minéralisation m4 de Thuriès et al, 2001 .....	12
<b>Figure 10</b> Comparaison des incubations "B1-S-N" et "NB-NS-N" .....	14
<b>Figure 11</b> Cinétiques de minéralisation "NB-NS-N" et "NB-S-N" .....	15
<b>Figure 12</b> Indice de spectrofluorimétrie 3D de CTMB,DS,FB sur produit brut et sur produit congelé/lyophilisé, source LBE .....	15
<b>Figure 13</b> Cinétiques de minéralisation "B1-S-N", "B5-S-N" et "NB-S-N" .....	16
<b>Figure 14</b> Granulométrie en voie humide de CTMB, DS, FB, source PROLAB.....	16
<b>Figure 15</b> Azote minéral dans le sol .....	32
<b>Figure 16</b> Cinétiques de minéralisation "B1-S-N", "B1-S-N0" et "NB-S-N", "NB-S-N0".....	17
<b>Figure 17</b> ACP entre les variables de minéralisation et les variables de caractérisation des PRO .....	18
<b>Figure 18</b> Estimation de compL(NB-NS-N) à partir de différentes régressions linéaires .....	18
<b>Figure 19</b> Représentation graphique de la "qualité" des estimations de k1(NB-NS-N) et k2(NB-NS-N) .....	19
<b>Figure 20</b> Représentation de la linéarité entre NH4_MB et NH4_brut_MB .....	20
<b>Figure 21</b> Estimation de N175 (NB-NS-N) à partir de différentes régressions linéaires .....	20
<b>Figure 22</b> Modélisation de granH_f2_brut en fonction de granH_f2_norme et granH_f2_B5.S.....	22
<b>Figure 23</b> Représentation graphique de la minéralisation en fonction de la surface spécifique totale .....	24
<b>Figure 24</b> Minéralisation du carbone et de l'azote des sols témoins.....	25
<b>Figure 25</b> Schéma récapitulatif des relations retenues.....	27

## Table des Tableaux

<b>Tableau 1</b> Nomenclature des caractéristiques chimiques des PRO.....	7
<b>Tableau 2</b> Coefficients de corrélation entre les différentes variables de minéralisation de l'azote ....	13
<b>Tableau 3</b> Tableau de volatilisation de NH <sub>4</sub> exprimée en %NH <sub>4</sub> _brut.....	15
<b>Tableau 4</b> Corrélation des variables de minéralisation du carbone entre les traitements B1-S-N et NB-S-N .....	18
<b>Tableau 5</b> Corrélation des variables de minéralisation de l'azote entre les traitements B1-S-N et NB-S-N .....	19
<b>Tableau 6</b> Résultats des RLS entre les fractions de spectrofluorimétrie 3D "conglyoph" et les fractions équivalentes "brut" .....	20
<b>Tableau 7</b> Résultats des RLS entre les indices de complexité "conglyoph" et les indices équivalents "brut" .....	41
<b>Tableau 8</b> Résultats des régressions linéaires d'estimation de compl(NB-NS-N) par compl(NB-S-N) et autres variables (effet séchage) .....	41
<b>Tableau 9</b> Résultats des RLS entre la minéralisation de NB-NS-N et de NB-N-S en fonction des variables NH <sub>4</sub> _brut_MB et NH <sub>4</sub> _MB .....	42
<b>Tableau 10</b> Coefficients de corrélation des variables de minéralisation de N entre les prétraitements NB-NS-N et NB-S-N .....	22
<b>Tableau 11</b> RLS du rapport des coefficients de vitesse en fonction des rapports de granulométrie des différents fractions .....	23
<b>Tableau 12</b> Résultats des RLS de la minéralisation de NB-S-N et B5-S-N en fonction de B1-S-N .....	23
<b>Tableau 13</b> Corrélation entre les variables de minéralisation des différents niveaux de broyage .....	23
<b>Tableau 14</b> Résultats des RLS de la minéralisation en fonction des surfaces spécifiques totales.....	24
<b>Tableau 15</b> Résultats des RLS exprimant la minéralisation de l'azote de B1-S-N0 en fonction de B1-S-N .....	24

## Liste des sigles et abréviations

### Abréviation des Produits résiduaire organiques (PRO) étudiés

**CB** : Compost de boue

**DS** : Digestat voie sèche

**CTMB** : Compost issu de  
Traitements Mécano-Biologiques

**FB** : Fumier bovin

**FiV** : Fientes de volailles

**DL** : Digestat liquide

**STEP** : Boue de station d'épuration

ACP : Analyse en composantes principales

BDD : base de données

BM : biomasse microbienne

BMP : biochemical methane potential

C : carbone

Cx : indice de complexité

DCO : demande chimique en oxygène

ddl : nombre de degré de liberté

MB : matière brute

MO : matière organique

MS : matière sèche

N : azote

Norg : azote organique

NEOM : Non Extractible Organic Matter

PEOM : Poorly Extractible Organic Matter

PRO : produit résiduaire organique

PROLAB : protocole de caractérisation des produits résiduaire organique au laboratoire pour prédire leur comportement au champ

REOM : Readily Extractible Organic Matter

RLM : régression linéaire multiple

RLS : régression linéaire simple

SCE : somme des carrés des écarts

SEOM : Slowly Extractible Organic Matter

Sp : taille des fractions de MO issues de la Spectrofluorimétrie 3D

SPOM : Soluble extractible from Particular Organic Matter

SS : surface spécifique

UMR : unité mixte de recherche



## Guide des Figurés et des Nomenclatures

### PRO

CB	CTMB	STEP	DS	DL	FB	FiV
Compost de boue	Compost TMB	Boue de station d'épuration	Digestat voie sèche	Digestat liquide	Fumier bovin	Fientes de volailles
Violet	Rouge	Rose	Vert olive	Orangé	Vert	Bleu

### Prétraitements

Traitements des échantillons		PRO ayant subi le traitement
B1-S-N	« norme XPU 44-163 » = broyé 1mm, séché, avec azote	Tous
NB-NS-N	« brut » = non broyé, non séché avec azote	Tous
NB-S-N	non broyé, séché, avec azote	CTMB, DS, FB
B5-S-N	broyé 5mm, séché, avec azote	CTMB, DS, FB
NB-S-N0	non broyé, séché sans azote = N limitant	CTMB, DS, FB
B1-S-N0	broyé 1mm séché sans azote = N limitant	CTMB, DS, FB

### Code graphique des cinétiques de minéralisation

Couleur du trait	Rouge 	CTMB – compost TMB
	Vert olive 	DS – digestat voie sèche
	Vert 	FB – fumier bovin
Forme du figuré	Losange 	Séché (S)
	Carré 	Non séché (NS)
Remplissage des figuré	Plein 	Avec ajout d'azote minéral (N)
	Blanc 	Sans ajout d'azote minéral (N0)
Style du trait	Plein 	Non broyé (NB)
	Tiret 	Broyé 5mm (B5)
	Pointillé 	Broyé 1mm (B1)



## Introduction

L'exportation des récoltes d'un sol cultivé entraîne une rupture dans le cycle des éléments, notamment par des pertes en azote (N) et carbone (C). L'apport de matières organiques (MO) exogènes au système permet de les compenser. En se décomposant, ces matières organiques composées de carbone et d'azote apportent des éléments nutritifs assimilables aux cultures (effet fertilisant) et à long terme améliorent la structure du sol (effet amendant).

Les matières organiques les plus couramment apportées au champ sont les effluents d'élevage (fumiers, lisiers). Toutefois les sources se diversifient : on peut également utiliser des produits résultant d'autres activités agricoles, d'activités industrielles ou urbaines qui sont essentiellement constitués de matière organique, comme les digestats d'unité de méthanisation, les boues de station d'épuration ou les différents types de composts. Avant épandage au champ, les produits subissent ou non des traitements biologiques (compostage, digestion anaérobie ou méthanisation), physico-chimiques (épaississement, déshydratation par filtrage, centrifugation, séchage, chaulage, broyage) ou d'hygiénisation. Les produits résiduels organiques (PRO) correspondent à l'ensemble de ces produits organiques, épandus au champ dans une logique de recyclage de la MO.

Cependant, l'épandage de ces produits en quantités trop importantes ou à des périodes inadaptées présente des risques pour l'environnement. Par exemple, un excès de lixiviation d'azote (sous forme de nitrates) peut contaminer les nappes phréatiques, perturbant l'écosystème en dépendant (eutrophisation). A l'inverse, le stockage de carbone par les sols cultivés présente un intérêt positif contre le réchauffement climatique et l'émission de CO<sub>2</sub>.

L'estimation de l'évolution de la matière organique dans les sols est possible grâce à des modèles de minéralisation. Ces derniers résultent de la combinaison d'une représentation schématique de la MO et d'un formalisme mathématique composé d'une ou plusieurs équations. Les variables de ces dernières correspondent aux facteurs influençant la biodégradation. D'une part ces modèles permettent d'estimer, de prédire le devenir de la MO dans le sol, d'autre part ils sont utilisés pour comprendre les processus à l'œuvre. Ils sont basés sur des résultats d'expérimentation. Les expérimentations au champ approchent bien le fonctionnement *in situ* des sols, dans des conditions similaires aux terres cultivées. Mais les dispositifs sont lourds et coûteux à mettre en place (sites expérimentaux de longues durées, avec équipements appropriés de prélèvement et mesure de la température, humidité,...). De plus, de nombreux facteurs varient et rendent l'interprétation complexe. On privilégie les expérimentations au laboratoire en conditions contrôlées et qui permettent de faire varier un seul paramètre à la fois. Cependant, l'obtention de résultats rendant compte des processus ayant lieu dans le sol nécessite la transposition des observations au laboratoire aux conditions *in situ*. On utilise pour cela des fonctions de « correction » (notamment pour la température et l'humidité).

Dans ce travail, on s'intéressera plus particulièrement aux impacts générés par les traitements du protocole d'observations au laboratoire sur la dégradation de la matière organique des PRO.

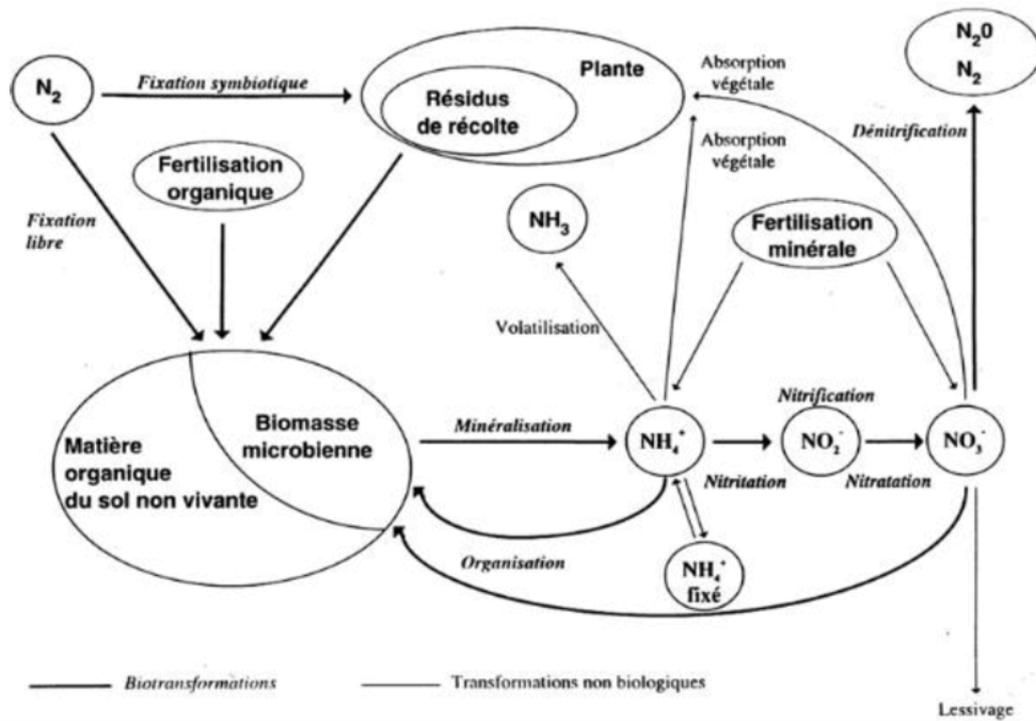


Figure 1 Principaux processus de la dynamique de l'azote dans les sols cultivés (Nicorlardot et al., 1996)

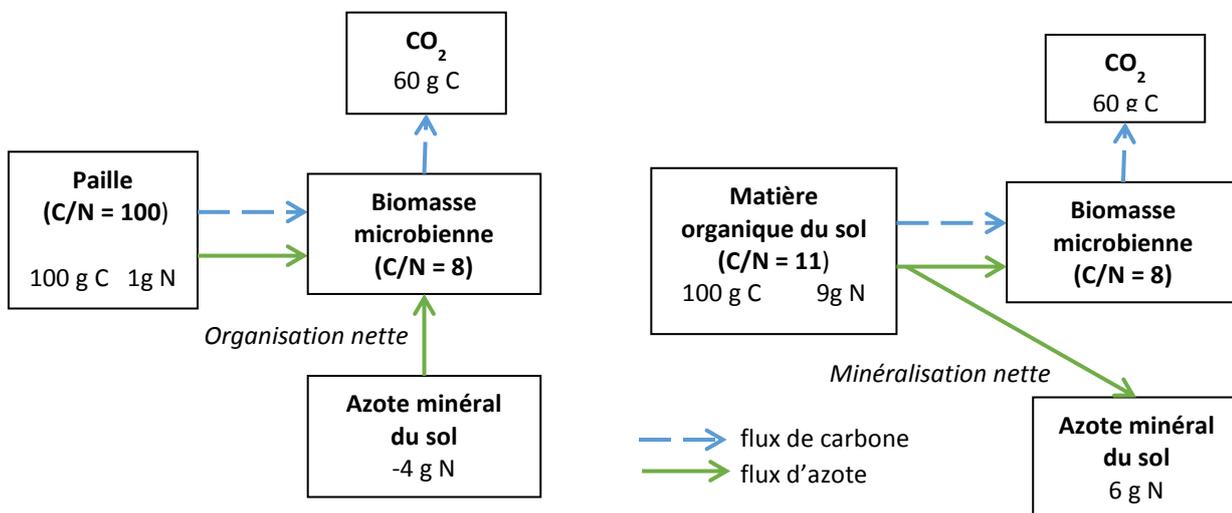


Figure 2 Schématisation des transferts nets de C et N au cours de la décomposition des MO (Nicorlardot et al, 1996)

## La minéralisation de la matière organique et les facteurs qui l'influencent.

L'azote se trouve sous différentes formes dans le sol. Ces biotransformations (passage d'une forme à l'autre) s'effectuent au sein du cycle de l'azote (Figure 1). Dans le sol, les formes minérales de l'azote sont les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), molécules solubles directement assimilables par les végétaux et lixiviables, et les ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) fixés sur les complexes argilo-humiques. L'azote est également présent sous une autre forme : l'azote organique ( $\text{N}_{\text{org}}$ ), qui se caractérise par son association au carbone, oxygène, hydrogène, au sein des molécules synthétisées par les organismes vivants.

La minéralisation (dite « brute ») correspond à la dégradation de l'azote organique (provenant de la matière organique du sol ou exogène) en ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Cette réaction peut se réaliser spontanément dans le milieu mais elle est majoritairement effectuée par la flore microbienne et microfaune du sol (Davet, 1996). L'organisation ou immobilisation (dite « brute ») correspond au processus inverse : l'azote ammoniacal ou nitrique est assimilé par la biomasse microbienne et se retrouve ainsi sous forme organique. Ces deux réactions sont deux processus concurrents et simultanés. On utilise le terme de minéralisation nette pour désigner la différence entre minéralisation brute et organisation brute. La faune microbienne responsable de ces réactions est très variée (minéralisation possible en aérobiose et en anaérobiose).

La dynamique de l'azote dans le sol est fortement corrélée à celle du carbone (Figure 2). En effet, lors de la minéralisation de la matière organique, le carbone organique est utilisé comme substrat énergétique par les micro-organismes hétérotrophes. Stimulés par la présence de matière organique facilement dégradable, ils assimilent l'azote minéral nécessaire à leur croissance (anabolisme). La libération dans le sol d'azote minéral (minéralisation nette du N en excès par rapport aux besoins des micro-organismes) ou diminution d'azote minéral (organisation nette par la microflore du sol) dépend de la concentration et de l'accessibilité de l'azote et du carbone au sein des matières organiques exogènes (Swift *et al*, 1979). L'immobilisation est transitoire, car après épuisement des sources de MO facilement dégradables, on observe la re-minéralisation du N immobilisé (Davet, 1996).

L'état des besoins azotés des micro-organismes du sol caractérise la compétition entre les micro-organismes et les plantes, tous deux consommateurs d'azote minéral. Il est donc essentiel de connaître et comprendre les facteurs influençant l'activité enzymatique des micro-organismes, intervenant directement sur le processus de minéralisation. Ces facteurs interviennent au niveau (i) de la nature des substrats, (ii) des conditions du milieu et (iii) du contact MO-sol.

### (i) Nature de la matière organique exogène

La qualité de la MO, c'est-à-dire sa nature et son origine influence sa minéralisation (Heal *et al*, 1997). Les molécules constituant la matière organique sont plus ou moins dégradables. Dans les résidus de culture et matières organiques d'origine végétale, on considère les composés solubles, l'hémicellulose, la cellulose et la lignine comme des composés déterminant pour la minéralisation (ordre de biodégradabilité décroissant) (Derenne et Largeau, 2001). Lors de la minéralisation les molécules simples de faibles poids moléculaires sont dégradées en premières, puis suivent les éléments moins dégradables telles que la cellulose. La proportion d'azote et de carbone (rapport dit C/N) constituant la MO influence sa dégradation (couplage des cycles du carbone et de l'azote) (Constantinides et Fownes, 1994). Il est communément admis qu'un rapport C/N des résidus végétaux inférieur à 20-25 entraîne une minéralisation nette et au contraire un rapport supérieur entraîne une organisation nette. Cependant certains produits résiduels organiques dont le C/N est inférieur à 20 provoquent de l'organisation en conditions contrôlées, sur une durée plus ou moins longue (Parnaudeau, 2005).

La matière organique exogène est mélangée à 25g de sol, et placée dans un bocal fermé dont on maintient l'humidité à l'humidité de la capacité au champ et la température à 28°C. Le sol incubé seul sert de témoin.

- un bécher de soude placé dans le bocal piège le CO<sub>2</sub> dégagé, qui est quantifié par titrage de la soude à intervalle régulier
- une quantité définie de sol est prélevée à intervalle régulier, pour réaliser l'extraction à l'acide chlorhydrique de l'azote minéral (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> migrent dans la solution et sont titrés).

Le protocole prévoit l'ajout d'azote minéral dans le bécher, avant le lancement de l'incubation. La quantité est calculée afin de placer le milieu en conditions d'azote non limitant. Cette disposition permet de ne pas minimiser la minéralisation du carbone, à cause d'un manque d'azote disponible dans le milieu (corrélations des cycles C et N). On estime ainsi la minéralisation potentielle intrinsèque de la MO exogène.

En effet, certaines boues de station d'épuration et certains effluents d'élevage organisant en début de décomposition et ayant un C/N comparable se conduisent différemment : les premières finissent par induire une minéralisation nette, vers 80 jours (Parnaudeau *et al*, 2004) alors que les seconds entraînent encore à 160 jours une organisation nette (Parnaudeau *et al*, 2006). La diversité de la nature des PRO et leur hétérogénéité des PRO rendent leur comportement très varié.

De plus, l'agencement de des molécules au sein des tissus organiques détermine leur accessibilité, influençant ainsi leur décomposition (Bertrand *et al*, 2006).

Certains des traitements subis, comme le compostage, stabilisent la matière organique et rendent le PRO plus homogène.

#### (ii) Conditions du milieu

Le climat conditionne l'intensité de l'activité des micro-organismes. L'agitation accrue des molécules avec la hausse de température accélère mes réactions enzymatiques de façon exponentielle. L'humidité de la couche minéralisante influence la diffusion des gaz, des solutés et le mouvement des micro-organismes. Leur développement est également fonction de la biodisponibilité de l'eau.

Les caractéristiques du sol sont des facteurs influençant la minéralisation, tels que la taille des agrégats, le pH, la disponibilité en O<sub>2</sub>, le taux d'argile.

La disponibilité en azote dans le sol joue également un rôle car elle conditionne l'équilibre entre la minéralisation et l'organisation. Si le sol présente une faible teneur en nitrate, la minéralisation peut être limitée par un manque d'azote nécessaire aux synthèses protéiques des micro-organismes (Recous *et al*, 1995).

#### (iii) Contact Matière organique - Sol

Le contact entre le sol et la matière organique exogène (contact MO-sol) est déterminant dans la minéralisation de cette dernière car il affecte le potentiel de colonisation des micro-organismes, la disponibilité de l'azote, et la dynamique hydrique (Magid *et al*, 2006). Cette interface MO-sol dépend des caractéristiques de la matière organique (composition chimique, traits morphologiques, tailles des particules) et du type de sol (structure, taille des agrégats) (Giacomini *et al.*, 2007).

Cette surface de contact peut se caractériser par la surface spécifique du PRO ou du résidu de culture. Il s'agit de la surface « réelle » exprimée en cm<sup>2</sup> par unité de masse (cm<sup>2</sup>/g). Cette surface augmente lorsque la taille des particules diminue (par broyage de la MO par exemple). (Angers et Recous, 1997) montre que la diminution de la taille des particules de résidu augmente la minéralisation pour les résidus à fort C/N (paille de blé), mais que l'effet est beaucoup plus disparate pour les résidus à faible C/N. La réduction de la taille des particules homogénéise leur distribution et favorise l'accès aux nutriments et à l'eau.

### **Suivi de la minéralisation de la matière organique exogène**

Une méthode classique de suivi consiste à mesurer les quantités de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'azote minéral (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) émises par une quantité de sol donnée, placée dans un « incubateur » en conditions contrôlées (Chèneby *et al*, 1994). On quantifie ainsi le flux net de minéralisation (différence observée entre la minéralisation et l'organisation).

Un dispositif expérimental a été normalisé pour quantifier les flux de minéralisation du sol en laboratoire, sous la norme AFOR XPU 44-163 : protocole présenté dans l'encart ci-contre.

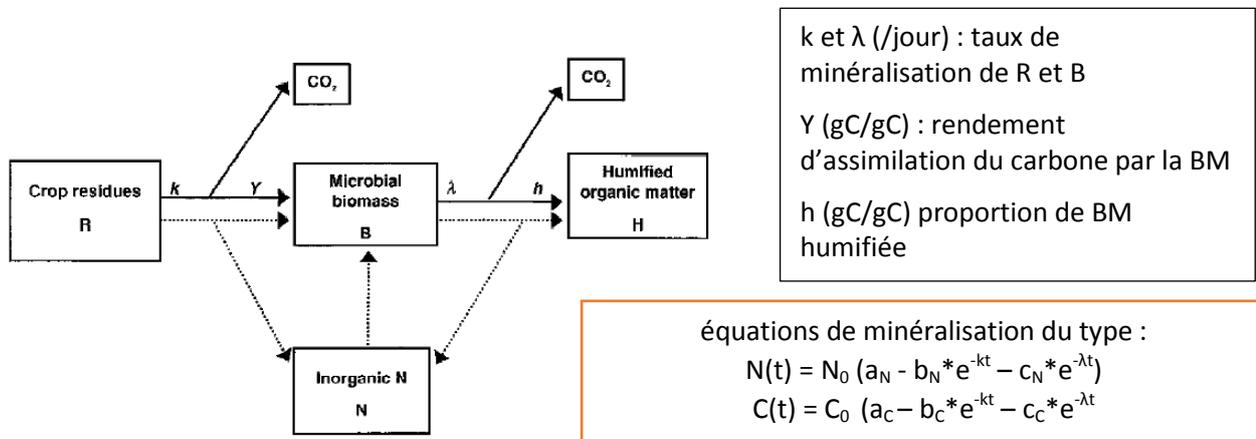


Figure 3 Schéma et équations du module de minéralisation de STICS (Nicolardot et al, 2001)

**Loi de Van't Hoff ou loi du  $Q_{10}$  :**

$$f(T) = e^{k(T-t_{réf})}$$

T : température moyenne journalière en °K  
 $T_{réf}$  : température de référence en °K (15°C)  
 K : coefficient de Van't Hoff (0.115 pour humus)

**Facteur humidité :**

$$f(pF) = \frac{pF - pF_{min}}{pF_{max} - pF_{min}}$$

pF : humidité du sol incubé  
 $pF_{min}$  = humidité au point de flétrissement  
 $pF_{max}$  = humidité à la capacité au champ

Figure 4 Formalismes mathématiques utilisés pour transposer la température et l'humidité aux conditions in situ

Il est possible de quantifier les flux bruts de minéralisation par traçage isotopique de C et N, mais le suivi des flux nets reste plus aisé et moins coûteux en termes de matériel.

Au terme de l'expérimentation, on obtient les cinétiques de minéralisation nette du carbone et de l'azote.

### **Modélisation de la minéralisation**

Il existe différents modèles de minéralisation de la matière organique exogène, plus ou moins complexes et plus ou moins spécifiques à un contexte pédoclimatique ou à une culture, en fonction de leurs objectifs (test d'hypothèses pour la recherche ou réalisation d'estimation à destination des outils d'aide à la décision). Le couplage entre la minéralisation de l'azote et du carbone n'est pas toujours pris en compte.

Les entrées des modèles de minéralisation correspondent généralement à la quantité et qualité de la matière organique apportée, aux conditions du milieu. Des équations mathématiques (constituant le formalisme mathématique) régissent les relations entre la représentation de la matière organique (divisée en plusieurs compartiments) et les facteurs influençant la réaction. Par résolution de ces équations, on obtient à la sortie du modèle la quantité d'azote et/ou de carbone minéralisé en fonction du temps,  $N(t)$  et/ou  $C(t)$ . L'échelle spatiale de modélisation est principalement celle du champ et l'échelle temporelle est journalière.

Par exemple, le module de minéralisation du modèle STICS, développé par Nicolardot et al. (2001), couple les cycles du carbone et de l'azote. Il considère 3 pools de matière organique, chacun caractérisé par une quantité de carbone, d'azote et un taux de minéralisation. (Figure 3)

- la MO exogène (résidus de culture, déchets organiques, rhizodéposition,...)
- la biomasse microbienne
- la matière organique humifiée (peu ou pas biodégradable)

La dynamique de l'azote est régie par le taux de carbone et le ratio C/N du compartiment, qui reste constant en condition d'azote non limitant.

Le formalisme mathématique d'un modèle contient des paramètres qui nécessitent un ajustement par expérimentation, afin d'assurer la continuité entre les résultats simulés et les résultats mesurés. C'est le cas des coefficients  $a_N, b_N, c_N$  de STICS établis à partir des études d'incubation des PRO en conditions contrôlées (référéncés par rapport à un temps normalisé).

Lorsque les modèles sont paramétrés avec des résultats de minéralisation obtenus en laboratoire, en conditions contrôlées, une transposition aux conditions *in situ* (et à leurs variations en fonction du temps) est nécessaire pour rendre compte des processus opérant au champ. Pour cela, on utilise des fonctions de corrections, notamment en termes de température et d'humidité. Pour ces dernières, les fonctions usuellement utilisées ont été proposées par Andren et Paustian (1987) et décrivent l'effet de la température et de l'humidité du sol sur les transformations du carbone et de l'azote par des relations exponentielles (Figure 4).

Dans la littérature, on constate que les modèles les plus mécanistes sont initialement basés sur le processus de restitution des résidus de culture au sol (Cannavo *et al*, 2008). Ils ont été adaptés afin de prendre en compte d'autres types de matières organiques tels que les PRO, d'autant plus que leur utilisation augmente, et que les formes de restitution au sol se diversifient (différents types de labour, prétraitements variés,...) (Houot *et al*, 2014).

- **Norme** : PRO séché, broyé 1mm, ajout Nmin
- **Brut** : PRO non séché, non broyé, ajout Nmin
- **Champ**

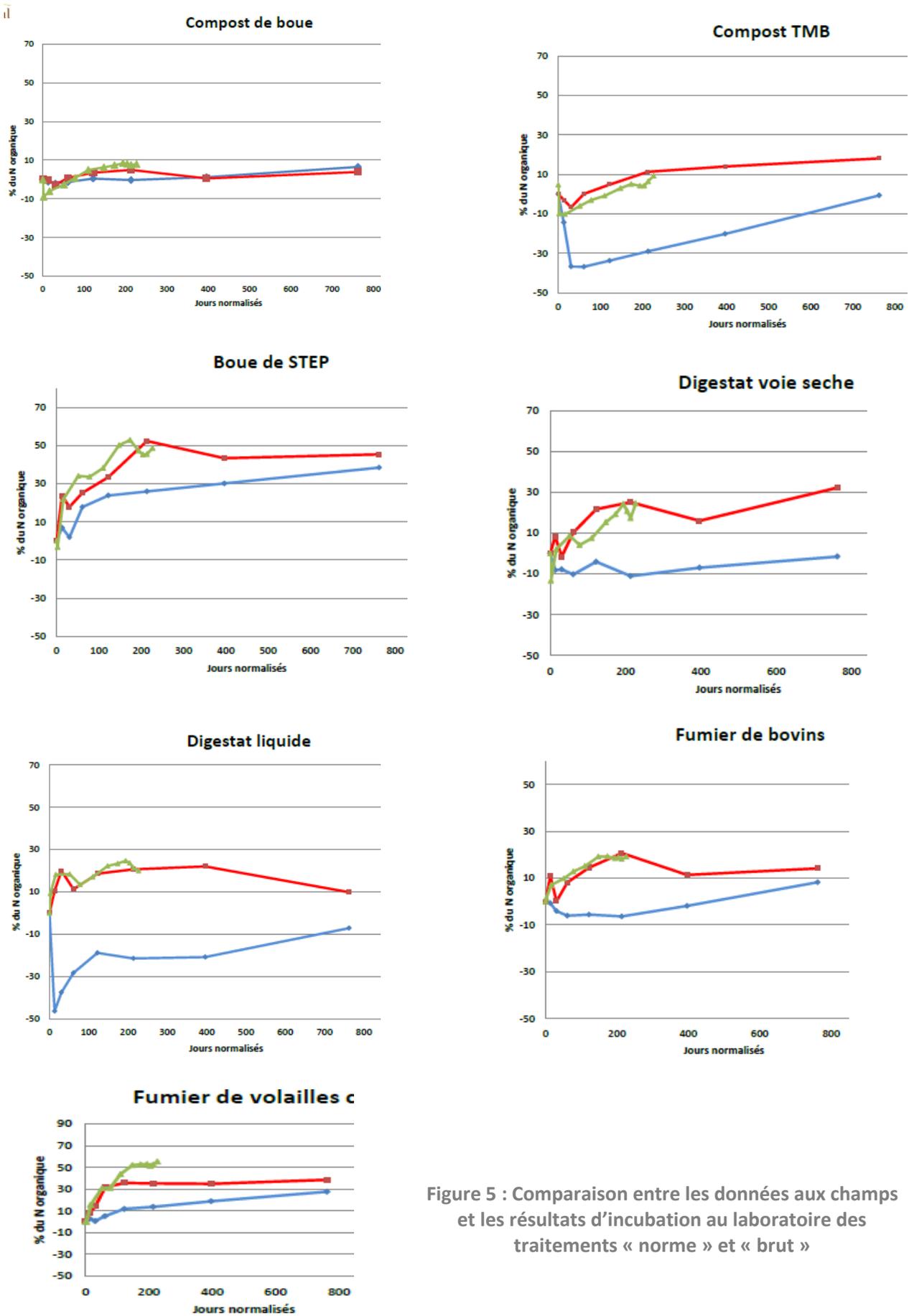


Figure 5 : Comparaison entre les données aux champs et les résultats d'incubation au laboratoire des traitements « norme » et « brut »

## Le projet PROLAB

Lorsqu'on compare la disponibilité potentielle de l'azote de certains PRO calculée à partir leurs résultats d'incubation et la mesure de cette minéralisation au champ, les résultats ne sont pas toujours concordants (Paumard, 2008).

C'est en partant ce constat qu'en 2013, des acteurs de la recherche (INRA UMR Ecosys, UMR SAS, LBE, CIRAD, ESITPA), un institut technique (Arvalis) et un laboratoire d'analyse (LDAR) ont lancé le projet PROLAB (financé par l'ADEME<sup>1</sup>) : protocole de caractérisation des produits résiduels organiques au laboratoire pour prédire leur comportement au champ. Il part de l'hypothèse que les traitements appliqués aux PRO avant ou au cours de leur incubation influencent le résultat et explique le différentiel entre les résultats de minéralisation *in situ* et au laboratoire. Le projet a notamment pour but d'étudier l'influence des modes de préparation des échantillons de PRO et des conditions opératoires, et de quantifier leurs effets en vue de paramétrage d'outils d'aide. On s'intéresse dans ce stage aux effets (i) du séchage, (ii) du broyage et (iii) de l'ajout d'azote minéral sur la minéralisation des PRO. En effet, ces traitements impactent des facteurs de la minéralisation, car ils peuvent influencer la composition initiale du PRO (volatilisation de l'ammoniac), les surfaces de contact MO-sol (augmentation de la surface accessible et homogénéisation par le broyage), et l'équilibre entre minéralisation et organisation (ajout d'azote minéral).

Des analyses du projet PROLAB déjà réalisées ont montré que les résultats au champ sont quasiment identiques aux résultats mesurés sur les PRO frais (c'est-à-dire brut, sans prétraitement) au laboratoire (Figure 5). Cette faible différence entre l'absence de prétraitement et les résultats au champ corrobore l'hypothèse que les prétraitements des échantillons sont à l'origine de l'écart entre les observations au laboratoire suivant le protocole normé et les observations au champ ? Nous avons donc considéré dans le projet que les résultats de minéralisation obtenus sur les PRO sans prétraitement sont assimilables à ce qui se passe au champ.

### Objectifs, problématique et démarche du stage

Les incubations de sol étant terminées et les différentes expériences menées à leur terme, le projet PROLAB arrive à sa phase d'analyse de résultats, en vue de leur modélisation. Le stage a pour objectifs d'analyser les effets observés du séchage, du broyage, et de l'ajout d'azote sur les résultats de minéralisation, puis de les modéliser pour proposer *in fine* des facteurs de transposition du laboratoire au champ. Nous chercherons à répondre à la problématique suivante :

**Quels sont les impacts de la préparation (prétraitements) des échantillons de matière organique sur la minéralisation des PRO lors des incubations ?**

**Comment modéliser ces effets en fonction des caractéristiques intrinsèques des PRO et des prétraitements ?**

---

<sup>1</sup> Agence de l'environnement et de la maîtrise des énergies



Dans une première partie, on présente le matériel et la méthode utilisés. Ensuite on expose les résultats en deux parties distinctes. Le deuxième partie correspond à l'analyse des cinétiques de minéralisation obtenues en laboratoire en réponse aux prétraitements appliqués<sup>2</sup> (séchage, broyage, disponibilité en azote) des PRO du projet PROLAB. L'étude des caractéristiques intrinsèques des PRO permet de confirmer ou d'infirmer les hypothèses quant aux processus en jeux. Puis une troisième partie présente les résultats de la modélisation des effets des prétraitements où on cherche des relations entre les variables de minéralisation des PRO et leurs variables de caractérisation. Enfin une quatrième partie est dédiée aux discussions des différents résultats présentés, avant d'aborder la conclusion.

---

<sup>2</sup> Pour simplifier les propos, nous parlons ici de prétraitement également pour l'ajout d'azote minéral, qui est plutôt une modification des conditions opératoires qu'un prétraitement d'échantillon au sens strict.

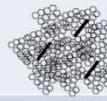
PRO	Grandes caractéristiques		
Compost de Boue	Solide ; hétérogène (boue+co-substrat ligneux), riche en N-NH4, en N, amendement		
Compost TMB	Solide ; homogène, pulvérulent, susceptible d'organiser N, souvent moyennement stabilisé		
Boue d'épuration urbaine pâteuse	Pâteux ; assez homogène ; riche en N, engrais organique, biodégradable		
Digestat voie sèche (solide)	Solide ; hétérogène (brins de paille humectés + fèces); riche en N, en NH4, normalement assez stabilisé par digestion		
Digestat brut liquide	Liquide+ petites particules ; riche en N, en NH4, normalement assez stabilisé par digestion,		
Fumier bovins	Solide ; hétérogène (paille + fèces), amendement mais souvent biodégradable, susceptible d'organiser N ; teneur variable en N, NH4		
Fientes de volailles sur copeaux	Solide ; hétérogène (fiente + copeaux) ; riche en N, en NH4		

Figure 6 Description des 7 PRO (source PROLAB)

Caractéristiques chimiques			
Nomenclature	Élément mesuré	Traitement de l'échantillon	Unité
MS	MS	Norme	%MB
Ntot_MB	Ntot	Norme	N g/kg MB
Ntot_MS	Ntot	Norme	N g/kg MS
NH4_MB	NH4	Norme	N g/kg MB
NH4_MS	NH4	Norme	N g/kg MS
NO3_MB	NO3	Norme	N g/kg MB
NO3_MS	NO3	Norme	N g/kg MS
Norg_MS	Norg	Norme	N g/kg MS
Ntot_brut_MB	Ntot	Brut	N g/kg MB
NH4_brut_MB	NH4	Brut	N g/kg MB
NO3_brut_MB	NO3	Brut	N g/kg MB
Norg_brut_MB	Norg	Brut	N g/kg MB
Ctot_MB	Ctot	Norme	%MB
Ctot_MS	Ctot	Norme	%MS
Corg_MB	Corg	Norme	%MB
Corg_MS	Corg	Norme	%MS
Ctot_cutcong_MS	Ctot	Cutter et congelé	%MS
DCO	DCO	Norme	mg/gMS
BMP_brut	BMP	Brut	N ml/gCH4
BMP_cutcong	BMP	Cutter et congelé	N ml/gCH4

Tableau 1 Nomenclature des caractéristiques chimiques des PRO

## 1. Matériel et méthodes

### 1.1. Matériel

Les données présentées en matériel proviennent toutes des analyses et expérimentations déjà réalisés aux seins des différentes tâches du projet PROLAB par le LDAR et le LBE<sup>3</sup>.

#### 1.1.1. Les sept PRO étudiés

Les échantillons de sept PRO de nature et caractéristiques différentes ont été placés en incubation pendant 6 mois (Figure 6). Il s'agit d'un compost de boue de station d'épuration (CB), d'une boue pâteuse de station d'épuration (STEP), d'un compost après Traitement Mécano-Biologique (CTMB), d'un digestat provenant d'une méthanisation par voie sèche de fumier bovin (DS), d'un digestat liquide (DL), d'un fumier de bovin (FB) et de fientes de volailles (FIV). Leur C/N est compris entre 9,4 et 16,7 (tableau ci-dessous), mais leurs cinétiques de minéralisation sont très différentes.

PRO	CB	CTMB	STEP	DS	DL	FB	FIV
Corg/Norg des PRO frais	12,0	16,7	9,4	14,9	11,9	13,0	10,6

L'ensemble de leurs caractéristiques se trouvent en ANNEXE 1.

#### 1.1.2. Caractéristiques des PRO

On dispose des différentes caractéristiques (chimiques, granulométriques, etc...) qui ont été mesurés pour chaque PRO, selon différentes modalités de traitements des échantillons. Les analyses ont été menés selon la « norme » en vigueur sur les PRO séchés, broyés à 1 mm mais également quelques-unes sur les PRO « bruts » (ni séchés, ni broyés).

On dispose de **caractéristiques chimiques** suivantes (unité et nomenclature dans le Tableau 1) :

- taux de matière sèche
- teneurs en azote total, en azote  $\text{NH}_4^+$ , en azote  $\text{NO}_3^-$  et en azote organique (Norg) : mesurés sur le produit brut et sur le produit séché-broyé 1mm.
- teneurs en carbone total, en carbone organique : mesurés sur le produit séché-broyé 1mm.
- DCO (demande chimique en oxygène) qui correspond à l' $\text{O}_2$  consommé par les micro-organismes (en  $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) et représente la matière organique chimiquement oxydable (approche indirecte de la teneur en carbone organique total).
- BMP (biochemical methane potential) qui correspond au méthane dégagé d'une minéralisation en milieu anaérobie (exprimé en  $\text{Nml/gCH}_4$ ) : mesuré selon 2 traitements des échantillons : sur produit congelé puis haché au cutter et sur produit brut

On dispose également des résultats de **fractionnement granulométrique** de CTMB, DS et FB, réalisés en voie sèche et en voie humide (protocole et nomenclature utilisée en ANNEXE 3).

Par ailleurs, une **caractérisation de la biodégradabilité<sup>4</sup> et de la bio-accessibilité<sup>5</sup>** des PRO a été réalisée, en utilisant la méthode développée par J. Jimenez (Jimenez, 2012), présenté en Figure 7.

<sup>3</sup> Laboratoire départemental d'analyse de l'Aisne et Laboratoire de l'Environnement (INRA Narbonne)

<sup>4</sup> Ensemble des facteurs limitant la minéralisation anaérobie : proportion de la fraction non-dégradable et bio-accessibilité de la fraction à haut potentiel méthanogène (Jimenez *et al*, 2014).

<sup>5</sup> Fraction à laquelle les micro-organismes ont accès, et dépendant de leur activité hydrolytique, de la durée du processus, des prétraitements appliqués avant dégradation (Jimenez *et al*, 2014).

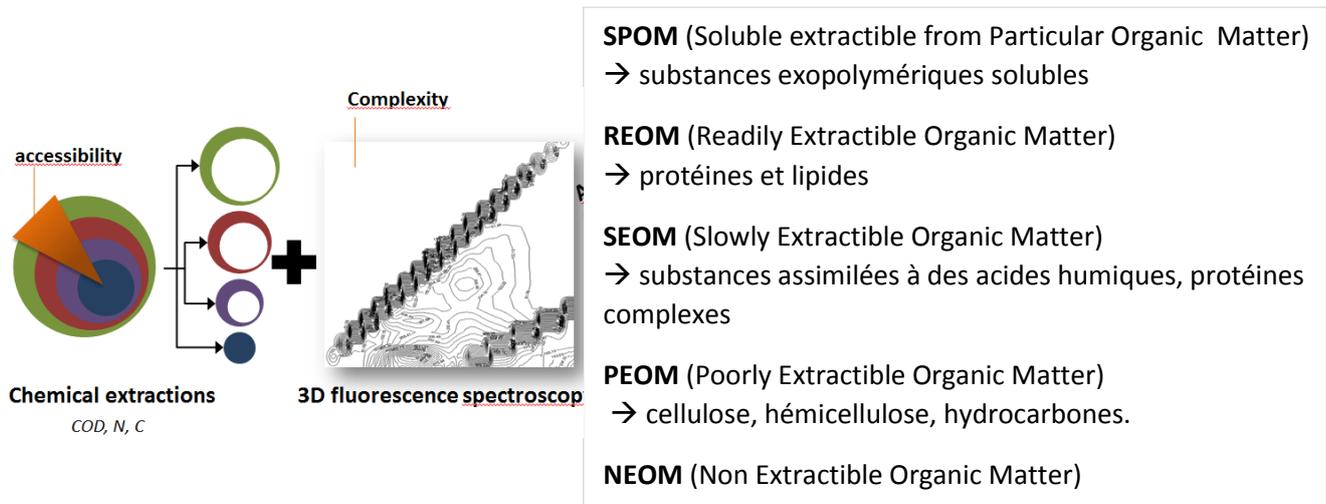


Figure 7 Principe d'analyse de la bio-accessibilité avec de la spectrofluorimétrie 3D, source : Jimenez 2015

Une extraction chimique séquentielle, utilisant plusieurs solvants d'acidité croissante, permet de révéler différents niveaux d'accessibilité. La matière organique est ainsi répartie en 5 catégories : par ordre de biodégradabilité : SPOM, REOM, SEOM, PEOM, NEOM où NEOM correspond à la MO non dégradée. On obtient la taille de ces fractions que l'on exprime en %DCO (appelées par la suite « fraction spectrofluorimétrique », abrégé *Sp*). Cette analyse a été réalisée selon deux modalités : après décongélation :

- le PRO est lyophilisé et broyé à 1mm : traitement *conglyoph* réalisé sur 7 PRO
- le PRO n'est ni lyophilisé ni broyé : traitement *brut*, réalisé sur tous les PRO sauf le DL

Cette extraction chimique est associée à une étude par spectrofluorimétrie 3D des fractions : en analysant l'état d'excitation des atomes (provoqué par la collision avec un photon) on obtient une caractérisation de la « complexité » de la MO. Le résultat est exprimé pour chaque fraction sous la forme d'un indice de complexité (abrégé *cx*). Egalement réalisé selon deux traitements des échantillons, on dispose des indices de complexité en *conglyoph* des 7 PRO mais seulement 4 en *brut*.

L'ensemble des nomenclatures utilisées sont présentées en Annexe 3.

### 1.1.3. Résultats d'incubation

Afin de déterminer leurs cinétiques de minéralisation du carbone et de l'azote, les 7 PRO ont été placés en incubation pendant 6 mois. Les échantillons de chaque PRO ont subi un des 6 traitements suivants avant d'être mélangé à un sol témoin et incubé en conditions contrôlées (28°C, à l'humidité de capacité au champ) :

Traitements des échantillons		PRO ayant subi le traitement
B1-S-N	« norme XPU 44-163 » = broyé 1mm, séché, avec azote	Tous
NB-NS-N	« brut » = non broyé, non séché avec azote	Tous
NB-S-N	non broyé, séché, avec azote	CTMB, DS, FB
B5-S-N	broyé 5mm, séché, avec azote	CTMB, DS, FB
NB-S-N0	non broyé, séché sans azote = N limitant	CTMB, DS, FB
B1-S-N0	broyé 1mm séché sans azote = N limitant	CTMB, DS, FB

Tous les PRO n'ont pas subi les six traitements car l'expérimentation est exigeante en temps et matériel.

Le traitement B1-S-N correspond au protocole normalisé d'incubation (voir encadré p.4), aussi appelé « norme ». Lors du traitement NB-NS-N, le PRO ne subit aucune modification et s'apparente au produit brut, épandu dans les champs. Ses résultats de minéralisation sont très proches des résultats mesurés au champ (voir introduction p.8)

On dispose de ces résultats d'incubation, comportant chacune 4 répétitions, dans les expressions suivantes :

- minéralisation nette de l'azote en mg N / kg de sol
- minéralisation cumulée de carbone en mg C / kg de sol
- vitesse de minéralisation du carbone en mg C / kg de sol / jour

Par ailleurs, la minéralisation du sol sans ajout de PRO est mesurée pour servir de témoin.



## 1.2. Méthode

L'ensemble des données ont été rassemblées et structurées dans une base de données (1.2.1). On a choisi de compléter cette dernière par une caractérisation morphologique des PRO (1.2.2). Puis une première analyse des résultats a été menée pour connaître les effets des prétraitements sur les PRO (1.2.3) et poser des hypothèses qui guideront la recherche de relations pour modéliser ces derniers (1.2.4).

### 1.2.1. Structuration et mise en forme du jeu de données

#### ○ Ecartement des valeurs aberrantes

La première étape de la construction du jeu de données est d'écartier les valeurs aberrantes pouvant subsister dans les résultats bruts issus des incubations (due à l'expérimentation : hétérogénéité, artefact). Le test de Grubbs a été retenu (car il décelait une valeur aberrante déjà repérée). Il compare les moyennes de chaque groupe à la moyenne de l'ensemble (formule ci-contre).

$$G = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{\min}}{s} \text{ ou } G = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{x}}{s}$$

Or ce test est très sensible et relève de faibles différences. Pour cela, à partir des valeurs sélectionnées par le test de Grubbs comme aberrantes, un second test a été effectué qui identifie les valeurs dont la différence avec la moyenne était supérieure à 10% de la moyenne des 4 répétitions. Ces valeurs sélectionnées successivement par les deux tests sont considérées comme aberrantes et enlevées de la base de données.

#### ○ Calcul de la minéralisation liée à l'apport de PRO (« effet PRO »)

Les résultats d'incubations mis à disposition expriment la minéralisation des PRO mélangés à du sol. Pour isoler la minéralisation spécifique de chaque PRO, le retranchement de la minéralisation du sol témoin (sans apport de PRO) a été réalisé.

De plus, ces résultats d'incubations ont été convertis en pourcentage d'azote organique apporté (%N) et en pourcentage de carbone organique apporté (%C). Cette expression permet de refléter sur les cinétiques de minéralisation la proportion du C et du N du PRO qui se dégrade au cours du temps et de comparer les cinétiques d'un même PRO entre elles.

#### ○ Structure de la base de données (BDD)

Il s'agit de regrouper au sein d'un même fichier les résultats d'incubation des différents PRO selon les prétraitements subis et leurs caractéristiques. On choisit de structurer la BDD tel qu'un individu (une ligne) corresponde à un PRO associé à son traitement (schéma ci-dessous).

	Traitements échantillons	Caractéristiques PRO			Minéralisation N			Minéralisation C			Vitesse de minéralisation de C		
	type_incubation	MS	Ntot	...	N0	N3	...	C0	C1	...	v1	v3	...
PRO1													
PRO2													

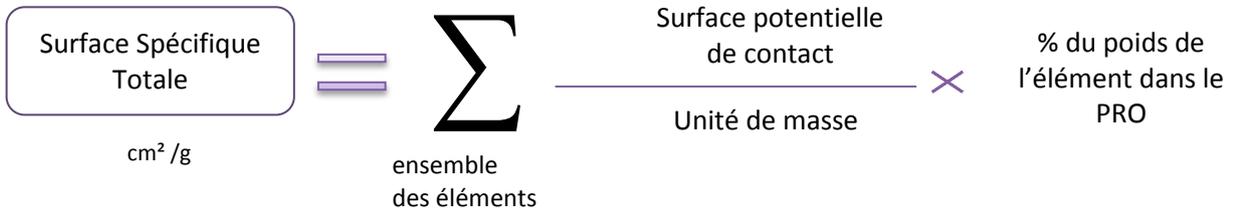


Figure 8 Schématisation du calcul de la Surface Spécifique totale

Ainsi, les résultats d'incubation du compost TMB (CTMB) ayant été broyé 1mm-séché-avec ajout d'azote (B1-S-N) et du CTMB ayant été broyé 5mm, séché, avec ajout d'azote (B5-S-N) représentent deux individus différents.

Chaque individu dispose de :

- variables décrivant les traitements subis (broyage ou non, séchage,...)
- variables caractéristiques des PRO : caractéristiques chimiques, granulométriques, spectrofluorimétrie 3D, ratio C/N
- variables de minéralisation : la minéralisation nette de l'azote exprimée en mN/gk sol et en %N, la minéralisation cumulée du carbone exprimée en mg/kg sol et en %C, et la vitesse de minéralisation du carbone exprimée en %C/jour

### 1.2.2. Caractérisation morphologique des PRO

En plus des résultats précédents du projet PROLAB, nous avons choisi de procéder à une caractérisation morphologique des PRO. En effet, (Angers et Recous, 1997) ont montré qu'empiriquement il est possible d'exprimer les modifications de la dynamique de minéralisation induites par le broyage de résidus de culture, par la prise en compte des changements de surfaces spécifiques. On détermine la surface spécifique du CTMB, DS et FB sur produit séché, non broyé. En se basant sur la méthode appliqué par (Iqbal *et al*, 2014), on utilise le protocole suivant pour chacun des trois PRO :

- (i) On distingue plusieurs types d'éléments constituant le PRO afin de déterminer des catégories d'éléments de même morphologie.
- (ii) On attribue pour chaque catégorie d'une forme géométrique représentative de sa morphologie.
- (iii) On prélève et on pèse pour chaque catégorie un échantillon le plus représentatif possible.
- (iv) On dénombre les éléments qu'il contient, on les pèse et mesure leurs dimensions. On calcule ainsi une surface potentielle de contact par élément. Sa division par le poids unitaire d'un élément donne une surface spécifique ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ).

Pour rendre compte des surfaces spécifiques totales de chaque PRO, on somme les surfaces spécifiques de chaque catégorie d'éléments d'un PRO en les pondérant par leur poids dans 1,00g du PRO (Figure 8). (Description des PRO et résultats en Annexe 4).

### 1.2.3. Analyses des données

- **Comparaison des prétraitements « norme » et « brut »**

On observe les résultats de l'incubation équivalant à la norme (B1-S-N) et on les confronte aux résultats du produit brut (NB-NS-N). Le test usuel de comparaison de moyenne, test de Student n'a pu être utilisé car les données ne suivent pas une loi normale. On utilise le test non paramétrique de comparaison de médiane de Wilcoxon, avec une probabilité de rejet à 5%. On réalise le test pour chaque date d'incubation, afin de déterminer s'il y a une différence significative entre les deux prétraitements.



○ **Détermination des différents effets des prétraitements**

Les prétraitements peuvent modifier d'une part les caractéristiques initiales du PRO (composition chimique, granulométrie, ...) et d'autre part influencer le processus de minéralisation (accessibilité, disponibilité en azote, ...). En fonction des hypothèses de départ du projet PROLAB, on étudie dans un premier temps les caractéristiques initiales des PRO : la composition initiale en azote et carbone pour l'effet du séchage et les caractéristiques physiques pour l'effet du broyage. Puis, dans un second temps, on réalise une analyse statistique sur les résultats d'incubation pour déterminer s'il y a un effet sur le processus de minéralisation. L'analyse statistique classique de la variance à un facteur (ANOVA) n'a pu être réalisée car les conditions de validité ne sont pas vérifiées (résidus non normaux et variances non homogènes). On choisit de comparer les cinétiques de minéralisation, deux à deux, en choisissant les traitements tels qu'un seul paramètre varie. Ainsi les traitements ont été appariés comme suit :

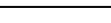
- Comparaison des traitements NB-S-N et NB-NS-N pour l'effet du séchage.
- Comparaison deux à deux des traitements B1-S-N, B5-S-N, NB-S-N pour l'effet du broyage.
- Comparaison d'une part des traitements B1-S-N0 et B1-S-N et d'autre part les traitements NB-S-N0 et NB-S-N pour l'effet dû à l'ajout d'azote minéral dans le milieu d'incubation.

Les traitements « intermédiaires » entre la norme XPU 44-163 (B1-S-N) et le produit brut (NB-NS-N) n'ayant été réalisés que sur les trois produits CTMB, DS, FB, l'analyse des effets des traitements est réalisée sur ces PRO uniquement.

On cherche à déterminer si les écarts observés entre les cinétiques de deux incubations sont significativement différents, à un temps donné. Pour cela on utilise le test statistique non paramétrique wilcoxon de comparaison de médiane (les données ne suivent pas de loi de normale).

D'un traitement à l'autre, les quantités d'azote apporté diffèrent, la comparaison des moyennes de minéralisation exprimées en mN/kg sol ou mC/kg sol fausserait le résultat. C'est pourquoi, les comparaisons ont été effectuées sur les données exprimées en %N et %C (voir 1.2.1).

Les cinétiques de minéralisation exprimées en %N ou %C ont été représentées en fonction du temps (Jours à 28°C). Sur les graphiques, la couleur du trait est propre à chaque PRO (commun au projet PROLAB), la forme du figuré renseigne sur le séchage ou non du produit, le remplissage du figuré indique l'ajout d'azote ou non, et le style du trait indique le niveau de broyage.

Couleur du trait	Rouge 	CTMB – compost TMB
	Vert olive 	DS – digestat voie sèche
	Vert 	FB – fumier bovin
Forme du figuré	Losange 	Séché (S)
	Carré 	Non séché (NS)
Remplissage des figuré	Plein 	Avec ajout d'azote minéral (N)
	Blanc 	Sans ajout d'azote minéral (N0)
Style du trait	Plein 	Non broyé (NB)
	Tiret 	Broyé 5mm (B5)
	Pointillé 	Broyé 1mm (B1)

Parallel 1st order 2 CM, three parameters

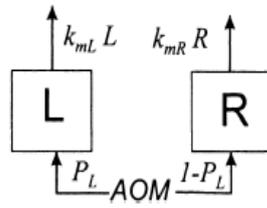


Figure 9 Modèle de minéralisation m4 de Thuriès et al, 2001

#### 1.2.4. Modélisation des effets des traitements

Nous avons initié deux approches de modélisations, correspondant à deux niveaux de complexité différents.

Une première approche, pragmatique, correspond à une modélisation « mathématique » où nous cherchons une relation pour transposer directement les résultats de minéralisation obtenus au laboratoire du protocole normalisé (B1-S-N) aux résultats de minéralisation des PRO bruts (NB-NS-N). (partie 3.1 du rapport)

Une deuxième approche, plus mécaniste, consiste à modéliser spécifiquement l'effet du séchage, du broyage, de l'ajout d'azote, par des relations entre les différentes variables de minéralisation et de caractérisation des PRO (parties 3.2, 3.3 et 3.4). On liste deux types de relations qui pourraient exister entre les variables :

- le traitement impacte la composition du PRO : la minéralisation est fonction des caractéristiques intrinsèques du PRO ( $\text{NH}_4^+$ ,...)
- le traitement impacte le processus de minéralisation : l'écart ou le rapport de deux traitements est fonction d'un écart ou rapport de deux variables caractérisant le processus de minéralisation

Pour la deuxième approche, on procède de la manière suivante pour chaque modélisation :

On réalise au préalable une étude des coefficients de corrélation entre les différentes variables de minéralisation d'une part et les variables des caractéristiques initiales des PRO d'autre part. On cherche ensuite une relation linéaire ( $Y=aX+b$ ) entre les variables sélectionnées en effectuant des régressions linéaires simples (RLS) par la méthode des moindres carrés<sup>6</sup>. Le coefficient de corrélation noté «  $r^2$  » représente la part relative de la variabilité totale de Y qui est expliquée par X. Ainsi la liaison linéaire entre X et Y est d'autant plus « intime » que  $|r^2|$  est voisin de 1. On utilise ce coefficient pour apprécier la qualité du modèle linéaire.

Un test de Fisher réalisé sur la RLS permet de juger sa significativité, avec un rejet à 5%. Des régressions linéaires multiples (RLM) sont réalisées pour augmenter la linéarité du modèle lorsque cela est possible<sup>7</sup>.

##### ○ Ajustements des cinétiques de minéralisation du carbone

On cherche des paramètres plus intégrateurs de la minéralisation pour faciliter et améliorer la caractérisation des cinétiques : variables moins nombreuses, indépendantes du temps, et moins dépendantes entre elles (notamment pour la minéralisation de l'azote exprimée en cumul). Pour cela, on ajuste les courbes de minéralisation du carbone sur le modèle m4 de (Thuriès *et al*, 2001). Il s'agit d'un modèle de minéralisation de la matière organique ajoutée à 2 compartiments (Figure 9) : un compartiment labile (L) de taille  $P_L$  et un résistant (R) de taille  $(1-P_L)$ . Leur minéralisation est représentée par une cinétique d'ordre 1 de constante  $k_{mL}$  et  $k_{mR}$  telle que :

$$C \text{ minéralisé } (\%C_{org}) = P_L \times e^{-k_{mL} \times t} + (1 - P_L) e^{-k_{mR} \times t}$$

<sup>6</sup> Minimisation des écarts entre les valeurs observées et les valeurs estimées par le modèle linéaire

<sup>7</sup> Le nombre de variables entrées dans le modèle doit être strictement inférieur au nombre d'observations pour avoir un nombre de degré de liberté (ddl) non nul. Le nombre de variable possible dépend donc du nombre d'individu considéré.

```

> cor(incubN[,2:8])
      N3      N7      N14      N25      N49      N91      N175
N3  1.0000000 0.8342417 0.8248512 0.8215881 0.8690983 0.8166234 0.7171660
N7  0.8342417 1.0000000 0.8879856 0.8542271 0.7779734 0.7719527 0.5328219
N14 0.8248512 0.8879856 1.0000000 0.9763905 0.9212052 0.8900618 0.7761529
N25 0.8215881 0.8542271 0.9763905 1.0000000 0.9508861 0.9290689 0.8264639
N49 0.8690983 0.7779734 0.9212052 0.9508861 1.0000000 0.9452835 0.8949645
N91 0.8166234 0.7719527 0.8900618 0.9290689 0.9452835 1.0000000 0.9198238
N175 0.7171660 0.5328219 0.7761529 0.8264639 0.8949645 0.9198238 1.0000000

```

Tableau 2 Coefficients de corrélation entre les différentes variables de minéralisation de l'azote

La somme des carrés des écarts (SCE) symbolisant l'écart entre la courbe modélisée et la courbe des mesures permet d'apprécier la qualité du modèle. Parmi les modèles proposés par Thuriès et al (2001), m4 présente de faibles SCE et peu de paramètres.

Dans la base de données, la nomenclature suivante a été choisie : « compl » pour le compartiment labile, k1 pour la vitesse du compartiment labile et k2 pour la vitesse du compartiment résistant.

- **Choix des variables de minéralisation de l'azote**

Contrairement aux cinétiques de minéralisation du carbone, celles de l'azote sont beaucoup plus irrégulières, il est difficile de les représenter par un modèle simple.

On procède à une étude des coefficients de corrélation des variables de minéralisation de l'azote afin de retenir quelques dates représentatives. Sur l'ensemble des cinétiques, on observe que les variables N25, N49 et N91 sont fortement corrélés (Tableau 2). On choisit de retenir les temps N3, N7, N14 et N175 pour caractériser la minéralisation de l'azote.

Dans la partie suivante, nous allons étudier les cinétiques de minéralisation afin de déterminer les effets des prétraitements (séchage, broyage, ajout d'azote minéral) sur la minéralisation du carbone et de l'azote des PRO. On s'intéresse aux caractéristiques des PRO pour identifier les processus mis en jeu.

On regarde tout d'abord la différence entre les PRO incubé sans prétraitement et les PRO incubé après prétraitements prévus par le norme XPU 44-163 (§ 2.1). Ensuite, on s'intéresse aux prétraitements un par un : 2.2 pour les effets du séchage, 2.3 pour les effets du broyage et 2.4 pour les effets de l'ajout d'azote minéral.

O= Oui  
N=Non

PRO	C1	C3	C7	C14	C21	C28	C49	C70	C91	C112	C133	C154	C175
CB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CTMB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
STEP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DS	0	0	0	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
DL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N
FB	0	0	0	N	N	N	0	0	0	0	0	0	0
FIV	0	0	N	0	0	0	N	N	N	N	N	N	N

Tableau des significativités entre les incubations **norme** et **brut** pour chaque PRO, en **%C et %C/jour** aux différents temps d'incubation du **carbone**

PRO	N3	N7	N14	N28	N49	N91	N175
CB	N	N	0	0	0	N	0
CTMB	0	0	0	0	0	0	0
STEP	0	0	0	0	0	0	0
DS	0	N	0	0	0	0	0
DL	0	0	0	0	0	0	0
FB	0	N	0	0	0	0	N
FiV	N	0	0	0	0	0	0

Tableau des significativités entre les incubations **norme** et **brut** pour chaque PRO, en **%N** aux différents temps d'incubation de **l'azote**

Figure 10 Comparaison des incubations "B1-S-N" et "NB-NS-N"

## 2. Effet des traitements des échantillons sur la minéralisation des PRO

### 2.1. Comparaison des prétraitements « norme » et « brut »

Nous cherchons tout d'abord à savoir si une différence entre les prétraitements norme et brut est observée sur les 7 PRO étudiés, et si cette dernière est significative.

Le test de comparaison wilcoxon (Figure 10) indique une différence de minéralisation de l'azote entre les deux prétraitements chez l'ensemble des PRO, excepté à quelques dates d'incubation. Ces dernières n'étant pas communes aux 7 PRO, et placées en début ou en fin d'incubation, on considère que la différence entre B1-S-N et NB-NS-N est significative sur l'ensemble des cinétiques. On observe sur les cinétiques de minéralisation de l'azote (en Annexe 5), que le prétraitement B1-S-N a tendance à provoquer ou augmenter de l'organisation par rapport au prétraitement NB-NS-N.

Pour la minéralisation du carbone, le test de comparaison (Figure 10) indique une différence significative entre B1-S-N et NB-NS-N pour le CB, le CTMB, la boue STEP, et le FB. On remarque sur les cinétiques de minéralisation (en Annexe 5) que le prétraitement B1-S-N a tendance à plus minéraliser que NB-NS-N. Excepté pour le Fumier bovin dont B1-S-N minéralise moins de carbone que NB-NS-N (différence significative). Ce dernier résultat allant à l'encontre des autres (et des hypothèses de PROLAB) semble dû à une diminution rapide de la vitesse de B1-S-N alors que la vitesse NB-NS-N continue d'augmenter légèrement.

Pour le DS, la FiV, ainsi que DL en fin d'incubation, il ne semble pas y avoir de différence entre les 2 prétraitements (Figure 10).

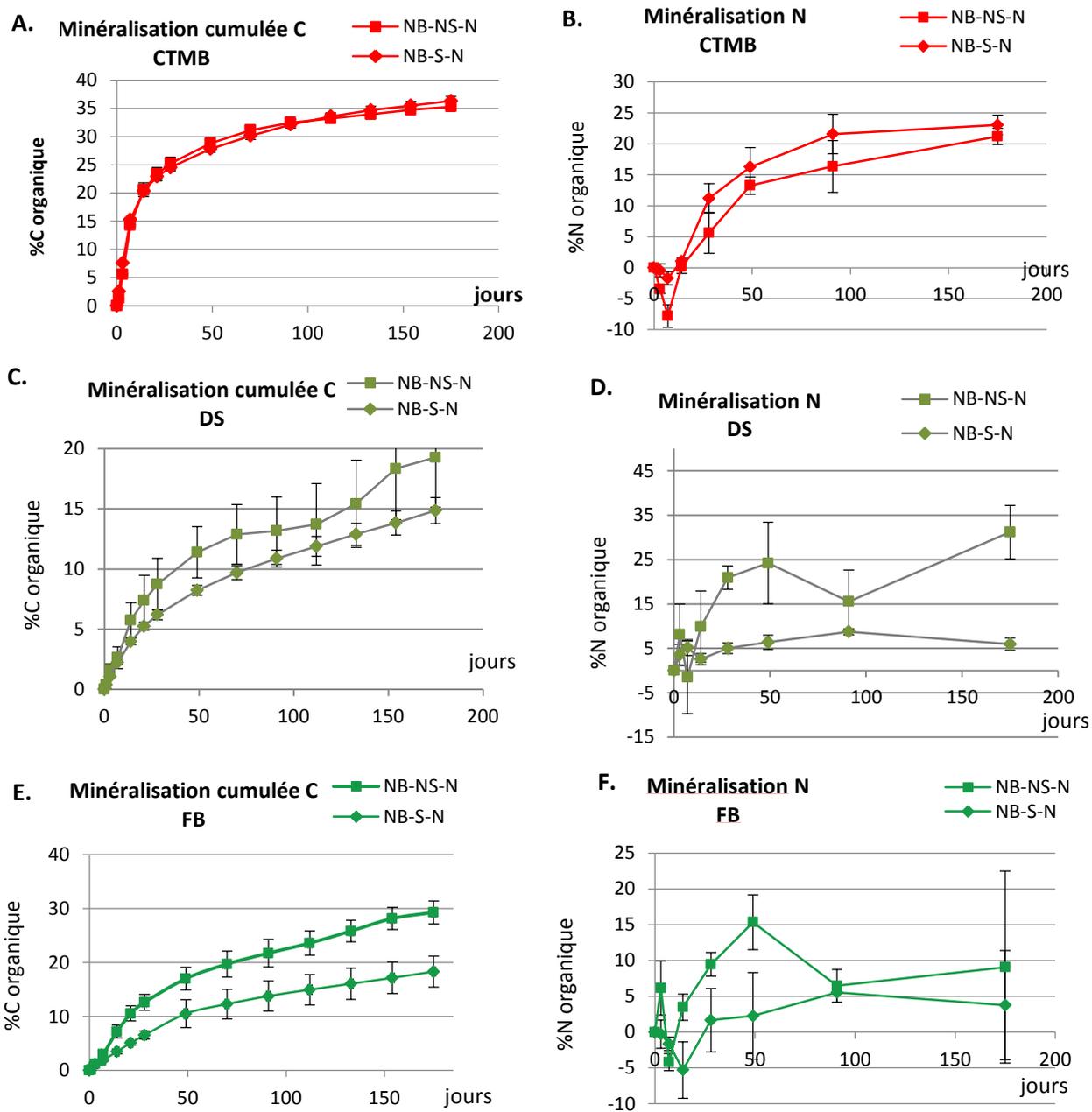


Figure 11 Cinétiques de minéralisation "NB-NS-N" et "NB-S-N"

■ produit brut  
 ■ produit congelé/lyophilisé

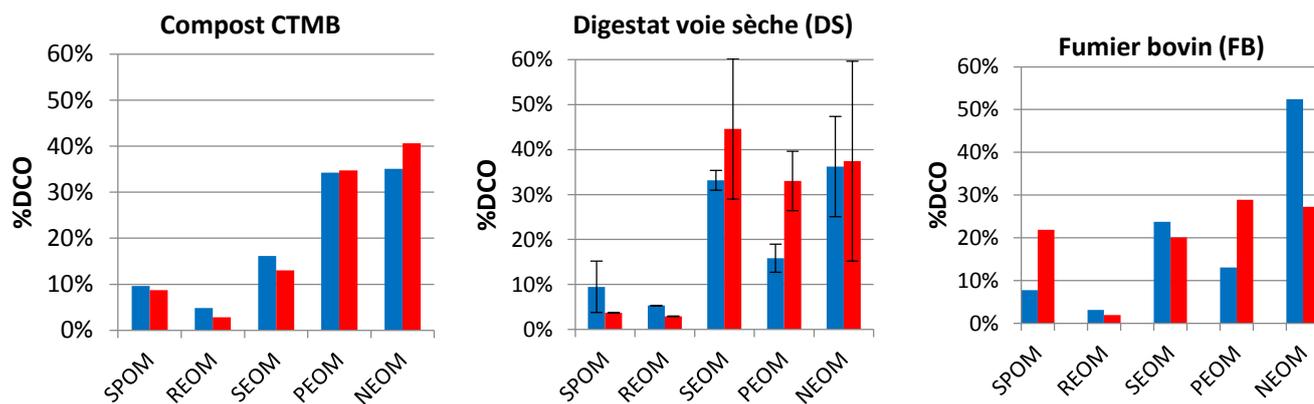


Figure 12 Indice de spectrofluorimétrie 3D de CTMB,DS,FB sur produit brut et sur produit congelé/lyophilisé, source LBE

## 2.2. Effets du séchage

### 2.2.1. Effets sur le processus de minéralisation

Pour la minéralisation du carbone de CTMB (Figure 11.A), la comparaison de moyenne indique qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux traitements. Quant à la minéralisation de l'azote (Figure 11.B), la différence entre les courbes n'est pas significative (excepté pour J3 et J7). On en conclut que le séchage n'a pas d'influence sur la minéralisation du carbone et de l'azote de CTMB.

Pour la minéralisation du carbone de DS (Figure 11.C), les courbes des deux traitements se confondent au début puis on observe une différence significative entre J14 et J49 ; au-delà elles se rejoignent. Cette dernière observation est due à la forte variabilité des mesures sur le traitement NB-NS-N. Pour la minéralisation de l'azote (Figure 11.D), les deux traitements ne présentent pas de différence significative au début, puis elles se distinguent à partir de J28 (excepté pour le point 91) où le traitement NB-NS-N devient supérieur à NB-S-N. Le séchage diminue la minéralisation du carbone et de l'azote de DS. L'allure de la courbe du traitement brut (« creux » entre J70 et J154) se retrouve globalement sur les 4 répétitions. Il est difficile d'expliquer cette inflexion autrement que par un artefact de l'expérimentation.

Pour la minéralisation du carbone de FB (Figure 11.E), le traitement NB-NS-N est significativement supérieur au traitement NB-S-N durant toute l'incubation. Et pour la minéralisation de l'azote de FB (Figure 11.F), les courbes sont significativement différentes, sauf pour les points J91 et J175 où elles se confondent. Cela semble dû à un artefact du témoin (non présenté) et une forte variabilité dans les résultats. Le séchage semble tout de même diminuer la minéralisation.

### 2.2.2. Effets sur la composition initiale du PRO

On observe sur les teneurs en ammoniac des PRO (Annexe 1) que le séchage entraîne une perte importante de  $\text{NH}_4^+$  pour les 3 PRO, allant jusqu'à 94% pour le digestat voie sèche (Tableau 3).

Pour les fractions issues de la spectrofluorimétrie 3D (Figure 12), on apparente les résultats sur produit « congelé/lyophilisé » à ceux sur le produit séché (§1.1.2). On remarque que le « séchage » a très peu d'effet sur le CTMB, mais il semble augmenter les fractions moins biodégradables (PEOM) du DS et FB.

**Tableau 3** Tableau de volatilisation de  $\text{NH}_4$  exprimée en % $\text{NH}_4$ \_brut

CB	-20 %
CTMB	-63 %
STEP	2 %
DS	-94 %
DL	-100 %
FB	-77 %
FIV	-45 %

### 2.2.3. Synthèse des effets du séchage

On note un contraste entre l'absence d'effet significatif du séchage sur la minéralisation du CTMB d'une part et sur la minéralisation du DS et FB d'autre part. On suppose que ce phénomène provient de la nature initialement très sèche du CTMB.

On suppose que le séchage amorce la minéralisation, entraînant une stabilisation de la matière organique et donc une augmentation des fractions complexes de MO. L'absence d'effet sur le CTMB serait peut-être due à son état déjà très sec.

La diminution de la minéralisation d'azote de DS et FB peut être due à la perte d'ammoniac qui entraîne une diminution de la quantité d'azote minéral mesurée lors de l'incubation.

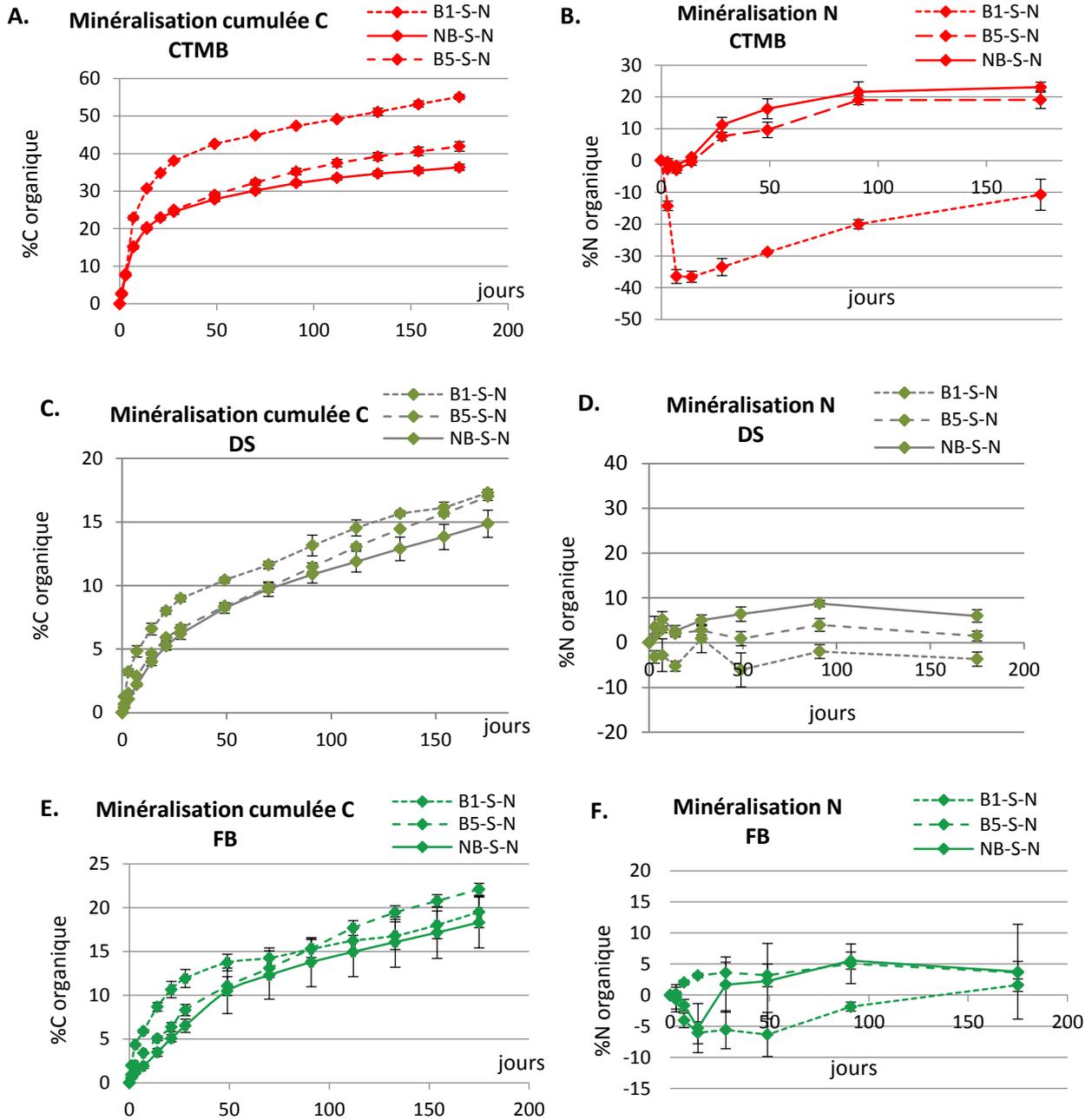


Figure 13 Cinétiques de minéralisation "B1-S-N", "B5-S-N" et "NB-S-N"

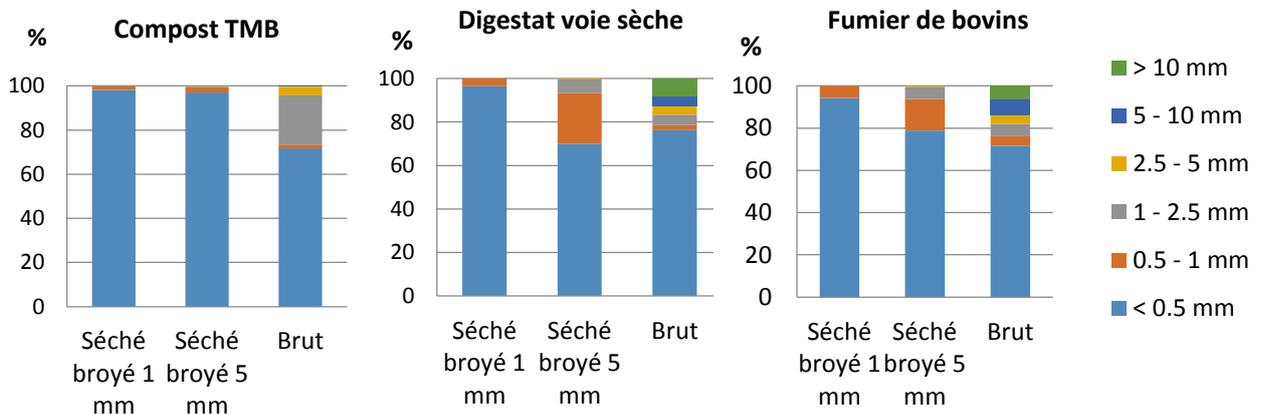


Figure 14 Granulométrie en voie humide de CTMB, DS, FB, source PROLAB

## 2.3. Effets du broyage

### 2.3.1. Effets sur le processus de minéralisation

Pour le compost TMB, on observe que les cinétiques de minéralisation du carbone (Figure 13.A) sont ordonnées telles que B1-S-N est supérieure à B5-S-N, elle-même supérieure à NB-S-N. Pour la minéralisation de l'azote (Figure 13.B), les courbes B5-S-N et NB-S-N ne présentent pas de différences significatives mais elles sont supérieures à la courbe du traitement B1-S-N. On en déduit que le broyage augmente la minéralisation du carbone et que le broyage « fin » (1mm) entraîne une immobilisation de l'azote minéral.

Pour le digestat par voie sèche, sur la minéralisation du carbone (Figure 13.C) on remarque que le traitement B1-S-N est significativement supérieur aux deux autres traitements, sauf sur le dernier temps d'incubation. Au début de l'incubation, les courbes B5-S-N et NB-S-N se confondent, puis à J70 B5-S-N devient supérieur à NB-S-N et égale à B1-S-N. On en déduit que le broyage augmente la minéralisation du carbone. Pour la minéralisation de l'azote (Figure 13.D), le traitement B1-S-N est supérieur aux 2 autres traitements. Le traitement B5-S-N est d'abord égal au traitement non broyé (NB-S-N) puis lui devient inférieur. Le broyage semble bien diminuer la minéralisation de l'azote, il entraîne plus d'immobilisation.

Pour le fumier bovin, sur la minéralisation du carbone (Figure 13.E) on observe que le traitement B1-S-N est supérieur à B5-S-N avant de se confondre en fin d'incubation. En début d'incubation B5-S-N est légèrement supérieur à NB-S-N, puis leur courbe se rejoignent rapidement. En fin d'incubation, les trois traitements ne présentent plus de différences significatives. Le broyage entraîne une augmentation de la minéralisation du carbone en début d'incubation, cette différence diminue progressivement. Pour la minéralisation de l'azote (Figure 13.F), l'ordre des courbes est légèrement différent : en début d'incubation, B5-S-N est supérieur aux deux autres traitements. Puis les trois courbes se confondent à partir de J28. Le broyage semble augmenter la minéralisation mais seulement sur les premiers temps de l'incubation.

### 2.3.2. Effets sur les caractéristiques physiques initiales des PRO

On remarque que les produits bruts présentent d'importantes fractions à granulométrie grossière qui sont fractionnées lors du broyage (Figure 14). Les effets du broyage entre 1mm et 5mm sont nettement visibles sur DS et FB qui possèdent des fractions supérieures à 5mm, contrairement au CTMB.

### 2.3.3. Synthèse des effets du broyage

On observe bien sur les minéralisations du carbone des 3 PRO, l'impact du broyage des produits qui augmente leur surface spécifique, favorisant l'accessibilité de la matière organique aux micro-organismes.

On observe une immobilisation plus forte de l'azote dans le sol avec le niveau de broyage. Ce résultat concorde à la demande supérieure en azote des micro-organismes suite leur activité accrue, provoquant une immobilisation de l'azote minéral du sol.

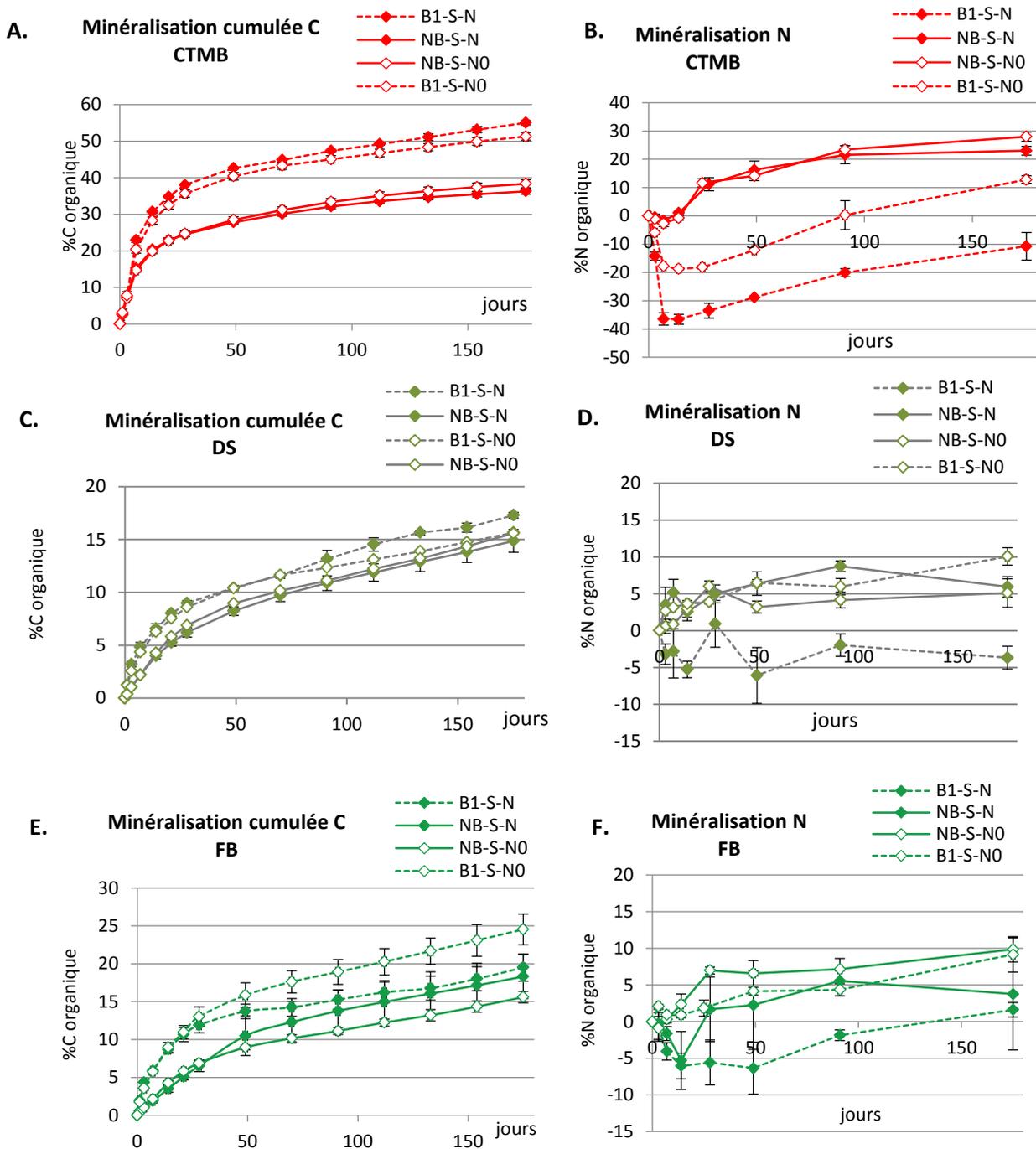


Figure 16 Cinétiques de minéralisation "B1-S-N", "B1-S-N0" et "NB-S-N", "NB-S-N0"

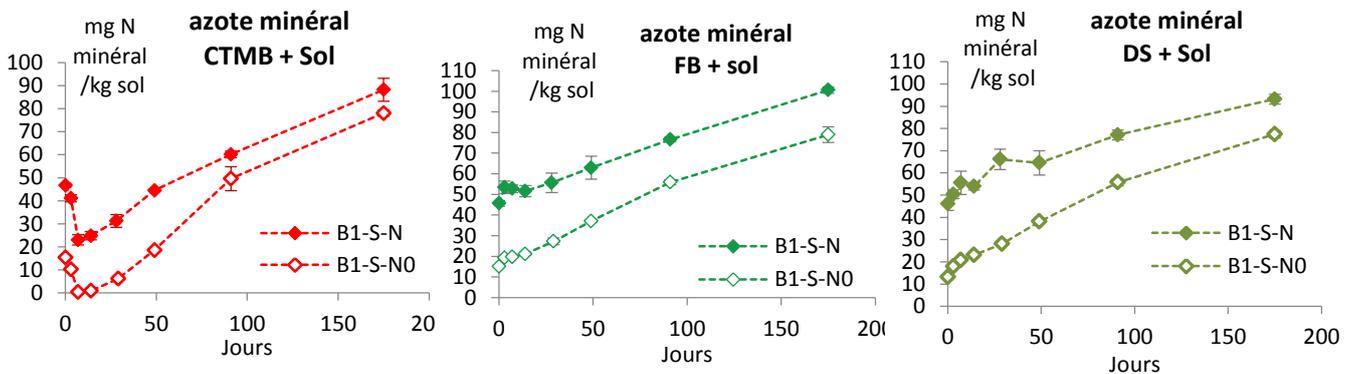


Figure 15 Azote minéral dans le sol

## 2.4. Effets de l'ajout d'azote minéral

### 2.4.1. Effets sur le processus de minéralisation

Sur les trois PRO, on remarque que les traitements non broyés (NB-S-N et NB-S-N0) ne montrent pas d'effet dû à l'ajout d'azote minéral ni sur la minéralisation du carbone ni sur la minéralisation de l'azote (courbes confondues).

Pour le compost TMB (Figure 16.A et Figure 16.B), les cinétiques du traitement B1-S-N montrent une minéralisation du carbone et une immobilisation de l'azote plus importante que le traitement B1-S-N0. On peut supposer que l'instauration de conditions non limitantes en azote a permis la pleine expression du potentiel de minéralisation du carbone offert par le broyage.

Pour le DS, les courbes de minéralisation du carbone des traitements B1-S-N et B1-S-N0 (Figure 16.C) se confondent jusque J112, puis B1-S-N devient supérieure à B1-S-N0. On observe un phénomène similaire sur la minéralisation de l'azote (Figure 16.D) : le traitement B1-S-N0 minéralise légèrement alors que le traitement B1-S-N provoque une forte organisation nette due à l'augmentation de la décomposition du carbone.

Quant au fumier bovin (FB), les courbes de minéralisation du carbone des traitements B1-S-N et B1-S-N0 (Figure 16.E) se confondent jusqu'à J49. Au-delà, le traitement avec azote minéralise moins que celui sans azote. Ce résultat inattendu ne se retrouve pas sur la minéralisation de l'azote. En effet, comme pour le DS (Figure 16.F), le traitement B1-S-N0 minéralise légèrement et est significativement différent du traitement B1-S-N qui provoque une organisation nette. Les résultats de la minéralisation du carbone peuvent s'expliquer d'une part par une répétition supérieure aux autres (mais pas suffisamment pour être considérée comme une valeur aberrante) « poussant » la courbe vers le haut ; d'autre part l'étude des vitesses de minéralisation montre un « décrochage » à J10.

### 2.4.2. Synthèses des effets de l'ajout d'azote minéral

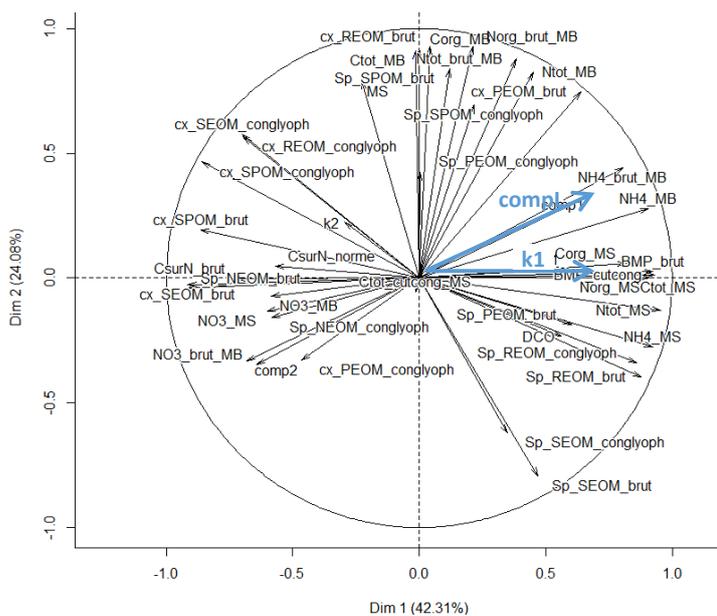
Pour les trois PRO, les traitements non broyés ne présentent pas d'effet dû à l'ajout d'azote minéral. On peut supposer que l'absence de broyage offre une surface accessible très faible aux micro-organismes. Ce n'est pas l'azote qui limite la minéralisation mais l'accessibilité de la matière organique. L'effet de l'ajout d'azote dépendant ainsi du niveau de broyage.

L'augmentation de la minéralisation du carbone et de l'immobilisation de l'azote lors de l'ajout d'azote minéral pour CTMB et DS corrobore l'expression d'un potentiel de minéralisation n'étant plus limité par l'azote disponible mais par la matière organique accessible aux micro-organismes.

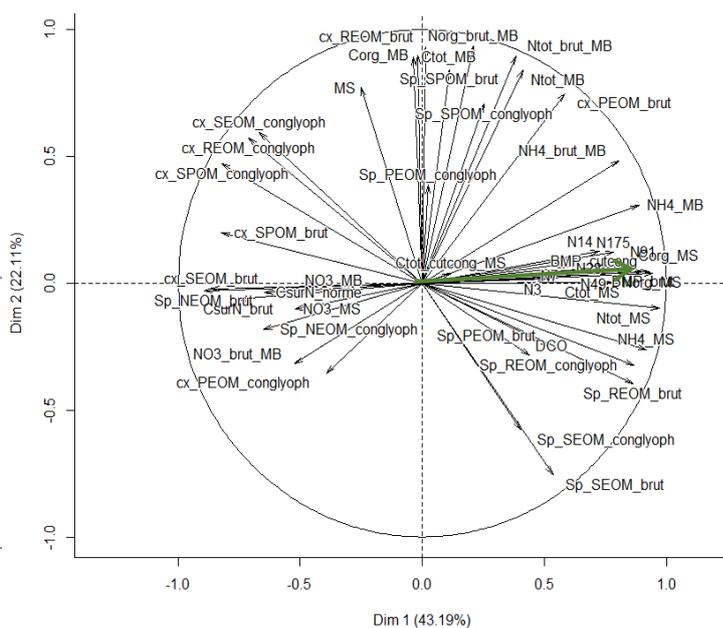
Ainsi à travers l'étude des cinétiques de minéralisation du carbone et de l'azote, nous avons discerné des effets du séchage, du broyage et de l'ajout d'azote minéral. Ces effets identifiés sur les PRO étudiés correspondent aux effets attendus d'après les recherches bibliographiques.

Dans la partie suivante, nous allons chercher à modéliser les effets identifiés. Pour sélectionner les variables à tester dans la phase de modélisation, nous nous appuyons sur les résultats de cette partie 2 (analyse des effets des prétraitements sur les caractéristiques intrinsèques des PRO).

**A. ACP avec les caractéristiques des PRO et variables de minéralisation du carbone**



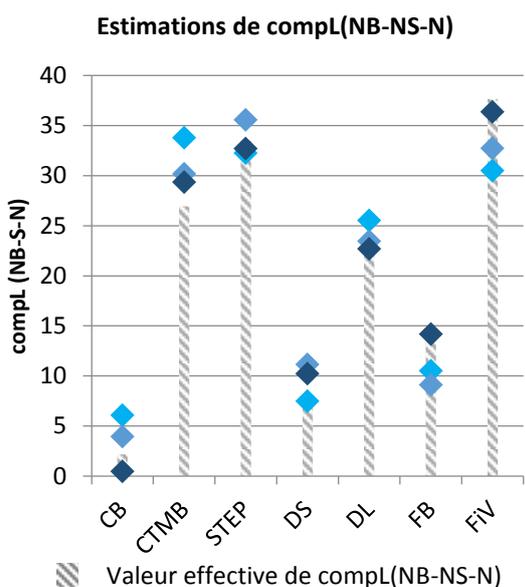
**B. ACP avec les caractéristiques des PRO et variables de minéralisation de l'azote**



```
> dimdesc(ACP_C_bis, axes=c(1,2))
$Dim.1
$Dim.1$quanti
correlation
Ntot_MS 0.9537685
BMP_cutcong 0.9310637
BMP_brut 0.9230271
NH4_MS 0.9213931
Norg_MS 0.9124989
NH4_MB 0.9058835
Sp_REOM_brut 0.8764190
Sp_REOM_conglyoph 0.8588289
Ctot_MS 0.8370243
Corg_MS 0.8177816
NH4_brut_MB 0.8053540
comp1 0.6837380
cx_PEOM_brut 0.6381418
Sp_PEOM_brut 0.6020388
k1 0.5756763
cx_SPOM_conglyoph -0.8612196
cx_SPOM_brut -0.8639174
cx_SEOM_brut -0.9155037
Sp_NEOM_brut -0.9196943
Sp_SEOM_brut -0.7926819
$Dim.2
$Dim.2$quanti
correlation
Norg_brut_MB 0.9273601
cx_REOM_brut 0.9273578
Corg_MB 0.9158819
Ctot_MB 0.9099938
Ntot_brut_MB 0.8767685
Sp_SPOM_brut 0.8383905
Ntot_MB 0.8250032
MS 0.7901267
```

```
> dimdesc(ACP_N, axes=c(1,2))
$Dim.1
$Dim.1$quanti
correlation
Ntot_MS 0.9703053
Norg_MS 0.9426866
BMP_cutcong 0.9291100
NH4_MS 0.9175773
BMP_brut 0.9029213
NH4_MB 0.8966164
Sp_REOM_conglyoph 0.8671401
Sp_REOM_brut 0.8633709
Corg_MS 0.8461516
Ctot_MS 0.8436987
N91 0.8321412
NH4_brut_MB 0.8047849
N175 0.7833215
N49 0.7783988
N28 0.7592627
CsurN_brut -0.7506922
cx_SPOM_conglyoph -0.8208493
cx_SPOM_brut -0.8225844
cx_SEOM_brut -0.8656096
Sp_NEOM_brut -0.8936735
$Dim.2
$Dim.2$quanti
correlation
Norg_brut_MB 0.9374262
cx_REOM_brut 0.9337574
Corg_MB 0.9009868
Ntot_brut_MB 0.8968655
Ctot_MB 0.8925844
Sp_SPOM_brut 0.8430515
Ntot_MB 0.8419980
MS 0.7737964
Sp_SEOM_brut -0.7560152
```

Figure 17 ACP entre les variables de minéralisation et les variables de caractérisation des PRO



Variables explicatives utilisées :

- ◆ compl (B1-S-N)  $R^2 = 0,87$   
Fisher (p-value) = 0,002
- ◆ compl(B1-S-N) + Corg\_MS  $R^2 = 0,93$   
Fisher (p-value) = 0,005
- ◆ compl(B1-S-N) + Corg\_MS + Sp\_NEOM\_conglyoph  $R^2 = 0,98$   
Fisher (p-value) = 0,003

Figure 18 Estimation de compl(NB-NS-N) à partir de différentes régressions linéaires

### 3. Modélisation des effets des prétraitements sur la minéralisation des PRO

#### 3.1. Modélisation mathématique de B1-S-N (« norme ») vers NB-NS-N (« brut »)

##### Etude préliminaire : influence des variables sur la minéralisation du carbone et de l'azote

On conduit une analyse des composantes principales (ACP) à partir des variables caractéristiques des PRO et des variables de minéralisation du carbone d'une part (Figure 1a) et de l'azote d'autre part (Figure 1b) des traitements B1-S-N et NB-S-N. On observe sur le premier cercle de corrélation que la variable compL semble très reliée aux teneurs en ammonium et que k1 semble corrélé aux teneurs en carbone total, azote organique et au BMP. Sur le second cercle de corrélation, on observe que la minéralisation de l'azote paraît liée aux teneurs en carbone total, azote total et également au BMP.

Cependant, dans l'architecture de notre base de données biaise quelque peu le résultat de l'ACP. En effet, un même PRO (CTMB par exemple) ayant subis deux prétraitements différents (B1-S-N et NB-NS-N) présente des caractéristiques identiques (l'ensemble des mesures effectuées sur le PRO séché, broyé et celles menées sur le PRO non séché, non broyé).

On s'intéresse dans la suite du paragraphe 3.1 à l'expression des variables de minéralisation du prétraitement NB-NS-N en fonction des variables de minéralisation du prétraitement B1-S-N, en considérant l'ensemble des 7 PRO. On cherche ainsi une ou des fonctions prenant comme données d'entrée les résultats obtenus au laboratoire et retournant la minéralisation du PRO brut (NB-NS-N).

##### 3.1.1. Minéralisation du carbone

Parmi les trois variables représentant la minéralisation du carbone (compL, k1 et k2), le compartiment labile montre une très bonne corrélation entre les traitements B1-S-N et NB-NS-N (Tableau 4).

Variable 1 (NB-NS-N)	Variable 2 (B1-S-N)	Coefficient de corrélation
CompL	CompL	0,94
k1	k1	0,69
k2	K2	0,41

Tableau 4 Corrélation des variables de minéralisation du carbone entre les traitements B1-S-N et NB-S-N

La régression linéaire entre les deux variables compL(NB-NS-N) et compL(B1-S-N) est bonne avec un  $r^2$  de 0,87 et une p-value du test de Fischer inférieure à 0,05 indiquant une bonne représentativité du modèle. On cherche à améliorer la relation en ajoutant des variables explicatives : Corg\_MS et Sp\_NEOM\_conglyoph présentent de bons coefficients de corrélation avec compL(NB-NS-N).

La teneur en carbone organique est une donnée plus facilement mesurable que Sp\_NEOM\_conglyoph. De plus, la bonne corrélation entre compL(NB-NS-N) et la taille de la fraction non biodégradable est difficilement interprétable. Parmi les différentes régressions linéaires effectuées (Figure 18), on retient la relation suivante qui présente un bon  $r^2$  et une p-value du test de Fisher inférieure à 0,05 :

$$(1) \text{compL(NB-NS-N)} = a_1 + b_1 * \text{compL(B1-S-N)} + c_1 * \text{Corg\_MS}$$

où

$$a_1 = -13,09$$

$$b_1 = 0,758$$

$$c_1 = 0,489$$

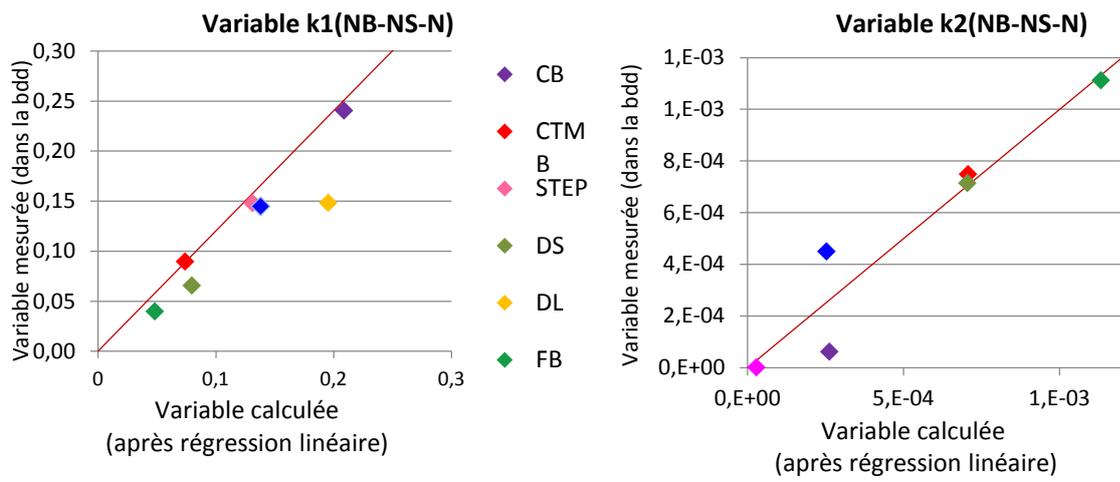


Figure 19 Représentation graphique de la "qualité" des estimations de k1(NB-NS-N) et k2(NB-NS-N)

On s'intéresse aux variables  $k_1(\text{NB-NS-N})$  et  $k_2(\text{NB-NS-N})$ . Au vue des coefficients de corrélation (Tableau 4), elles ne semblent pas dépendre des coefficients de vitesse du traitement B1-S-N. On cherche d'autres variables pour les modéliser.

En exprimant  $k_1(\text{NB-NS-N})$  en fonction de  $\text{Sp\_NEOM\_conglyoph}$  et  $\text{Cx\_NEOM\_conglyoph}$ , on obtient une relation linéaire ayant un  $r^2$  de 0,85 et une F(p-value) de 0,02 :

$$(2) \quad k_1(\text{NB-NS-N}) = a_2 + b_2 * \text{Cx\_PEOM\_conglyoph} + c_2 * \text{Sp\_PEOM\_conglyoph}$$

où  
 $a_2 = 0,31$   
 $b_2 = -0,039$   
 $c_2 = -0,0033$

Et l'expression de  $k_2(\text{NB-NS-N})$  en fonction de  $\text{cx\_PEOM\_conglyoph}$  et  $\text{cx\_SPOM\_conglyoph}$  donne également une relation linéaire intéressante avec un très bon  $r^2$  de 0,93 et une F(p-value) de 0.01 :

$$(3) \quad k_2(\text{NB-NS-N}) = a_3 + b_3 * \text{Cx\_PEOM\_conglyoph} + c_3 * \text{cx\_SPOM\_conglyoph}$$

où  
 $a_3 = -7,57\text{E-}04$   
 $b_3 = 2,63\text{E-}04$   
 $c_3 = 3,92\text{E-}04$

On obtient ainsi une expression des cinétiques des produits bruts (non séché, non broyés) en fonction de la taille du compartiment labile des produits séchés, broyés 1mm et de caractéristiques intrinsèques des PRO séchés, broyés 1mm. Les variables ainsi obtenues sont représentées en Figure en fonction des variables issues des cinétiques d'observation. On remarque une bonne répartition des  $k_1(\text{NB-NS-N})$  le long de la droite  $y=x$  montrant que malgré leur diversité, la relation trouvée permet de les estimer. Les valeurs de  $k_2(\text{NB-NS-N})$  pour le DL et la boue STEP sont nulles, ce sont effectivement des PRO à minéralisation très rapide, leur compartiment résistant est inférieurs aux autres PRO. On observe que CB et FIV s'éloignent de la droite  $x=y$ , mais les valeurs de  $k_2$  étant très faibles, la différence est négligeable.

### 3.1.2. Minéralisation de l'azote

Les coefficients de corrélation entre les temps d'incubation des traitements NB-NS-N (« brut ») et B1-S-N (« norme ») ne sont pas très bons en début de minéralisation mais tendent à s'améliorer (jusqu'à 0,8 à 175jours) (Tableau 5).

Variable 1 (NB-NS-N)	Variable 2 (B1-S-N)	Coefficient de corrélation
N3	N3	0,25
N7	N7	0,14
N14	N14	0,67
N175	N175	0,80

Tableau 5 Corrélation des variables de minéralisation de l'azote entre les traitements B1-S-N et NB-S-N

J175 présentant le meilleur coefficient de corrélation, on cherche à exprimer la minéralisation à cette date du prétraitement brut en fonction du prétraitement norme. La régression linéaire de N175(NB-NS-N) par rapport à N175 (B1-S-N) n'est pas très bonne avec un  $r^2$  de 0,64 et une p-value au test de Fisher de 0,32 (Figure 21). On cherche à améliorer cette relation en ajoutant des variables explicatives. Les variables présentant les meilleurs coefficients de corrélation avec N175(NB-NS-N) sont BMP\_cutcong (0,99), Corg\_MS (0,97) et Sp\_NEOM\_conglyoph (-0,98).

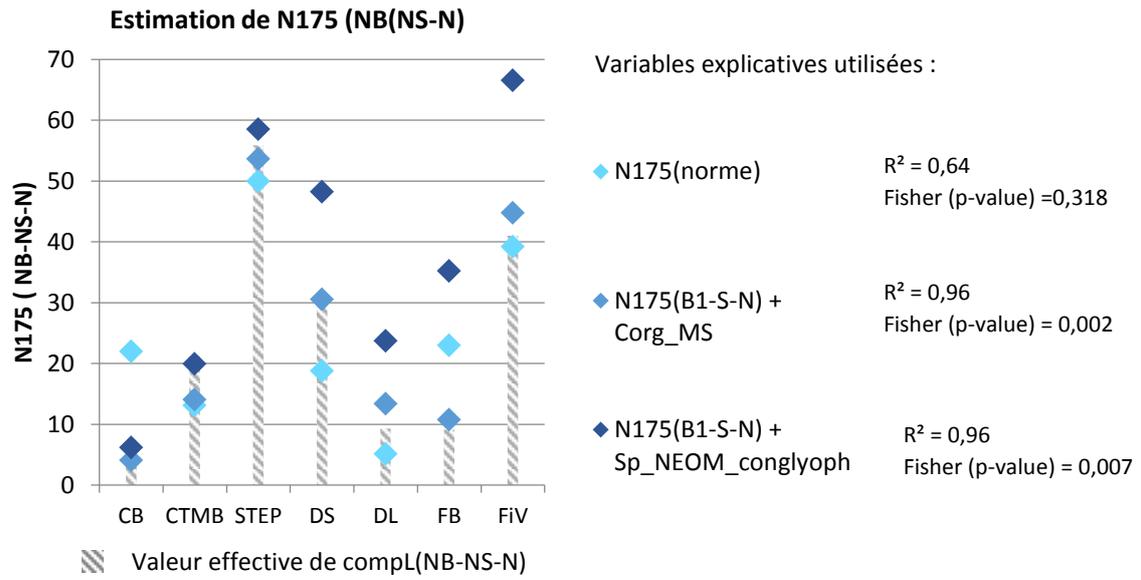


Figure 21 Estimation de N175 (NB-NS-N) à partir de différentes régressions linéaires

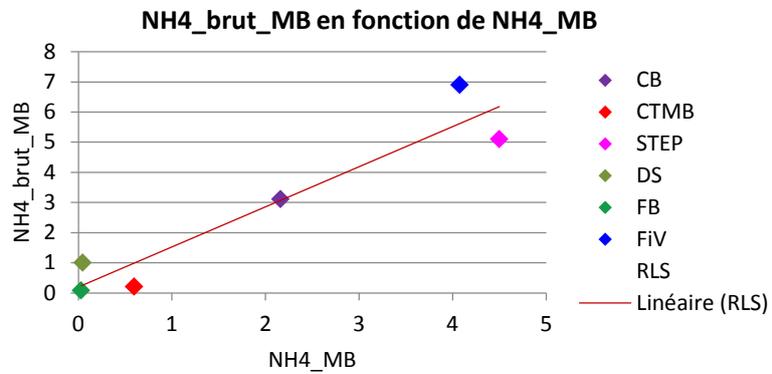


Figure 20 Représentation de la linéarité entre NH4\_MB et NH4\_brut\_MB

On choisit de ne pas retenir le BMP-cutcong car il n'a pas été mesuré sur les 7 PRO et notamment pas sur le CB, DS, DL qui présentent de fortes différences sur les minéralisations de l'azote entre les prétraitements NB-NS-N et B1-S-N

Parmi les régressions linéaires multiples réalisées, on observe que malgré de bons résultats en termes de  $r^2$  et p-value, il existe d'importantes différences entre les valeurs de N175 (NB-NS-N) mesurées et les valeurs estimées (Figure 21). On retient l'estimation utilisant Corg\_MS comme variable explicative supplémentaire avec elle présente un très bon  $r^2$  (0,96), une p-value inférieure à 0,05 et est plus facilement mesurable que Sp\_NEOM\_conglyoph.

$$(4) \quad \mathbf{N175 (NB-NS-N)} = a_4 + b_4 * \mathbf{N175 (B1-S-N)} + c_4 * \mathbf{Corg\_MS}$$

où  
 $a_4 = -52,84$   
 $b_4 = 0,201$   
 $c_4 = 2,211$

### 3.2. Modélisation des effets du séchage

#### 3.2.1. Effet sur la composition initiale du PRO

##### Volatilisation de l'ammoniac

Suite à l'observation de la volatilisation de l'ammoniac (§2.2.1), on exprime la quantité d'ammoniac initialement présente dans le PRO (NH4\_brut\_MB) en fonction de la quantité d'ammoniac mesuré sur le produit séché, c'est-à-dire selon la norme en vigueur (NH4\_MB). La régression linéaire simple (RLS) entre ces deux variables indique une relation linéaire significative avec  $r^2$  de 0,90 et une p-value au test de Fisher inférieure à 0,05 (Figure 20).

On obtient la relation suivante, quel que soit le PRO (excepté DL) :

$$(5) \quad \mathbf{NH4\_brut\_MB} = 1,33 * \mathbf{NH4\_MB} + 0,2$$

##### Stabilisation MO

L'étude de la taille des fractions de spectrofluorimétrie 3D ont montré la tendance du séchage à augmenter les fractions moins biodégradables comme PEOM. L'expression des variables de chaque fraction spectrofluorimétrique issues du traitement « sec » (dit congelé/lyophilisé) en fonction des fractions équivalentes du traitement « humide » (dit brut) ne semble pas être liées par une relation linéaire. En effet, les régressions linéaires effectuées sur l'ensemble des PRO (excepté DL) ne donnent aucun résultat ( $r^2 < 0,8$ ) sauf pour la fraction REOM (Tableau 6).

Fraction	SPOM	REOM	SEOM	PEOM	NEOM
$R^2$	0,680	0,965	0,738	0,0149	0,568
p.value du test de Fisher	0,435	0.0004	0,0284	0,818	0,0834

Tableau 6 Résultats des RLS entre les fractions de spectrofluorimétrie 3D "conglyoph" et les fractions équivalentes "brut"

On effectue avec le même raisonnement les RLS sur les indices de complexité (Tableau 7). Les résultats indiquent une relation linéaire entre  $cx\_SPOM\_conglyoph$  et  $cx\_SPOM\_brut$  (bon  $r^2$  et p.value <0,05).



Fraction	SPOM	REOM	SEOM	PEOM
R <sup>2</sup>	0,924	0,477	0,653	0,881
p.value du test de Fisher	0,0390	0,310	0,192	0,0614

Tableau 7 Résultats des RLS entre les indices de complexité "conglyoph" et les indices équivalents "brut"

A l'issue de ces régressions linéaires, on n'obtient pas de relations permettant de modéliser le phénomène de stabilisation de la MO.

### 3.2.2. Effet sur le processus de minéralisation

#### Minéralisation du carbone

On suppose que la volatilisation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou la stabilisation de la MO impacte plus la taille du compartiment de la matière organique labile que sa vitesse de minéralisation. On observe une très bonne corrélation entre la variable compl des PRO non broyés, non séché (NB-NS-N) et des PRO non broyés, séchés (NB-S-N) :

Variable 1 (NB-NS-N)	Variable 2 (NB-S-N)	Coefficient de corrélation
CompL	CompL	0,99

La régression linéaire de compl (NB-NS-N) par rapport à compl(NB-S-N) donne un très bon résultat avec un r<sup>2</sup> de 1 et une p-value inférieure à 0,05 au test de Fisher.

$$(6) \quad \text{CompL(NB-NS-N)} = -0,946 + \text{CompL(NB-S-N)} * 1,091$$

L'incorporation de variable supplémentaire dans le RLS n'apporte pas de précision supplémentaire (r<sup>2</sup> diminue) et on perd en significativité du modèle linéaire (p-value supérieure à 0,05) (Tableau 8).

Variable à expliquer	CompL (NB-NS-N)			
	CompL (NB-S-N)	CompL (NB-S-N)	CompL (NB-S-N)	CompL(NB-S-N)
Variable explicative 1	/	MS	NH4_MB	CsurN_norme
Variable explicative 2		MS	NH4_MB	CsurN_norme
R <sup>2</sup>	1	0,842	0,867	0,787
p-value du test de Fisher	0,001	0,260	0,237	0,306

Tableau 8 Résultats des régressions linéaires d'estimation de compl(NB-NS-N) par compl(NB-S-N) et autres variables (effet séchage)

On essaye de rendre compte plus spécifiquement de la stabilisation de la MO en effectuant des régressions linéaires des écart des variables compl(NB-NS-N) et compl(NB-S-N) par rapport aux écarts entre PRO brut et PRO congelé/lyophilisé des différentes fractions Sp. Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir de relations linéaires entre les variables étudiées (voir les résultats des RLS en Annexe 6). Il n'est pas possible de faire de même avec les indices de complexité, car nous n'avons que deux individus (en recoupant les 3 PRO du traitement NB-S-N et les 4 PRO dont la complexité a été mesurée sur l'échantillon brut).

A. Différences				
variable à expliquer	$N_i(\text{NB-NS-N}) - N_i(\text{NB-S-N})$ où $i \in [3,7,14,175]$			
variable explicative	$\text{NH4\_brut\_MB} - \text{NH4\_MB}$			
	N3	N7	N14	N175
$r^2$	0,3776	0,104	0,4191	0,9958
p-value	0,5788	0,791	0,5517	0,04123

B. Rapports				
variable à expliquer	$N_i(\text{NB-NS-N}) / N_i(\text{NB-S-N})$ où $i \in [3,7,14,175]$			
variable explicative	$\text{NH4\_brut\_MB} / \text{NH4\_MB}$			
	N3	N7	N14	N175
$r^2$	0,0679	0,887	0,9377	0,9326
p-value	0,8322	0,2184	0,1606	0,1672

Tableau 9 Résultats des RLS entre la minéralisation de NB-NS-N et de NB-N-S en fonction des variables NH4\_brut\_MB et NH4\_MB

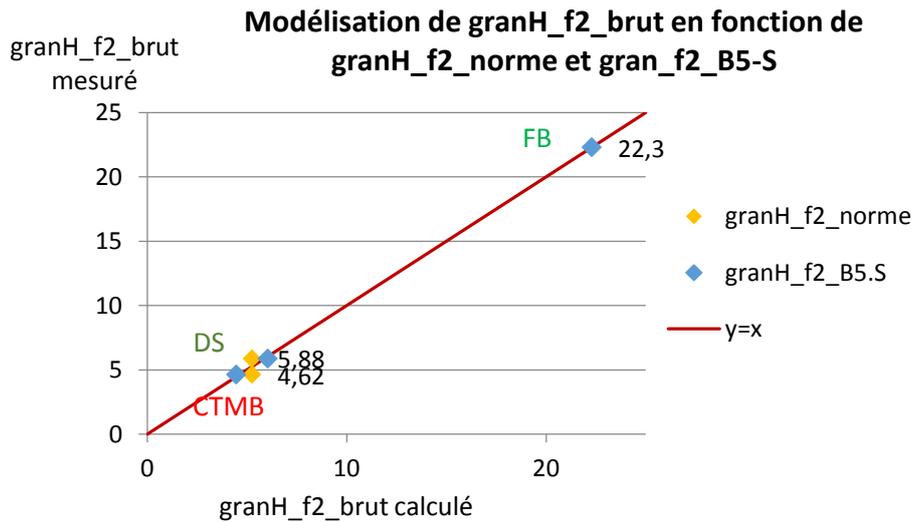


Figure 22 Modélisation de granH\_f2\_brut en fonction de granH\_f2\_norme et granH\_f2\_B5.S

## Minéralisation de l'azote

Les corrélations entre les variables de minéralisation de l'azote des traitements NB-NS-N et NB-S-N sont globalement faibles (Tableau 10).

Variable 1 (NB-NS-N)	Variable 2 (NB-S-N)	Coefficient de corrélation
N3	N3	0,66
N7	N7	0,82
N14	N14	0,35
N175	N175	0,16

Tableau 10 Coefficients de corrélation des variables de minéralisation de N entre les prétraitements NB-NS-N et NB-S-N

On cherche à exprimer la différence de minéralisation due à l'effet du séchage en fonction de la différence en teneur de  $\text{NH}_4^+$  entre PRO sec et PRO séché. Par régression linéaire, on obtient des résultats très variés selon la date d'incubation (Tableau 9 A). On obtient une relation intéressante à 175 jours, avec un  $r^2$  quasiment égal à 1 et une p-value inférieure à 0,05. Mais aucun lien n'est observé pour les dates antérieures, pourtant la différence due à la volatilisation de l'ammoniac devrait s'exprimer par un écart constant. On effectue le même type de régression linéaire mais avec les rapports entre les variables sélectionnées (Tableau 9 B). A partir de 7 jours, on trouve des relations linéaires entre les rapports de minéralisation et ceux d'ammoniac, mais leur significativité est très faible (p-value supérieure à 0,05).

On choisit de retenir la relation suivante :

$$(7) \quad \text{N175 (NB-NS-N)} - \text{N175 (NB-S-N)} = 20,4 * (\text{NH4\_brut\_MB} - \text{NH4\_MB}) + 5,5 \quad R^2 = 0,99 \\ \text{Fisher(p-value)} = 0,04$$

### 3.3. Modélisation des effets du broyage

#### 3.3.1. Effets sur les caractéristiques physiques des PRO

##### Granulométrie

Dans un premier temps, on cherche les relations entre les fractions granulométriques, qui permettent d'estimer un degré de broyage à partir d'un autre. On exprime les fractions granulométriques des produits bruts en fonction des fractions granulométriques des produits broyés à 5 mm (« B5-S »), puis des produits broyés à 1mm. Les résultats des RLS (Annexe 7) montrent une relation linéaire significative entre la fraction granulométrie f2, correspondant aux éléments entre 1 et 2,5 mm mesurés par voie humide, des traitements sans broyage, broyé à 1mm et broyé à 5mm :

$$(8) \quad \text{granH\_f2\_brut} = 5,25 + 155 * \text{granH\_f2\_norme} \quad R^2 = 0,99 \quad \text{Fisher(p-value)} = 0,04 \\ \text{granH\_f2\_brut} = 23,68 - 3,09 * \text{granH\_f2\_B5-S} \quad R^2 = 0,99 \quad \text{Fisher(p-value)} = 0,01$$

La fraction f2 correspond aux éléments broyés et redistribués dans les différentes fractions de granulométrie inférieure.

Cependant les fractions granulométriques f2 du DS et CTMB présentent des valeurs très proches, il est beaucoup plus facile de faire passer une droite entre les 3 points : cela diminue fortement la pertinence du modèle trouvé par la RLS (Figure 22).

variable à expliquer	k1	k2	compl
	k1(NB-S-N)	k2(NB-S-N)	compl(NB-S-N)
variable explicative	k1(B1-S-N)	k2(B1-S-N)	compl(B1-S-N)
r <sup>2</sup>	0,233	0,992	0,952
p-value du test de Fisher	0,679	0,0568	0,141
variable explicative	k1(B5-S-N)	k2(B5-S-N)	compl(B5-S-N)
r <sup>2</sup>	0,878	0,823	0,947
p-value du test de Fisher	0,228	0,276	0,148

variable à expliquer	N3	N7	N14	N175
	NB-S-N	NB-S-N	NB-S-N	NB-S-N
variable explicative	B1-S-N	B1-S-N	B1-S-N	B1-S-N
r <sup>2</sup>	0,142	0,287	0,0989	0,817
p-value du test de Fisher	0,755	0,640	0,215	0,215
variable à expliquer	NB-S-N	NB-S-N	NB-S-N	NB-S-N
variable explicative	B5-S-N	B5-S-N	B5-S-N	B5-S-N
r <sup>2</sup>	0,57	0,3959	0,3713	0,9546
p-value du test de Fisher	0,455	0,567	0,583	0,1367

Tableau 11 Résultats des RLS de la minéralisation de NB-S-N et B5-S-N en fonction de B1-S-N

fraction granulométrique	f0	f1	f2	f3	f4	f5
variable à expliquer	k1(NB-S-N) / k1 (B1-S-N)					
variable explicative	granH_norme/granH_brut					
r <sup>2</sup>	0,556	0,717	0,965	NA	NA	NA
p-value du test de Fisher	0,464	0,357	0,12	NA	NA	NA
variable à expliquer	k1(NB-S-N) / k1 (B5-S-N)					
variable explicative	granH_norme/granH_B5-S					
r <sup>2</sup>	0,526	0,72	0,952	0,947	NA	NA
p-value du test de Fisher	0,484	0,355	0,14	0,148	NA	NA

Tableau 12 RLS du rapport des coefficients de vitesse en fonction des rapports de granulométrie des différents fractions

### 3.3.2. Effets sur le processus de minéralisation

Les coefficients de corrélation entre compl, k1, k2 des traitements NB-S-N, B5-S-N, B1-S-N sont importants pour les variables k2 et compl mais plus faible pour k1 (Tableau 13).

	<b>B1 ~ NB</b>	<b>B1 ~ B5</b>	<b>B5 ~ NB</b>
<b>k1</b>	-0,48	-0,145	0,937
<b>k2</b>	0,996	0,941	0,907
<b>compl</b>	0,975	0,999	0,973

Tableau 13 Corrélation entre les variables de minéralisation des différents niveaux de broyage

On cherche à exprimer la minéralisation des différents niveaux de broyage en fonction de la minéralisation du prétraitement B1-S-N. On obtient des relations linéaires avec k2, compl et N175 mais elles ne sont pas significatives (Tableau 11).

On dispose de deux types de variables pour décrire les effets du broyage sur la minéralisation des PRO : la granulométrie et les surfaces spécifiques.

#### En fonction des variables granulométriques

Pour rendre compte des différents niveaux de broyage, on privilégie les rapports de variables. On exprime la minéralisation et la granulométrie en fonction du niveau de broyage le plus fin, 1mm : en effectuant des RLS de  $k1(NB-S-N)/k1(B1-S-N)$  en fonction de  $granH(brut)/granH(norme)$ . Les résultats des RLS sont nuls pour les fractions granulométriques f3, f4, f5 car ces fractions des PRO bruts sont nulles. On n'obtient aucune relation linéaire significative (Tableau 12).

Le faible nombre d'individus ne permet pas d'ajouter des variables explicatives pour tenter de représenter la vitesse de minéralisation en fonction des différentes fractions granulométriques (nombre de degré de liberté rapidement nul).

Minéralisation du Carbone								
	C3	C7	C14	C49	C175	k1	k2	compl
variable à expliquer	(NB-S-N)							
variable explicative	SS_tot							
r <sup>2</sup>	0,9999	0,9999	0,9997	0,987	0,975	0,932	0,977	0,891
Fisher (p-value)	0,013	0,007	0,011	0,074	0,102	0,168	0,096	0,215

Minéralisation de l'Azote					
	N3	N7	N14	N49	N175
variable à expliquer	(NB-S-N)	(NB-S-N)	(NB-S-N)	(NB-S-N)	(NB-S-N)
variable explicative	SS_tot				
r <sup>2</sup>	0,272	0,249	0,119	0,923	0,991
Fisher (p-value)	0,651	0,668	0,776	0,179	0,059

Tableau 14 Résultats des RLS de la minéralisation en fonction des surfaces spécifiques totales

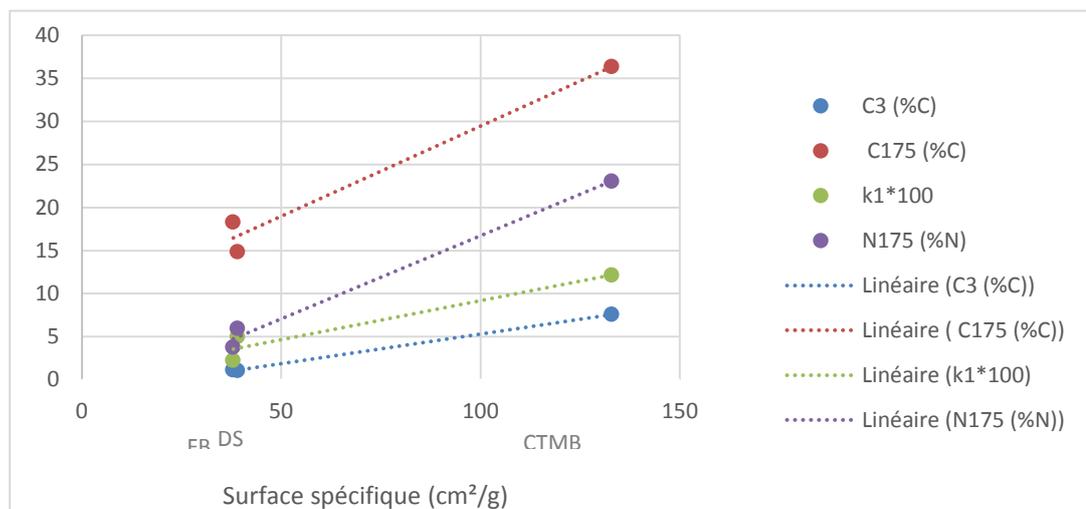


Figure 23 Représentation graphique de la minéralisation en fonction de la surface spécifique totale

Variable à expliquer	N3 (B1-S-N0)	N7 (B1-S-N0)	N14 (B1-S-N0)	N175 (B1-S-N0)
Variable explicative	N3 (B1-S-N)	N7 (B1-S-N)	N14 (B1-S-N)	N175 (B1-S-N)
Coefficients de corrélation	0,974	0,998	0,996	-0,98
RLS r <sup>2</sup>	0,9486	0,996	0,9917	0,96
p-value	0,1455	0,0405	0,05812	0,128

Tableau 15 Résultats des RLS exprimant la minéralisation de l'azote de B1-S-N0 en fonction de B1-S-N

## Surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques totales ( $SS_{tot}$ ) permettent de rendre compte de la surface de contact potentiellement accessible aux micro-organismes. On exprime la minéralisation du carbone et de l'azote des PRO non broyés, séchés en fonction de leur surface spécifique totale, car cette dernière a été établie sur PRO non broyé, séché (Tableau 14). On note des  $r^2$  très proches de 1 avec les variables de minéralisation du carbone mais dont la significativité se dégrade avec le temps. En revanche, les régressions linéaires simples entre les  $SS_{tot}$  et la minéralisation de l'azote ne montrent une relation linéaire entre les variables qu'en milieu d'incubation et des résultats significatifs qu'à J175. On retient les relations suivantes :

$$(9) \quad \mathbf{k1(NB-S-N)} = 1,4E-03 + \mathbf{SS_{tot}} * 0,91E-03$$

$$(10) \quad \mathbf{N175(NB-S-N)} = -2,57 + \mathbf{SS_{tot}} * 0,19$$

Cependant, comme pour la granulométrie, on observe que les valeurs de  $SS_{tot}$  de DS et FB sont très proches, diminuant la pertinence des relations établies sur seulement 3 observations (Figure 23). Malgré tout il est intéressant de confirmer pour des PRO hétérogènes que plus la surface spécifique est grande plus la minéralisation de l'azote et du carbone sont importantes.

### 3.4. Modélisation des effets de l'ajout d'azote

L'ajout d'azote n'ayant pas d'effet lorsque le PRO n'est pas broyé, on s'intéresse à sa minéralisation lorsqu'il est broyé à 1mm. On exprime le rapport de la minéralisation du carbone et de l'azote en fonction de la quantité d'azote disponible.

Pour la minéralisation du carbone, on trouve une relation intéressante entre le rapport de  $k1(B1-S-N0)/k1(B1-S-N)$  en fonction de la teneur en ammoniac du PRO séché avec un  $r^2$  de 0,993 et une p-value au test de Fisher de 0,03 :

$$(11) \quad \mathbf{k1(B1-S-N0) / k1(B1-S-N)} = 0,67 + 0,42 * \mathbf{NH4\_MB}$$

Contrairement aux variables de minéralisation du carbone, les variables de minéralisation de l'azote présentent de bonnes corrélations entre les traitements B1-S-N0 et B1-S-N (Tableau 15). Les régressions linéaires effectuées indiquent une très bonne linéarité du modèle mais des significativités variant au cours de l'incubation. Parmi relations trouvées, on retient celle à J7 avec un  $r^2$  de 0,99 et une p-value au test de Fisher de 0,04 :

$$(12) \quad \mathbf{N7(B1-S-N0)} = 4,12 + 0,6 * \mathbf{N7(B1-S-N)}$$

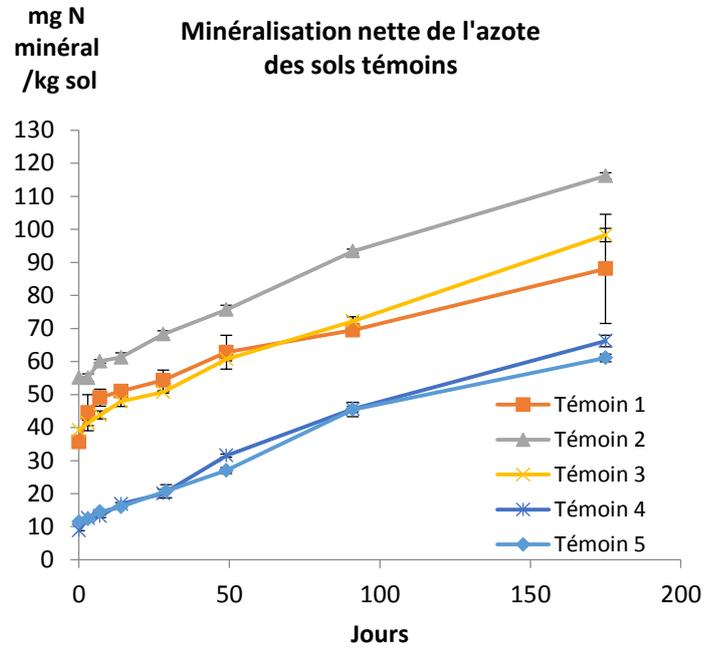
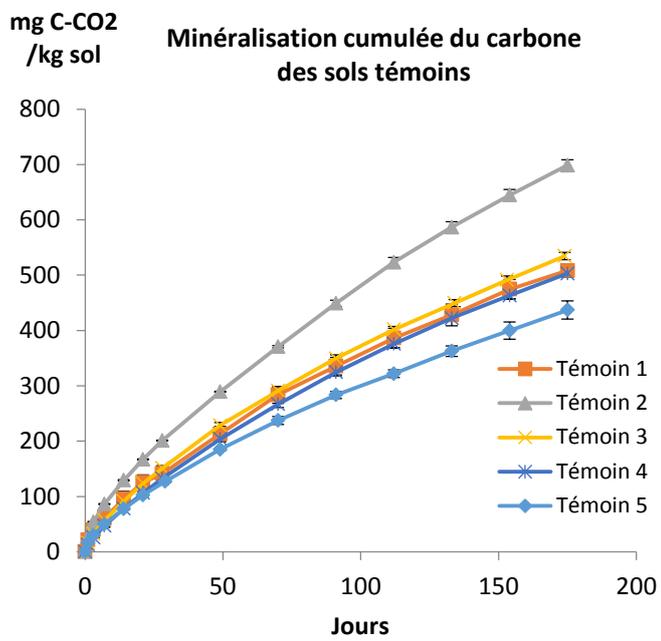


Figure 24 Minéralisation du carbone et de l'azote des sols témoins

## 4. Discussions

### 4.1. Discussion des résultats

Globalement les effets observés sur les cinétiques de minéralisation des PRO selon les différents prétraitements correspondent à ceux attendus, d'après les hypothèses formulées lors du lancement du projet PROLAB. L'étude des caractéristiques intrinsèques des PRO confirment la mise en jeu des processus identifiés. On note l'exception particulière de la minéralisation du carbone du fumier bovin lors du prétraitement B1-S-NO (qui minéralise plus que le traitement avec ajout d'azote minéral) qui est peut-être en partie dû à un artefact du témoin.

En termes de modélisation des effets des prétraitements, parmi les régressions linéaires retenues, on note que les variables explicatives utilisées correspondent aux facteurs identifiés. Excepté pour la relation (2) entre le coefficient de vitesse du prétraitement brut ( $k_1(\text{NB-NS-N})$ ) en fonction de  $Sp\_PEOM\_conglyoph$  et  $Cx\_PEOM\_conglyoph$ . En effet, la relation ne semble pas avoir de signification très mécaniste des processus mis en jeu. Il est difficilement interprétable que la vitesse de minéralisation du compartiment labile du PRO brut (ni séché ni broyé) dépende de la taille et de la complexité de la fraction faiblement biodégradable de sa matière organique.

Pour rendre compte de l'effet du broyage sur la minéralisation des MO exogènes, Iqbal *et al* (2014) propose également d'utiliser la surface spécifique (SS). Paramétré dans le module de décomposition de CANTIS (Garnier *et al*, 2003) avec des tiges de maïs, Iqbal définit un « facteur de contact »,  $K_{MZ}$  qui vient limiter la fonctions de minéralisation liée à la biomasse ( $f_B = \frac{B_Z}{K_{MZ} \times B_Z}$ ). Ce facteur  $K_{MZ}$  s'exprime sous forme d'une relation linéaire dépendant du rapport de la surface spécifique du maïs broyé (« SS-Ti ») sur la surface spécifique du maïs broyé très finement (« SS-T0,02 ») :

$$K_{MZ} = 284,1 - 261,9 \times \frac{SS - Ti}{SS - T0.02}$$

Dans notre étude, nous n'avons pas pu exprimer les surfaces spécifiques selon différents intensité de broyage. Mais nous obtenons une relation liant directement la minéralisation du carbone à la SS du PRO.

### 4.2. Discussion de la méthode

Bien que l'étude des cinétiques de minéralisation montre un effet global des prétraitements, la variabilité des résultats à certaines dates d'incubation entraînent une perte de la précision.

La minéralisation du témoin semble avoir légèrement impacter « l'effet PRO » calculé. L'ensemble du sol utilisé pour les incubations correspond au même prélèvement de sol, le sol étant mélangé à un PRO ou incubé seul pour servir de témoin. Mais l'étude de la minéralisation des témoins (sol nu) montre des différences entre leurs cinétiques de minéralisation (Figure 24). Pour pallier à ce problème, on a essayé de moyenner les 6 témoins mais les écarts importants modifient les « effets PRO » calculé par retranchement du témoin. De plus cette moyenne des témoins ne diminue pas les inflexions observées sur les courbes de minéralisation de DS et FB.

En termes de recherche de relations entre les variables, nous avons basé l'étude sur des relations linéaires mais d'autres types de relations pourraient exprimer les effets des prétraitements. Une piste serait la transformation en log des données pour rechercher des relations de type  $y=x^a$ . Par ailleurs, le nombre de trois observations a limité le nombre de variables explicatives dans les RLM.



Pour orienter les recherches de relations linéaires, nous nous sommes basés sur l'étude des coefficients de corrélation. Ces derniers indiquent bien l'existence d'une relation linéaire entre les variables mais pas d'une relation de causalité entre elles. La méthode utilisée est intéressante pour obtenir des relations mathématiques, mais ne permet pas de conclure à l'influence réelle des variables dites « explicatives » sur les variables dites « à expliquer ».

Les critères d'évaluation des régressions linéaires se sont portés sur le coefficient de régression  $r^2$  et la p-value du test de Fisher. Une fois la relation retenue, nous aurions pu étudier les intervalles de confiance des coefficients des régressions. Cependant, les relations ayant été déterminées à partir de 3 ou 7 PRO, les coefficients ont assez peu de significativité. Nous avons choisi de ne pas procéder à l'étude de ces coefficients car elle nous semblait peu pertinente, aux vues des objectifs du projet et de la représentativité des équations de régression.

### 4.3. Extrapolation des relations obtenues

La méthode utilisée de modélisation des effets des prétraitements, assez « empirique », permet de déterminer des relations simples entre les résultats obtenus au laboratoire selon le traitement B1-S-N et les autres prétraitements. On se demande si elles sont facilement transposables à d'autres PRO, en termes de praticité, pour être reprises dans des modèles, et en termes de significativité, à propos de la pertinence des résultats.

En termes de praticité, les relations retenues comprennent des variables explicatives plus ou moins faciles à obtenir.

Ainsi la relation (2) estimant le coefficient  $k_1$  du traitement NB-NS-N à partir des variables  $Sp\_PEOM\_conglyoph$  et  $cx\_PEOM\_conglyoph$  est simple mais nécessite une analyse en spectrofluorimétrie 3D du PRO. De même, la relation (9) exprimant la minéralisation du carbone en fonction de la surface spécifique est mathématiquement très simple mais il faut déterminer la valeur de la surface spécifique et cette dernière peut être assez fluctuante. En effet, contrairement aux fragments de maïs étudiés par Iqbal et al (2004), les PRO sont rarement homogènes : il faut identifier les différents éléments, les séparer, les mesurer et peser séparément. Cette tâche fastidieuse et la réalisation de l'échantillonnage peut potentiellement entraîner des résultats assez différents. Il faudrait tester la répétabilité de la surface spécifique lorsqu'elle est déterminée de cette façon sur des PRO.

Et en termes de significativité des relations retenues, bien que les p-values aux tests de Fisher des régressions linéaires soient inférieures à 0,05, les différentes RLS et RLM se basent sur 3 à 7 observations. Il faudrait pouvoir les tester sur d'autres jeux de données.

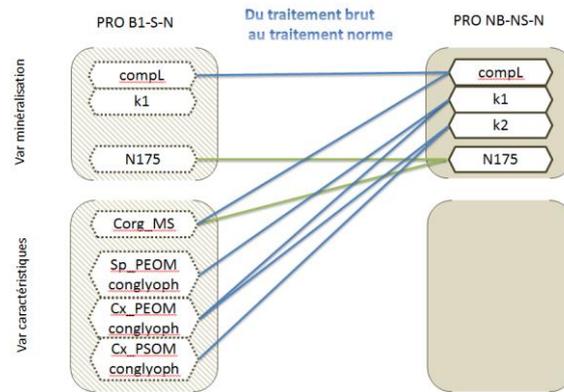
Par ailleurs, comme nous l'avons précédemment évoqué, le digestat voie sèche (DS) et le fumier bovin (FB) bien que de nature différente présente des caractéristiques plutôt similaires en termes de granulométrie et de surface spécifiques. Cela a pu entraîner une maximisation du coefficient de régressions et induire des résultats plus significatifs.

## Conclusion

Les prétraitements des échantillons de PRO réalisés dans le cadre du protocole normé d'incubation (XPU 44-163) influent sur leur cinétique de minéralisation de manière significative, en augmentant la minéralisation du carbone et en provoquant ou accentuant l'organisation de l'azote.

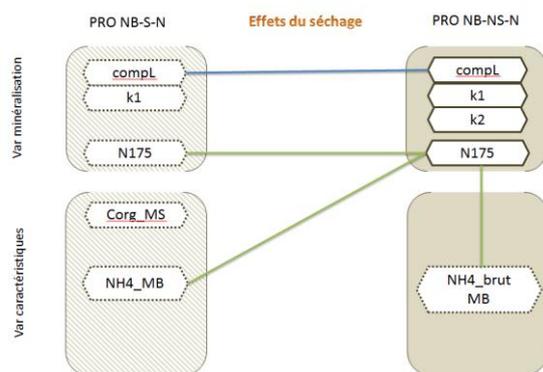
**A.**

« Résumé » des relations trouvées à partir de 7 PRO



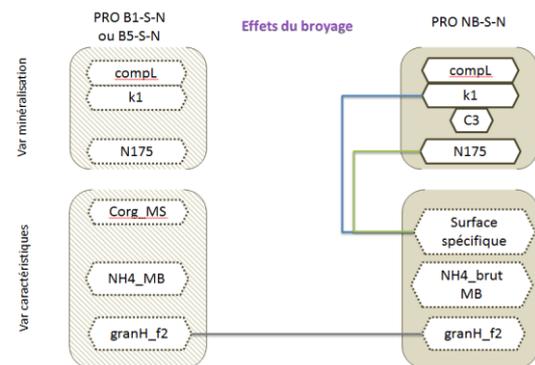
**B.**

« Résumé » des relations trouvées à partir de 3 PRO



**C.**

« Résumé » des relations trouvées à partir de 3 PRO



**D.**

Effets de l'ajout d'azote minéral

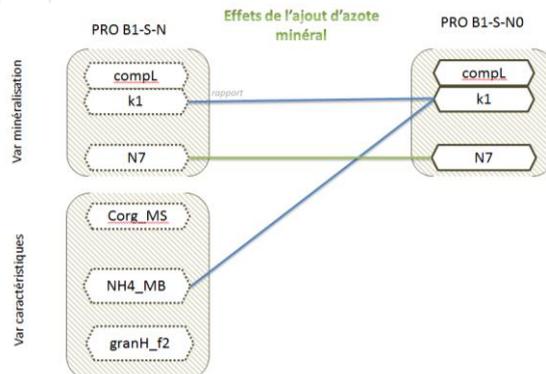


Figure 25 Schéma récapitulatif des relations retenues

On a pu établir des relations « empiriques » pour passer des résultats d'incubation du produit brut au PRO séché, broyé avec ajout d'azote pour la minéralisation du carbone et de l'azote, en reprenant des caractéristiques intrinsèques aux PRO (Figure 25-A).

Sur le compost TMB, le digestat vois sèche et le fumier bovin, on a pu déterminer la tendance du séchage à diminuer la minéralisation du carbone et de l'azote, on observe alors une forte volatilisation de l'ammonium et une augmentation des fractions peu dégradables de la matière organique du PRO (fraction PEOM). L'ammonium volatilisé peut être estimé à partir des teneurs initiales en  $\text{NH}_4^+$  du PRO au moyen d'une relation linéaire. De plus, avec seulement deux variables (une décrivant la minéralisation du carbone, l'autre celle de l'azote) il est possible d'exprimer la minéralisation du produit brut à partir du produit séché (Figure 25-B).

Quant au broyage des échantillons, il augmente sensiblement la minéralisation du carbone et accentue l'immobilisation de l'azote. La proportion importante de fractions à granulométrie grossière semble fortement impacter cet effet du broyage. Comme pour l'effet du séchage, seulement une variable de minéralisation de l'azote et une du carbone a permis d'exprimer la minéralisation du PRO non broyé en fonction du broyé 1mm (Figure 25-C).

L'étude des cinétiques montrent qu'en absence de broyage du PRO, l'azote dans le milieu n'est plus le facteur limitant. Ainsi l'ajout d'azote présente un effet seulement sur les PRO broyés et a tendance à augmenter la minéralisation du carbone et à accentuer l'immobilisation nette ou la minéralisation nette de l'azote. On parvient à l'aide d'une relation linéaire à exprimer le coefficient vitesse de la fraction labile sans apport d'azote en fonction de ce même coefficient de vitesse de la cinétique avec ajout d'azote et de la MS du PRO. On trouve également une relation pour estimer la minéralisation de l'azote sans ajout d'azote à partir de la minéralisation avec ajout d'azote (Figure 25-D).

Ainsi, par rapport aux objectifs visés, on a pu déterminer des effets significatifs des prétraitements à partir des cinétiques de minéralisation des 7 PRO et établir des relations pour estimer en partie ces effets observés. Dans l'ensemble les résultats confirment les évolutions attendues, excepté pour quelques-uns comme la minéralisation du carbone du fumier bovin (peut-être dû à des artefacts du sol témoin).

Globalement, nous avons pu mettre en évidence des relations linéaires entre les variables de minéralisation des différents prétraitements. On remarque que les variables de minéralisation du traitement à « expliquer » peuvent être exprimées en fonction de deux types de variables : soit directement par les variables de minéralisation du second prétraitement, soit par des variables de caractéristiques chimiques des PRO ou un ensemble des deux. Bien que les relations ne permettent pas d'estimer totalement l'effet du prétraitement (relations avec compL mais pas k1 par exemple, ou seulement au jour 175), elles suggèrent des pistes de modélisation à approfondir.

### **Perspectives**

Afin de poursuivre ce travail, une première étape serait de valider les effets des prétraitements et les relations mis en évidence sur d'autres jeux de données.

Puis à long terme d'insérer les relations trouvées dans des modèles de minéralisation afin d'assurer la pertinence des outils d'aide à la décision en terme de gestion de l'azote par exemple.



## Bibliographie

- Andren O., Paustian K., 1987. Barley Straw Decomposition in the Field: A Comparison of Models. *Ecology*, 68, 1190-1200.
- Angers D., Recous S., 1997. Decomposition of wheat straw and rye residues as affected by particle size. *Plant and Soil*, 189, 197-203.
- Bertrand I., Chabbert B., Kurek B., Recous S., 2006. Can the Biochemical Features and Histology of Wheat Residues Explain their Decomposition in Soil? *Plant and Soil*, 281, 291-307.
- Cannavo P., Recous S., Parnaudeau V., Reau R., 2008. Modeling N Dynamics to Assess Environmental Impacts of Cropped Soils. In : Elsevier (Eds), *Advances in Agronomy*, 131-174. Consultable : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065211307000041> [Consulté le 19 avril 2016].
- Chèneby D., Nicolardot B., Godden B., Penninckx M., 1994. Mineralization of Composted 15N-Labelled Farmyard Manure During Soil Incubations. *Biological Agriculture & Horticulture*, 10, 255-264.
- Constantinides M., Fownes J.H., 1994. Nitrogen mineralization from leaves and litter of tropical plants: Relationship to nitrogen, lignin and soluble polyphenol concentrations. *Soil Biology and Biochemistry*, 26, 49-55.
- Davet P., 1996. La vie microbienne du sol et production végétale. INRA éditions, p135 p.
- Derenne S., Largeau C., 2001. A review of some important families of retrofactory macromolecules : composition, origin, and fate in soils and sediments. *Soil Science*, 166, 833-847.
- Garnier P. et al, 2003. Modelling carbon and nitrogen dynamics in a bare soil with and without straw incorporation. *European Journal of Soil Science*, 54, 555-568.
- Heal O., Anderson J., Swift M., 1997. Plant litter quality and decomposition : an historical overview. In : CAB International (Eds), *Driven by nature: plant litter quality and decomposition*, 3-30. Wallingford, Oxon, UK.
- Houot S., Pons M., Pradel M., 2014. Valorisation des matières fertilisantes d'origine résiduaire sur les sols à usage agricole ou forestier. collectif INRA-CNRS-Irstea,
- Iqbal A., Garnier P., Lashermes G., Recous S., 2014. A new equation to simulate the contact between soil and maize residues of different sizes during their decomposition. *Biology and Fertility of Soils*, 50, 645-655.
- Jimenez J., 2012. Caractérisation de la matière organique par spectrofluorimétrie 3D pour la modélisation de la digestion anaérobie des boues issues de stations d'épuration. Montpellier 2 Consultable : <http://www.theses.fr/2012MON20160> [Consulté le 28 avril 2016].
- Jimenez J. et al, 2014. Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: Towards ADM1 variables characterization. *Water Research*, 50, 359-372.
- Magid J., de Neergaard A., Brandt M., 2006. Heterogeneous distribution may substantially decrease initial decomposition, long-term microbial growth and N-immobilization from high C-to-N ratio resources. *European Journal of Soil Science*, 57, 517-529.
- Nicolardot B., Recous S., Mary B., 2001. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: a simple dynamic model based on the C: N ratio of the residues. *Plant and Soil*, 228, 83-103.
- Parnaudeau V., 2005. Caractéristiques biochimiques de produits organiques résiduaire, prédiction et modélisation de leur minéralisation dans les sols. INRA unité d'agronomie Laon-Reims-Mons, AgroCampus Rennes. pp19- p.
- Parnaudeau V. et al, 2006. Organic matter characteristics of food processing industry wastewaters affecting their C and N mineralization in soil incubation. *Bioresource Technology*, 97, 1284-1295.
- Parnaudeau V., Nicolardot B., Pagès J., 2004. Relevance of Organic Matter Fractions as Predictors of Wastewater Sludge Mineralization in Soil. *Journal of Environment Quality*, 33, 1885.



- Paumard T., 2008. Etude des cinétiques de minéralisation nette de l'azote organique des produits résiduels organiques à court terme in situ et en conditions contrôlées. Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers,
- Recous S., Robin D., Darwis D., Mary B., 1995. Soil inorganic N availability: Effect on maize residue decomposition. *Soil Biology and Biochemistry*, 27, 1529-1538.
- Swift M.J., Heal O.W., Anderson J.M., 1979. Decomposition in terrestrial ecosystems. University of California Press, Berkeley, 372 p.
- Thuriès L., Pansu M., Feller C., Herrmann P., Rémy J.-C., 2001. Kinetics of added organic matter decomposition in a Mediterranean sandy soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 33, 997-1010.



## ANNEXES

### ANNEXE 1 : Caractéristiques chimiques des PRO, source PROLAB

g/100g MB	COMPOST DE BOUE	COMPOST TMB	BOUE DE STEP	DIGESTAT VOIE SECHE	DIGESTAT LIQUIDE	FUMIER DE BOVINS	FUMIER DE VOLAILLES
Matière sèche à 105 °C	66.1	71.7	17.8	18.4	6	31.1	63.1
Carbone total par analyseur élémentaire	16.87	23.34	8.03	7.09	2.16	9.17	26.65
Carbone organique par calcul (Ctotal-0.12xCaCO3)	16.5	22.4	8	7	1.91	8.9	26.6
Azote total par analyseur élémentaire (N) sur produit sec	1.7	1.2	1.3	0.51	0.42	0.71	3
Azote ammoniacal (méth. Berthelot) sur produit sec	0.2163	0.0598		0.0047		0.0031	0.4076
Azote ammoniacal par distillation directe			0.45				
Azote ammoniacal (méth. Berthelot) sur produit brut				0.0831	0.2436	0.0134	
Azote ammoniacal sur produit brut (N)	0.27	0.16	0.44				0.74
Azote nitrique (méth. Griess) sur produit sec	0.0152	<0.0142	<0.0038	<0.0037	<0.0019	0.0166	<0.0140
Azote nitrique (méth. Griess) sur produit brut	0.0158	<0.0020	<0.0020	<0.0021	<0.0150	0.009	<0.0020

### ANNEXE 2 : Fractionnement granulométrique

Nomenclature utilisée pour la Granulométrie		
Méthode	Finesse voie humide	<b>granH</b>
	Finesse voie sèche	<b>granS</b>
Fraction	<0,5 mm	<b>f0</b>
	0,5 – 1 mm	<b>f1</b>
	1 – 2,5mm	<b>f2</b>
	2,5 – 5 mm	<b>f3</b>
	5 – 10 mm	<b>f4</b>
	> 10 mm	<b>f5</b>
Traitement des échantillons	Séché, broyé 1mm	<b>norme</b>
	Non séché, non broyé	<b>brut</b>
	Séché, broyé 5 mm	<b>B5-S</b>



### ANNEXE 3 : Spectrofluorimétrie 3D et complexité

Spectrofluorimétrie 3D et Complexité		
<b>Technique</b>	Spectrofluorimétrie 3D	Sp
	Indice de complexité	CX
<b>Fraction</b>	substances exopolymériques solubles	SPOM
	protéines et lipides	REOM
	substances assimilées à des acides humiques, protéines complexes	SEOM
	cellulose, hémicellulose, hydrocarbures.	PEOM
	composés non extractibles	NEOM
<b>Traitement des échantillons</b>	Brut	brut
	Congelé et lyophilisé	conglyoph

Exemple : Sp\_SPOM\_conglyoph

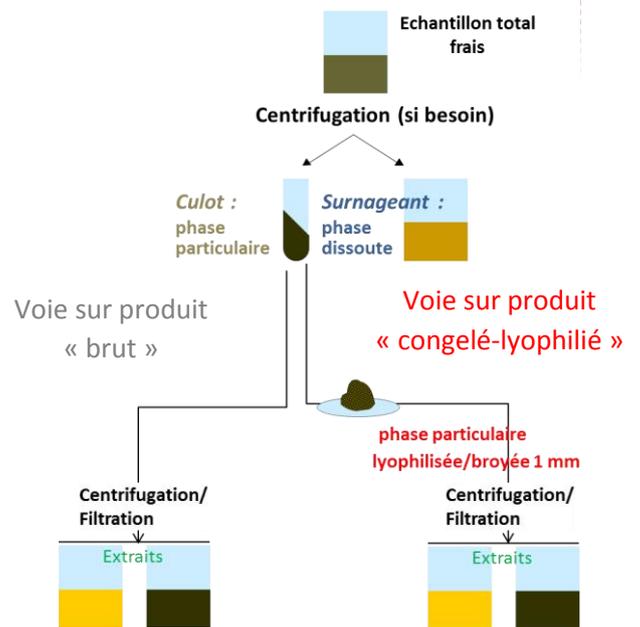


Schéma des protocoles des prétraitements des échantillons (sur produit brut et sur produit congelé/lyophilisé), source LBE

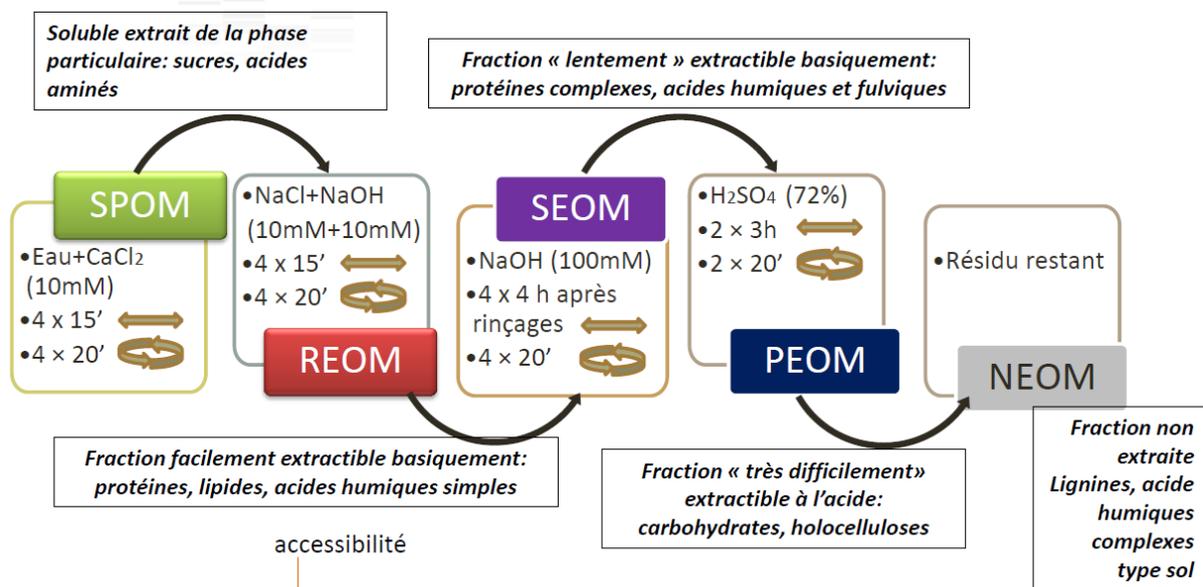


Schéma de l'extraction chimique séquentielle et des fractions de matière organique obtenue, source LBE



#### ANNEXE 4 : Résultats de la caractérisation morphologique

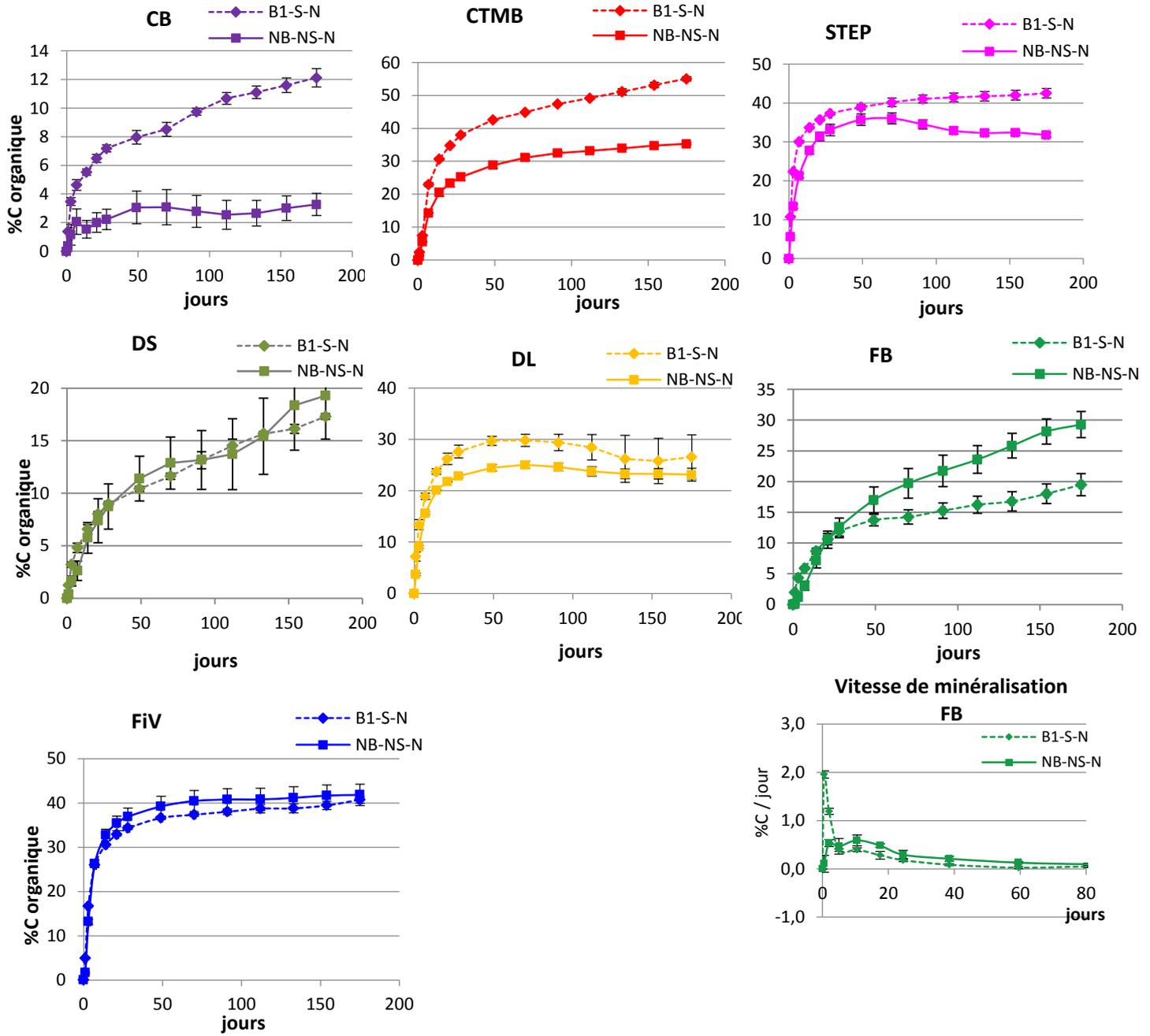
Le tableau ci-dessous reprend les différents types d'éléments recensés par PRO avec les formes géométriques utilisées pour calculer leur surface spécifique.

PRO	Élément	Géométrie	Proportion dans 1g de PRO	Surface spécifique	Surface spécifique totale
CTMB	Agglomérat	Ellipsoïde aplati	0,50	144,50	<b>132,9</b>
	Brindille	Cylindre	0,03	149,35	
	Élément fibreux	Ellipsoïde aplati	0,025	48,01	
	Poussières	Pavé plat (profondeur nulle)	0,435	124,647	
DS	Agglomérat grossier	Parallélépipède rectangle	0,83	24,48	<b>39,0</b>
	Paille grossière	Parallélépipède rectangle	0,03	110,79	
	Agglomérat fin (<0,5cm)	Parallélépipède rectangle	0,05	71,74	
	Paille fine (<0,5cm)	Parallélépipède rectangle	0,05	160,10	
	Poussières	Pavé plat (profondeur nulle)	0,05	95,16	
FB	Agglomérat grossier	Parallélépipède rectangle	0,81	30,30	<b>37,9</b>
	Paille grossière	Parallélépipède rectangle	0,03	68,52	
	Agglomérat petit	Parallélépipède rectangle	0,02	51,78	
	Paille petite	Parallélépipède rectangle	0,03	166,44	
	Agglomérat fin (<0,5cm)	Parallélépipède rectangle	0,01	108,27	
	Paille fine (<0,5cm)	Parallélépipède rectangle	0,01	352,45	
	Brindille	Cylindre	0,01	327,64	
	Poussières	(Négligé car <0,01g)	<0,01	-	



ANNEXE 5 : Cinétiques de minéralisation des prétraitements B1-S-N et NB-S-N

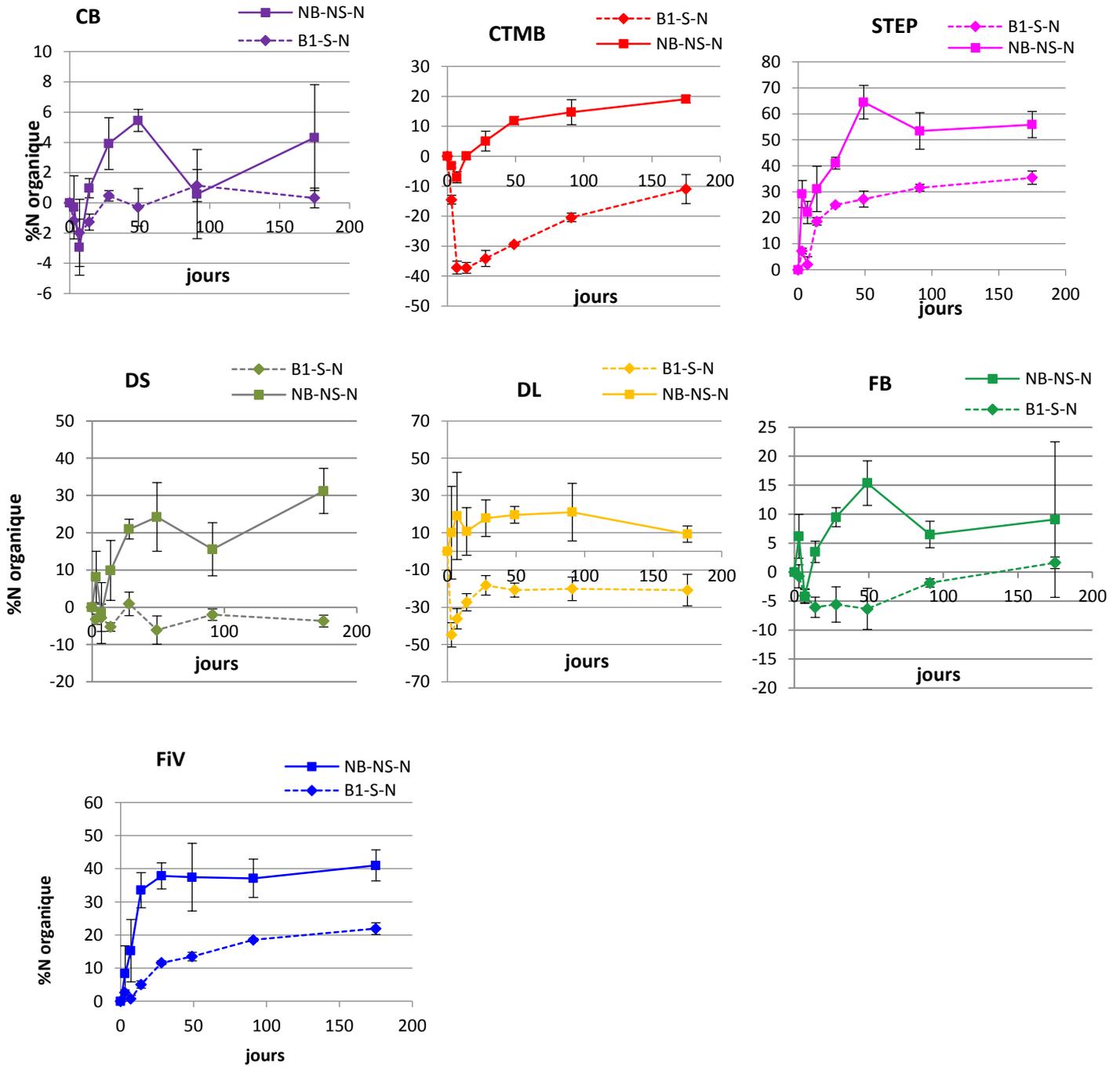
Minéralisation du carbone (en %C)



Remarque : pour quelques PRO (STEP, DL) la minéralisation du carbone diminue, ce résultat résulte de la minéralisation du sol témoin qui est supérieur à la minéralisation du sol+PRO.



### Minéralisation de l'azote (en %N)





**ANNEXE 6 : Effet du séchage : essais de modélisation de l'influence de la stabilisation de la MO sur la minéralisation de CTMB, DS et FB par des régressions linéaires :**

Variable à expliquer	<b>CompL(NB-NS-N) - CompL(NB-S-N)</b>				
Variable explicative	SPOM_brut - SPOM_conglyoph	REOM_brut - REOM_conglyoph	SEOM_brut - SEOM_conglyoph	PEOM_brut - PEOM_conglyoph	NEOM_brut - NEOM_conglyoph
R <sup>2</sup>	0,001	0,0304	0,779	0,207	0,977
F(p-value)	0,937	0,888	0,312	0,699	0,0970
Variable à expliquer	<b>CompL(NB-NS-N) / CompL(NB-S-N)</b>				
	SPOM_brut/ SPOM_conglyoph	REOM_brut/ REOM_conglyoph	SEOM_brut/ SEOM_conglyoph	PEOM_brut/ PEOM_conglyoph	NEOM_brut/ NEOM_conglyoph
R <sup>2</sup>	0,0990	0,0132	0,866	0,518	0,764
F(p-value)	0,796	0,927	0,239	0,448	0,323

**ANNEXE 7 : Résultats des RLS entre les différentes fractions granulométriques**

**Granulométrie en voie humide :**  
**RLS du traitement NB-S-N (brut) par rapport au traitement B1-S-N (norme)**

variable à expliquer	variable explicative	r <sup>2</sup>	p-value
granH_f0_brut	granH_f0_norme	0,016	0,9202
granH_f1_brut	granH_f1_norme	0,9447	0,1511
granH_f2_brut	granH_f2_norme	0,9959	0,04069
granH_f3_brut	granH_f3_norme	NA	NA
granH_f4_brut	granH_f4_norme	NA	NA
granH_f5_brut	granH_f5_norme	NA	NA

**Granulométrie en voie humide :**  
**RLS du traitement NB-S-N (brut) par rapport au traitement B5-S-N**

var à expliquer	var explicative	r <sup>2</sup>	p-value
granH_f0_brut	granH_f0_B5-S	0,538	0,4759
granH_f1_brut	granH_f1_B5-S	0,1023	0,7928
granH_f2_brut	granH_f2_B5-S	0,9997	0,01028
granH_f3_brut	granH_f3_B5-S	0,7218	0,3537
granH_f4_brut	granH_f4_B5-S	NA	NA
granH_f5_brut	granH_f5_B5-S	NA	NA

**Granulométrie en voie sèche :**  
**RLS du traitement B1-S-N (norme) par rapport au traitement B5-S-N**

var à expliquer	var explicative	r <sup>2</sup>	p-value
granS_f0_norme	granS_f0_B5-S	0,291	0,6376
granS_f1_norme	granS_f1_B5-S	0,2181	0,6907
granS_f2_norme	granS_f2_B5-S	0,8501	0,2531
granS_f3_norme	granS_f3_B5-S	NA	NA
granS_f4_norme	granS_f4_B5-S	NA	NA
granS_f5_norme	granS_f5_B5-S	NA	NA