ÉTUDE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES DE COMPOSTFORMATION, TRANSFORMATION DANS LES SOLSACTION SUR LES PROPRIÉTÉS DES SOLS

Marie-Pierre Som

▶ **To cite this version:**

Marie-Pierre Som. ÉTUDE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES DE COMPOST-FORMATION, TRANSFORMATION DANS LES SOLSACTION SUR LES PROPRIÉTÉS DES SOLS. Autre. Université de Poitiers, 2006. Français. NNT : . tel-00157336

HAL Id: tel-00157336

https://theses.hal.science/tel-00157336

Submitted on 26 Jun 2007

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

(Diplôme national – Arrêté du 25 avril 2002)

École Doctorale : Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique

Spécialité : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Marie-Pierre SOM

ÉTUDE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES DE COMPOST FORMATION, TRANSFORMATION DANS LES SOLS ACTION SUR LES PROPRIÉTÉS DES SOLS

Directeurs de thèse :
A. AMBLÈS, Professeur, Université de Poitiers
L. LEMÉE, Ingénieur de recherche, Université de Poitiers

Soutenue le 30 octobre 2006
Devant la commission d'examen

JURY

Dr G. LEMAIRE	Directeur de Recherche, INRA, Lusignan	Président
Dr S. HOUOT	Directeur de Recherche, INRA, Thierval-Grignon	Rapporteur
Dr J.-R. DISNAR	Directeur de Recherche CNRS, ISTO, Orléans	Rapporteur
Dr A. BISPO	Ingénieur, ADEME, Angers	Examinateur
Dr A. AMBLÈS	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur
Dr L. LEMÉE	Ingénieur de recherche, Université de Poitiers	Examinateur

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

(Diplôme national – Arrêté du 25 avril 2002)

École Doctorale : Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique

Spécialité : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Marie-Pierre SOM

ÉTUDE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES DE COMPOST FORMATION, TRANSFORMATION DANS LES SOLS ACTION SUR LES PROPRIÉTÉS DES SOLS

Directeurs de thèse :
A. AMBLÈS, Professeur, Université de Poitiers
L. LEMÉE, Ingénieur de recherche, Université de Poitiers

Soutenue le 30 octobre 2006
Devant la commission d'examen

JURY

Dr G. LEMAIRE	Directeur de Recherche, INRA, Lusignan	Président
Dr S. HOUOT	Directeur de Recherche, INRA, Thierval-Grignon	Rapporteur
Dr J.-R. DISNAR	Directeur de Recherche CNRS, ISTO, Orléans	Rapporteur
Dr A. BISPO	Ingénieur, ADEME, Angers	Examinateur
Dr A. AMBLÈS	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur
Dr L. LEMÉE	Ingénieur de recherche, Université de Poitiers	Examinateur

À mes parents

À Andréa et Cloé

Les recherches réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées dans le laboratoire de Synthèse et Réactivité des Substances Naturelles de Poitiers, UMR6514, au sein de l'équipe de géochimie organique sous la direction de Laurent Lemée et du Professeur André Amblès.

La réalisation de ces travaux a été rendue possible grâce au soutien financier de l'ADEME et de la région Poitou-Charentes.

Avant d'exposer les travaux qui ont conduit à la réalisation de ce mémoire, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont permis de l'accomplir.

Monsieur André Amblès, Professeur à l'Université de Poitiers, qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a permis de mener à bien ce travail dans un environnement scientifique et humain excellent.

Monsieur Gilles Lemaire, Directeur de Recherhce INRA de Lusignan, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens également à le remercier pour m'avoir permis de réaliser un essai agronomique sur le site des Verrines à Lusignan.

Madame Sabine Houot, Directeur de Recherche INRA, Thierval-Grignon, qui a accepté de juger et de commenter ce travail. Je tiens également à la remercier pour m'avoir accueilli, le temps d'un stage, dans son laboratoire de l'Université de Paris-Grignon, ainsi que pour ses conseils avisés lors de mes comité de pilotage.

Monsieur Jean-Robert Disnar, Directeur de Recherche CNRS à l'ISTO, Orléans, qui a accepté de juger et de commenter ce travail.

Monsieur Antonio Bispo, Ingénieur ADEME, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Je tiens également à le remercier pour ses conseils avisés lors des comités de pilotage.

Je tiens à remercier monsieur Laurent Lemée, Ingénieur de Recherche à l'Université de Poitiers, pour ses conseils et sa disponibilité au cours de ces quatre années.

Mes remerciements vont aussi à Mr Jean-Claude Émile pour avoir mis en place et gérer la gestion de l'essai au champ sur le site des Verrines de l'INRA de Lusignan. J'adresse également mes

remerciements à Mrs Bertoncini, Cartraud et Colas pour m'avoir faciliter l'accès à la plate-forme de compostage de la Villedieu du Clain et pour avoir fournit le compost nécessaire à cette étude.

Je remercie également Mrs Laurent Caner et Claude Fontaine pour leur conseil et leur aide pour le côté minéral de ce travail.

Je ne saurais bien sur oublier d'exprimer toute ma sympathie à tous les chercheurs et techniciens de Chimie 12 pour leur aide et leur bonne humeur durant ces quatre années passées à leurs côtés.

Je commencerais par remercier Émilie pour les six dernières années de complicité que l'on vient de passer ensemble : même si t'es blonde, t'es sympa quand même…. Merci d'avoir su être toujours présente pour moi, dans les bons et surtout les mauvais moments : t'es GÉNIALE, JE T'ADORE tu as une place à vie dans mon coeur !!!!! Nos discussions quotidiennes vont me manquer, on a tellement de choses HYPER importantes à se dire… Heureusement il reste le téléphone, Internet et la webcam… Nos soirées pour décompresser à la Casa Nova arrosées de Mojitos, pour toi, et de Cuba Libre, pour moi, resteront irremplaçables et inoubliables !!!!

Un merci à tous les Geochemist : Mathieu Poulpoul ça était un vrai plaisir de travailler pendant deux ans en face de toi, même si tu te crougnes les ongles… et que tu supportes Marseille… Allez Bordeaux !!! Merci au p'tit Ju qui a pris ta place en face de moi et ma foi c'est pas mal aussi… Ca y est Julien la compet' est finie, je te laisse le champ libre, par contre tu aurais pu me montrer tes talents culinaires avant que je parte (tes tartelettes à l'orange sont délicieuses !!!)… Merci au grand Ju pour les moments de décompression en regardant les extraits de mangas sur son PC et qui a toujours le mot qu'il faut quand il faut… Ces remerciements seraient incomplets si je n'avais pas une pensée pour les sous-mémerdes : Ludo, Mathieu et Hervé. Félicitation pour ta promotion au grade de thésard Geochemist Hervé !!! Je te confie le chef, prends en bien soin… Merci à mon chef "chéri", j'espère que Hervé sera être un aussi bon co-pilote que moi… Un dernier merci à Lolo et Claude pour votre aide et vos conseils avisés pendant ces quatre ans.

Un merci tout particulier à Alexis : ta coquille de Caliméro te va à ravir (après 9 mois d'attente merci pour la grenouille !!! Espèce de Tatard c'est mieux que Tata !!!), tes talents de

cuisinier averti vont me faire défaut : tes blinis saumon crème fraîche et tes tournedos sont succulents… Aude a de la chance de t'avoir !!!!

Merci à Vincent, Werchaud, Chariot, Nico (alias James Brondel), à l'autre Émilie, Sophie, Florian, Mickey, Anthony, Anne-Cé, Piggles, Cyril, Fred, Bamba, Jonathan (alias Julio), Seb Papot (c'est pas bien de faire peur au gens !!!).

Un merci spécial à Joëlle pour son aide quand l'infrarouge faisait des caprices, un immense merci à Jean-François pour m'avoir réparé mon Titou : c'est promis la prochaine fois j'achèterai peut être un Mac…

Merci à Jeanlyne et Yannick (félicitation pour le p'tit bout de choux qui arrive !!!), à Aline et Julien (le printemps de Bourges en votre compagnie c'est génial). Merci à Alex malgré une rencontre chaotique qui aurait cru que naîtrait cette si belle amitié!! Un merci tout particulier à p'tit Ben et Manue (ça va être dur de retrouver une coiffeuse comme toi Manue) à vos deux petits monstres Mathis et Loann et leur tata Charlotte : j'ai passé de super moments en votre compagnie, je vous remercie pour votre impartialité c'est une qualité qui se perd de nos jours… Merci à Tony, Delphine, Clément et le petite Alice (Clément c'est quand tu veux pour faire un circuit de billes avec tes clipots !!!).

Merci à François Baty-Sorel : grâce à toi j'ai su mettre des mots sur ce que j'étais et ce que je souhaitais être dans l'avenir. Faire le nouveau chapitre de la thèse avec toi aura été une super expérience : merci de t'être donné à fond tu es un super mentor et aussi merci pour tout le reste… (Je sais que tu sais ce qui se cache derrière tout le reste et les points de suspension !!!)

Merci à mes amies paloises fidèles depuis de si longues années : Fanny et Steph. La distance n'a rien et ne changera jamais rien à notre amitié, elle m'est trop précieuse. C'est tellement important de savoir que quand je rentre dans notre beau Béarn des amies m'y attendent… Steph, je remercie aussi ton homme, Pat', et puis tu en conviendra sûrement le plus beau : Hermann. Un merci à Franck ton absence m'a beaucoup pesé pendant tout ce temps (cinq ans c'est long !!!) mais les aléas du destin nous ont permis de nous retrouver et tu auras toujours une place dans mon cœur

Un merci particulier à Arlette Descargues et Bernard Schiestel, les années à Saint Do' ont été géniales et surtout merci de m'avoir donné le goût de la chimie…

Merci à toi Fred pour les six derniers mois que l'on vient de passer ensemble : avec toi j'ai su décrocher de ma thèse pour reposer ma "grosse tête" !!! On a su être les plus fort et on le restera longtemps : tu es un amour…

Je terminerai par remercier ceux qui m'encouragent depuis 27 ans : ***Lou Pay y La May****. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenue alors que certains disaient que je n'avais pas le profil scientifique : cette thèse est pour vous. Un grand merci à ma sœur Laurence et mon beauf' Rissou pour leur soutien et surtout pour m'avoir donné deux superbes nièces à qui je dédie cette thèse et qui me donnent envie d'aller de l'avant : mon bouchon Andréa, et mon poussin Cloé qui a un sacré caractère (parfait comme celui de sa tatie !!!). Fais attention Rissou que le Docteur Maboul ne décide pas de faire des tests sur toi… Et puis une petite caresse pour Rusty qui me supporte au quotidien depuis six ans (Alexis pour ton information il a vraiment maigri c'est pas comme Maradona !!!!).*

Enfin je ne saurais oublier de remercier Nathalie : tu es la marraine idéale, Carole à bien fait de te choisir pour Arthur, je sais que tu sauras être là pour lui comme tu l'as été pour moi. Merci à Tonton Henri, Jacky, Tatie Christiane, Joëlle et Pauline, ainsi qu'à tous mes cousins cousines et leurs descendances… Pardon pour les amis bizannosiens et jurançonnais que j'ai oublié mais la liste est longue et vous savez très bien que ce merci vous revient aussi de droit… Ces remerciements seraient incomplets si je n'avais pas une pensée pour ma Mamie : où que tu sois tu resteras à jamais à mes côtés et dans mon cœur, cette thèse c'est aussi pour toi, et à Papi, Tonton André et Tatie Paulette, ici bas je pense à vous souvent…

MERCI A TOUS !!!!!

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE **1**

INTRODUCTION **2**

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE **5**

Chapitre I : Généralités sur le compost **6**
I. Types de compost 6
II. Principe de l'élaboration du compost 7

Chapitre II : Critères d'évaluation de la qualité d'un compost **9**
I. Méthodes empiriques 9
II. Méthodes physico-chimiques 9
III. Méthodes biochimiques 11
IV. Conclusion 13

Chapitre III : La matière organique des composts **14**
I. Les lipides 14
II. Les "substances humiques" 15
III. Analyses physico-chimiques sur le compost 17

Chapitre IV : Impact de l'apport de compost sur les sols **22**
I. Généralités sur le carbone et l'azote 22
II. Incubations en conditions contrôlées 25
III. Effet à long terme d'un compost sur les propriétés d'un sol 26

Conclusion **29**

MATERIELS ET METHODES **31**

Chapitre I : Fractionnement et analyse de la matière organique **32**
I. Échantillonnage des composts 32
II. Caractérisation des échantillons 33
III. Protocoles de fractionnement biochimique du compost 33
IV. Protocole d'extraction et de fractionnement des "substances humiques" 38
V. Analyse des lipides 40
VI. Les différentes chromatographies 43
VII. La thermodésorption 44
VIII. Analyse des "substances humiques" par thermochimiolyse 44
IX. Fractionnement granulométrique de la matière organique 46
X. Mesure de la stabilité structurale selon la méthode de Le Bissonnais (1996) 47

Chapitre II : Étude de l'apport de compost sur des sols **50**
I. Incubations en conditions contrôlées 50
II. Épandage de compost au champ 52

Chapitre III : Présentation des composts **54**
I. La plate-forme de compostage de la Villedieu du Clain 54
II. Échantillons étudiés 55
III. Caractérisation physico-chimique 56
IV. Conclusion 61

PARTIE I : CARACTERISATION DES COMPOSES MOLECULAIRES DE COMPOST AU COURS DE SA PRODUCTION **64**

Chapitre I : Caractérisation du compost **65**
I. Analyses thermiques 65
II. Thermodésorption 70
III. Thermochimiolyse 72
IV. Conclusion 76

Chapitre II : Étude des lipides **78**
I. Fractionnement 78
II. Distribution des lipides simples 79
II. Conclusion 100

Chapitre III : Étude des "substances humiques" **102**
I. Caractérisation globale 102
II. Thermochimiolyse analytique 106
III. Conclusion 108

Chapitre IV : Minéralisation en conditions contrôlées **110**
I. Minéralisation du carbone 110
II. Minéralisation de l'azote 111
III. Conclusion 112

Chapitre V : Synthèse des résultats obtenus – Conclusions **113**

PARTIE II : EFFET A LONG TERME D'UN APPORT DE COMPOST SUR LES PROPRIETES D'UN SOL **117**

Chapitre I : Modélisation en conditions contrôlées **118**
I. Caractérisation du sol témoin 118
II. Fractionnement de la matière organique des sols témoins et amendés 120
III. Étude des lipides 121
IV. Étude des substances humiques 128
V. Conclusion 133

Chapitre II : Évolution globale de la matière organique **134**
I. Caractérisation globale 134
II. Spectroscopie Infrarouge 136
III. Fractionnement granulométrique de la MO 138
IV. Mesure de la stabilité structurale 140
IV. Fractionnement chimique de la MO 141
V. Conclusion 141

Chapitre III : Étude des lipides **144**
I. Fractionnement 144
II. Distribution des lipides simples 144
III. Conclusion 155

Chapitre IV : Étude des substances humiques **157**
I. Caractérisation globale 157
II. Thermochimiolyse 160
III. Conclusion 164

Chapitre V : Synthèse des résultats obtenus – Conclusions **165**

CONCLUSION GENERALE **168**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **174**

ANNEXES **192**

LE NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE **227**

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Représentation du processus de compostage en fonction des variations de température *7*
Figure 1.2. Fractionnement de la matière organique des composts *16*
Figure 1.3. Cycle du carbone organique *23*
Figure 1.4. Cycle de l'azote *24*
Figure 1.5. Classe de stabilité en fonction de la texture (triangle de Monnier et Stengel, 1976) *27*

Figure 2.1. Fractionnement biochimique de la matière organique *34*
Figure 2.2. Séparation des différentes formes de MO *39*
Figure 2.3. Traitement des acides humiques (a) et humines (b) obtenus lors du fractionnement IHSS des sols *40*
Figure 2.4. Protocole de fractionnement des lipides *41*
Figure 2.5. Mécanisme de formation des esters méthyliques lors de la thermochimiolyse en présence de TMAH *45*
Figure 2.6. Principe de la thermochimiolyse en présence de divers agents alkylants (TMAH ou TEAAc) *45*
Figure 2.7. Incubation en conditions contrôlées *51*
Figure 2.8. Dispositif de l'épandage sur le sol de l'INRA de Lusignan *52*
Figure 2.9. Épandage de compost à l'INRA de Lusignan *52*
Figure 2.10. Dispositif d'échantillonnage de l'essai au champ de Lusignan *53*
Figure 2.11. Photos de la plate-forme de compostage de la Villedieu du Clain *54*
Figure 2.12. Processus d'élaboration du compost *55*
Figure 2.13. Évolution du pH au cours du compostage *56*
Figure 2.14. Courbes de température du test d'auto-échauffement *57*
Figure 2.15.Spectres infrarouge des composts *58*
Figure 2.16. Évolution de la composition biochimique de la matière organique des composts *59*
Figure 2.17. Évolution du rapport des "acides humiques" sur les "acides fulviques" au cours du compostage *60*
Figure 2.18. Répartition des quatre formes de matière organique au cours du compostage *61*

Figure I.1. ATD-ATG des composts réalisés sous atmosphère oxydante *66*
Figure I.2. Évolution du rapport R_{ATD} des pertes de masse associées au second phénomène exothermique sur celles associées au premier *67*
Figure I.3. ATD-ATG des composts réalisés sous atmosphère inerte *69*
Figure I.4. Courant ioniques totaux des composts obtenus par thermodésorption *70*
Figure I.5. Évolution du rapport phytol/cétone au cours du compostage *72*
Figure I.6. Courant ioniques totaux des composts obtenus par thermochimiolyse *73*
Figure I.7. Évolution de la distribution des monoacides au cours du compostage *74*
Figure I.8. Évolution du rapport des acides ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} sur les linéaires correspondant au cours du compostage *75*
Figure I.9. Évolution du rapport di- sur monoacides au cours du compostage *75*
Figure I.10. Évolution des lipides totaux au cours du compostage *78*
Figure I.11. Évolution de la proportion absolue des fractions neutre, acide et polaire au cours du compostage *79*

Figure I.12. Évolution des différentes familles de composés observés lors du suivi des lipides au cours du compostage *80*
Figure I.13. Fragmentogramme (m/z = 71) de la distribution des hydrocarbures des lipides neutres de LB-17 *80*
Figure I.14. Structures des sesquiterpènes observés *81*
Figure I.15. Structure des diterpènes isoprénoïdes *82*
Figure I.16. Spectres de masse du phytol et de l'isophytol observés respectivement dans les composts B5-13 et B5-35 *82*
Figure I.17. Mécanisme de formation du fragment m/z = 71 obtenu dans le spectre de masse de l'isophytol *82*
Figure I.18. Structures des diterpènes dicycliques identifiés au cours du compostage *83*
Figure I.19. Spectre de masse et fragments caractéristiques du manool *83*
Figure I.20. Spectre de masse et principales coupures du labdanoate de méthyle *84*
Figure I.21. Spectre de masse et principales coupures du cativate de méthyle *84*
Figure I.22. Structures des diterpènes tricycliques caractéristiques des conifères *85*
Figure I.23. Structures des diterpènes tricycliques caractéristiques des angiospermes *85*
Figure I.24. Structures des diterpènes tricycliques aromatiques obsernés au cours du compostage *86*
Figure I.25. Spectre de masse du déhydroabietane identifiés dans le compost LB-17 *86*
Figure I.26. Principales fragmentation des diterpènes aromatiques non oxydés *87*
Figure I.27. Spectre de masse et coupures caractéristiques du sugiol observés dans le compost B5-35 *87*
Figure I.28. Spectre de masse et coupures caractéristiques du 7-hydroxytotarol observé dans le compost final L5-04 *88*
Figure I.29. Spectre de masse et coupures caractéristiques de la totarol-7-one observé dans le compost B5-61 *88*
Figure I.30. Structure des cinq familles de triterpènes observés *89*
Figure I.31. Spectre de masse du 24-méthylènecycloarténol et de la 24-méthylènecycloarténone observés dans le compost B5-35 *89*
Figure I.32. Spectre de masse du β-sitostérol et de la stigmastadiène *90*
Figure I.33. Spectre de mase de la stigmastadiénone *90*
Figure I.34. Évolution du rapport β-sitostérol/stigmastadiénone (alcool/cétone 1) *91*
Figure I.35. Structures des stérols observés *91*
Figure I.36. Structures du cholestadiène et du campestadiène observés dans le compost B5-61 *91*
Figure I.37. Structures des stanols observés *92*
Figure I.38. Spectres de masse du lupéol et de la lupénone *92*
Figure I.39. Structures du simiarénol et de la simiaréone *92*
Figure I.40. Structures du bactériohopantétrol et de l'aminobactériohopanetriol *93*
Figure I.41. Transformation de hopanes dans les sédiments *93*
Figure I.42. Spectre de masse de l'ester hopanoïque en C_{32} identifié dans le compost L5-04-195 *94*
Figure I.43. Spectres de masse des hopanes identifiés dans le compost L5-04-195 *95*
Figure I.44. Structures de l'oléane et de ses dérivés *95*
Figure I.45. Spectres de masse de la friedeline et du A-friedo-oléan-3-ol *96*
Figure I.46. Structures du taraxérol et de la taraxérone *96*
Figure I.47. Spectres de masse de la β- et l'α-amyrine acétylés *96*
Figure I.48. Chaînes biosynthétiques conduisant aux α- et β-amyrines à partir de l'époxysqualène (Mahato et Sen, 1997) *97*
Figure I.49. Évolution du rapport β-amyrine/β-amyrénone (alcool/cétone 2) *98*
Figure I.50. Fragmentogramme (m/z = 74) de la distribution des acides gras identifiés sous forme d'esters méthyliques dans les lipides acides de L5-04-195 *98*
Figure I.51. Évolution du CPI au cours du compostage *99*
Figure I.52. Spectres infrarouge des "substances humiques" du compost *103*

Figure I.53. Évolution des rapports des intensités des bandes relatives aux fonctions aliphatiques et alcools par rapport à celle des fonctions éthers dans les spectres IR des humines *104*
Figure I.54. ATD des "substances humiques" des composts *105*
Figure I.55. Pyrogrammes des "substances humiques" du compost B5-61 *106*
Figure I.56. Évolution du rapport mono-/diacides gras produits par pyrolyse des "acides humiques" au cours du compostage *108*
Figure I.57. Évolution de la minéralisation du carbone au cours des incubations *110*
Figure I.58. Évolution de la minéralisation du carbone des composts au cours des incubations exprimée en fonction du COT de chaque compost *111*
Figure I.59. Évolution de la minéralisation de l'azote au cours des incubations *112*

Figure II.1. Analyses thermiques du sol *118*
Figure II.2. Spectre infrarouge du sol *119*
Figure II.3. Diagramme en triangle de la texture des sols *120*
Figure II.4. Répartition de la MO dans les fractions granulométriques *120*
Figure II.5. Répartition absolue des quatre formes de MO du sol témoin et du sol + compost (B5-13 et B5-82) après 106 jours *121*
Figure II.6. Répartition des trois fractions lipidiques *122*
Figure II.7. Répartition des composés identifiés dans les lipides en fonction de leur groupement fonctionnel *123*
Figure II.8. Distribution des hydrocarbures linéaires identifiés *123*
Figure II.9. Spectre de masse du hopane en C_{28} *124*
Figure II.10. Fragmentogramme (m/z = 61) de la distribution des alcools acétylés *124*
Figure II.11. Fragmentogramme (m/z = 58) illustrant la distribution des méthylcétones *125*
Figure II.12. Structures des cétones stéroïdiques identifiées *125*
Figure II.13. Fragmentogramme (m/z 74) de la distribution des acides gras observés sous forme d'esters méthyliques *126*
Figure II.14. Chromatogramme des α- et ω-hydroxyacides identifiés *126*
Figure II.15. CIT des lipides des sol+B5-13 et sol+B5-82 obtenus après 106 jours d'incubation *127*
Figure II.16. Courbes thermogravimétriques des substances humiques du sol témoin, sol+B5-13 et sol+B5-82 après 106 jours d'incubation *129*
Figure II.17. Spectres infrarouge des substances humiques du sol témoin, sol+B5-13 et sol+B5-82 après 106 jours d'incubation *130*
Figure II.18. Pyrogrammes des acides humiques du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation *131*
Figure II.19. Pyrogrammes des humines du sol témoin, sol+B5-13 et sol+B5-82 après 106 jours d'incubation *132*
Figure II.20. Analyses thermiques du sol témoin et du sol amendé *136*
Figure II.21. Spectre infrarouge du compost L3-04 *137*
Figure II.22. Spectre Infrarouge des sols témoin et amendé *137*
Figure II.23. Évolution du rapport R_{IR} après épandage *138*
Figure II.24. Répartition absolue de la MO dans les fractions granulométriques des sols témoin et amendé *139*
Figure II.25. Analyses thermiques des fractions granulométriques du sol témoin *139*
Figure II.26. Diamètre pondéral moyen obtenus pour les sols témoin et amendé un an après épandage *141*
Figure II.27. Quantités absolues des quatre formes de MO obtenues lors du fractionnement IHSS des sols témoin et amendé *142*
Figure II.28. Évolution des familles de composés identifiés dans les lipides du compost (L3-04) et des sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *145*
Figure II.29. Distribution des hydrocarbures identifiés dans le compost (L3-04) et les sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *146*

Figure II.30. Distribution des alcools identifiés dans le compost (L3-04) et les sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *147*
Figure II.31. Distribution des méthylcétones *147*
Figure II.32. Distribution des aldéhydes identifiés dans le compost (L3-04) et les sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *148*
Figure II.33. Distribution du mode court des acides gras identifiés dans le compost (L3-04) et les sols témoin et amendé *149*
Figure II.34. Évolution du rapport des acides gras ramifiés sur linéaires après épandage *149*
Figure II.35. Distribution des diacides identifiés dans le compost (L3-04) et les sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *150*
Figure II.36. Distribution des acides gras et esters méthyliques naturels identifiés dans le sol amendé à 7 mois *150*
Figure II.37. Spectres de masse de l'α- et de l'ω- hydroxyacides en C_{24} identifiés sous formes acétylés et méthylés *151*
Figure II.38. Distributions des α-hydroxyacides identifiés dans les sols témoin et amendé à 4 jours, 7 et 18 mois *151*
Figure II.39. Distribution des ω-hydroxyacides identifiés dans le compost (L3-04) et le sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *152*
Figure II.40. Structures des diterpènes identifiés dans le compost (L3-04) *152*
Figure II.41. Spectres de masse des hopènes en $C_{27:1}$ et $C_{30:1}$ identifiés dans la fraction neutre des lipides du compost (L3-04) *153*
Figure II.42. Structures des alcools triterpéniques identifiés dans le compost (L3-04) *153*
Figure II.43. Cétones polycycliques identifiées dans le compost (L3-04) *154*
Figure II.44. Spectres de masse de la β-amyrénone (a) et de la taraxérone (b) et leurs dérivés insaturés respectifs (c et d) *155*
Figure II.45. Courbes thermo-différentielles des SH du compost (L3-04), des sols témoin et amendé *158*
Figure II.46. Spectres infrarouge des AH et de l'HU du compost (L3-04) *159*
Figure II.47. Spectres infrarouge des AH et de l'HU des sols témoin et amendé *160*
Figure II.48. Pyrogrammes des AH des sols témoin et amendé *161*
Figure II.49. Pyrogrammes des HU des sols témoin et amendé *162*
Figure II.50. Spectre de masse de l'ω-méthoxyhéxadécanoate de méthyle *163*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Correspondance du test d'auto-échauffement *10*
Tableau 1.2. Bandes caractéristiques d'absorption infrarouge *18*
Tableau 1.3. Carbones associés aux déplacements chimiques en RMN ^{13}C *19*
Tableau 1.4. Classe de stabilité, battance en fonction du diamètre moyen pondéral après désagrégation (MWD) *28*

Tableau 2.1. Récapitulatif du processus de production du compost *53*
Tableau 2.2. Analyse élémentaire des composts séchés à 105°C exprimés en g/kg *56*
Tableau 2.3. Proportion des fractions obtenues lors des fractionnements Van Soest et Weende des composts au cours du compostage (SOLU : fraction soluble, HEMI : hémicellulose, CELL : cellulose, LIGN : lignine, CEW : cellulose brute). Valeur de l'ISB et du Tr^{CBM} au cours du compostage. Les résultats sont exprimés en fonction du taux de MO de chacune des fractions. *58*
Tableau 2.4. Proportion relatives des quatre formes de matière organique des composts étudiés exprimés en fonction du taux de C_{org} *60*
Tableau 2.5. Évolution des critères physico-chimiques d'évolution de la maturité du compost *62*

Tableau I.1. Pertes de masse (% du poids total de l'échantillon) associées aux pics observés par ATD réalisés sous air, domaine de température (°C) correspondants *67*
Tableau I.2. Pertes de masse (% du poids total de l'échantillon) associées aux pics observés par ATD réalisés sous argon, domaine de température (°C) correspondants *68*
Tableau I.3. Composés organiques volatils (VOCs) identifiés lors de l'analyse des composts par thermodésorption *71*
Tableau I.4. Évolution de la quantité de lipides extraits (mg/kg de compost sec ou ppm) au cours du compostage *78*
Tableau I.5. Proportion absolues des fractions obtenues lors de la séparation des lipides suivant la méthode McCarthy et Duthie (1962) *79*
Tableau I.6. Quantités de lipides isolés au cours du compostage exprimés en ppm (mg/kg de compost sec) *79*
Tableau I.7. Rapport des proportions du β-sitostérol (alcool) par rapport à la stigmastadiénone (cétone) *90*
Tableau I.8. Rapport des proportions du β-amyrine (alcool) par rapport à la β-amyrénone (cétone) *97*
Tableau I.9. Évolution du CPI_a au cours du compostage *99*
Tableau I.10. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire des lipides du compost *100*
Tableau I.11. Analyse élémentaire des "substances humiques" séchées à 105°C, exprimée en g/kg *102*
Tableau I.12. Valeur des rapports des intensités des bandes des aliphatiques et des alcools par rapport à la bande des éthers des spectres infrarouge des "humines" *104*
Tableau I.13. Pertes de masse et domaine de température (°C) associés aux pics exothermiques observés dans les ATD des "humines". Valeur du rapport R_{ATD} *106*
Tableau I.14. Valeurs du rapport R_{py} des quantités d'acides ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} sur celles des acides linéaires correspondants obtenus lors des thermochimiolyse des "substances humiques" *107*

Tableau I.15. Valeurs du rapport des quantités des monoacides gras sur celles des diacides gras obtenus par thermochimiolyse des "substances humiques" *107*
Tableau I.16. Évolution des critères physico-chimiques d'évaluation de la maturité d'un compost de déchets verts et de bio-déchets *113*
Tableau I.17. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire d'un compost de déchets verts et de bio-déchets *114*
Tableau I.18. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire des lipides du compost *115*

Tableau II.1. Répartition des fractions granulométriques *119*
Tableau II.2. Proportions relatives des différents compartiments de la MO *121*
Tableau II.3. Quantités de lipides isolés *122*
Tableau II.4. Quantités relatives (%), carbone organique, azote total (g/kg SH sec) et taux de MO (%) des substances humiques *128*
Tableau II.5. Composés identifiés lors des thermochimiolyses des SH *130*
Tableau II.6. Valeur du rapport R_{py} pour les AH du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation *131*
Tableau II.7. Valeur du rapport R_{py} pour les HU du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation *133*
Tableau II.8. Analyse élémentaire du compost, des sols témoin et amendé. Les résultats sont exprimés en g/kg *134*
Tableau II.9. Comparaison des taux de MO déterminés par analyse élémentaire (AE, g/kg) et thermo-gravimétrie (TG, %) des sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *135*
Tableau II.10. Répartition massique des fractions granulométriques des sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois *138*
Tableau II.11. Répartition des agrégats des sols témoin et amendé un an après l'épandage. Les résultats sont exprimés en kg de sol séché à l'air *140*
Tableau II.12. Proportions relatives des quatre formes de MO du compost, des sols témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois. Les résultats sont exprimés en fonction du taux de C_{org} *142*
Tableau II.13. Quantité de lipides extraits (mg/kg de sol sec, ppm) du compost, des sols témoin et amendé *144*
Tableau II.14. Répartition (%) des fractions neutre, acide et polaire du compost, des sols témoin et amendé *145*
Tableau II.15. Analyses élémentaires réalisées sur les SH du compost (L3-04), des sols témoin et amendé. Les résultats sont exprimés en g/kg *157*
Tableau II.16. Taux de MO des SH du compost, des sols témoin et épandu déterminés par thermo-gravimétrie *159*
Tableau II.17. Composés identifiés lors des thermochimiolyses des SH *160*
Tableau II.18. Valeur du rapport R_{py} pour les AH des sols témoin et amendé *161*
Tableau II.19. Valeur du rapport R_{py} pour les HU des sols témoin et amendé *163*

Tableau 3.1. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire d'un compost de déchets verts et de bio-déchets *170*
Tableau 3.2. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire des lipides du compost *170*

GLOSSAIRE

AH	"Acides humiques"
AF	"Acides fulviques"
ATD-ATG	Analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrique
CCM	Chromatographie sur couche mince
CIT	Courant ionique total
CPI	Carbon Preferential Index
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
HU	"Humine"
IR	Infrarouge
ISB	Indice de stabilité biologique
MO	Matière organique
MWD	Diamètre moyen pondéral
ORE	Observatoire régional de l'environnement
Py-GC-MS	Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TEAAc	Acétate de tétraéthylammonium
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium
Tr^{CBM}	Taux résiduel de carbone évalué par la caractérisation biochimique de la matière

INTRODUCTION

La production de déchets ménagers, et en particulier de déchets végétaux et de bio-déchets, a fortement augmenté ces dernières années en France (370 kg par an et par habitant, actuellement, contre 345 kg il y a dix ans et 220 kg dans les années 60). Ces quantités augmentent actuellement d'un peu moins de 1% par an. Ceci ne va pas sans poser un problème de gestion et l'investissement concernant leur devenir est actuellement une priorité pour les collectivités. D'après l'article L541-24 du 01 juillet 2002, il est interdit de brûler ces déchets et de les mettre en décharge, leur enfouissement coûte cher (55 € HT/tonne). Une alternative à l'élimination des déchets est la valorisation par le compostage.

Le compostage est une technique de stabilisation et de traitement aérobie des déchets biodégradables qui peut concerner tous les déchets organiques. C'est un mode de recyclage de la matière organique faisant intervenir les microorganismes, la chaleur et divers facteurs internes (comme le taux d'humidité) qui, au terme de son évolution, conduit à une forme d'humus, facteur de stabilité et de fertilité des sols.

Les modes culturaux actuels favorisent les apports d'engrais minéraux par rapport aux amendements organiques ce qui a pour conséquence d'appauvrir les sols en matière organique (MO). Cet appauvrissement se traduit notamment par une diminution de la stabilité structurale des sols et par conséquent par une augmentation du risque d'érosion.

La valorisation du carbone organique "déchet" est un moyen de palier à ces problèmes. En effet, un apport de MO sur un sol permet de compenser les exportations liées aux récoltes et d'améliorer ainsi la fertilité, la perméabilité et la stabilité structurale. Les mécanismes d'humification et, dans un cadre plus général, d'immobilisation du carbone dans les sols sont d'un intérêt certain étant donné leur rôle dans le cycle global du carbone. De ce fait, tout changement dans le stock de carbone des sols influence la concentration en carbone atmosphérique, et par conséquent le changement climatique (effet de serre).

Un apport de matière organique immature sur un sol peut se révéler toxique pour les plantes et diminuer la disponibilité de l'azote (rapport C/N élevé). C'est pourquoi, il est important de caractériser la stabilité et la maturité d'un compost. La stabilité est liée à l'activité microbienne des composts alors que la maturité traduit l'évolution de la matière organique. Différentes méthodes d'évaluation de la maturité d'un compost sont proposées dans la littérature (Francou *et al.*, 2005). Ces méthodes peuvent être classées selon qu'elles utilisent des critères physiques (température, odeur et couleur), chimiques (pH, rapports C/N et $N\text{-}NH_4^+/N\text{-}NO_3^-$, capacité d'échange cationique, rapport "acides humiques" sur "acides

fulviques" (AH/AF) et test Solvita), ou biologique comme l'activité microbienne, la quantité de dioxyde de carbone émis ou d'oxygène consommé.

Afin de recycler les déchets végétaux et les bio-déchets, la communauté de communes de La Villedieu du Clain (Vienne) a créé en 1998, en collaboration avec l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie), une plate-forme pilote de compostage. Le but de ce site est la valorisation des déchets verts sous forme d'amendement vendu aux particuliers, aux pépiniéristes et aux agriculteurs.

L'objectif de cette étude est double. Dans un premier temps nous nous sommes attachés à suivre l'évolution des constituants moléculaires du compost parallèlement à sa maturation. La composition moléculaire du compost est peu décrite dans la littérature. Il nous a paru intéressant de la définir et de trouver des points de corrélation avec les indicateurs de maturité déjà existants.

Dans un second temps, nous avons suivi l'influence de l'apport de compost sur les propriétés physiques (stabilité structurale) et la structure chimique du sol (composition moléculaire). Pour ce faire, nous avons cherché des molécules traceuses de compost afin de suivre leur évolution dans les sols (biodégradation ou incorporation). Le but n'était pas seulement de suivre l'évolution moléculaire du compost dans les sols mais aussi l'évolution de la matière organique endogène du sol après apport de compost. Pour ce faire, un essai au champ a été mis en place sur une parcelle cultivée de l'INRA de Lusignan (86). Notre étude a concerné l'horizon de surface (0-20cm) dont la texture qualifiée de limoneuse (cf granulométrie page 80) ce qui traduit généralement une stabilité structurale faible (figure 1.5 page 27, triangle de Monnier et Stengel, 1977). Ce type de sol semblait donc tout à fait adapté à notre étude.

Pour réaliser ce travail, la matière organique du compost et des sols sera fractionnée suivant le protocole IHSS en quatre compartiments :

- les lipides, organo solubles,
- les "acides fulviques", acido- et alcalino-solubles,
- les "acides humiques", alcalino-solubles, insolubles en milieu acide,
- "l'humine", totalement insoluble.

La maturité du compost sera évaluer à l'aides des répartitions des différentes formes de MO ainsi que l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH, C/N, MO) et biologique (ISB). L'analyse structurale permettra de relier la maturité à la structure moléculaire du

compost. Les techniques mises en œuvre pour cette étude seront les diverses techniques de chromatographie (chromatographie en phase gazeuse, en phase liquide, chromatographie sur couche mince…), la spectrométrie de masse ainsi que la thermochimiolyse, développée au laboratoire pour l'analyse de macromolécules biologiques. La stabilité structurale sera déterminée, lors de l'essai au champ, suivant la norme AFNOR X31-515 qui est inspiré de la méthode de Le Bissonnais, 1996.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur le compost ***6***

I. Différents types de compost 6
II. Principe de l'élaboration du compost 7

Chapitre II : Critères d'évaluation de la qualité d'un compost ***9***

I. Méthodes empiriques 9
II. Méthodes physico-chimiques 9
II. 1. Test d'auto-échauffement 9
II. 2. Mesure du pH 10
II. 3. Taux de matière organique 10
II. 4. Rapport C_{org}/N_{tot} 11
II. 5. Rapport N- NH_4^+/N- NO_3^- 11
II. 6. Capacité d'échange cationique 11
II. 7. Rapport E4/E6 11
III. Méthodes biochimiques 11
III. 1. Indice de stabilité biochimique (I.S.B.) 12
III. 2. Tests respirométriques 12
III. 3. Évaluation de la phytotoxicité 12
IV. Conclusion 13

Chapitre III : La matière organique des composts ***14***

I. Les lipides 14
II. Les "substances humiques" 15
III. Analyses physico-chimiques sur le compost 17
III. 1. Spectroscopie infrarouge 17
III. 2. Résonance magnétique nucléaire 18
III.3. Analyse thermo-gravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG-ATD) 19
III. 4. Pyrolyse – Thermochimiolyse 20

Chapitre IV : Impact de l'apport de compost sur les sols ***22***

I. Généralités sur le carbone et l'azote 22
I.1. Cycle du carbone organique 22
I.2. Cycle de l'azote 24
II. Incubations en conditions contrôlées 25
III. Effet à long terme d'un compost sur les propriétés d'un sol 26
III. 1. Propriétés physico-chimiques des sols 26
III. 2. Stabilité structurale des sols 26

Conclusion ***29***

Chapitre I :

Généralités sur le compost

Le compost est défini, dans le Petit Larousse, comme un mélange fermenté de résidus organiques et minéraux, utilisé pour l'amendement des terres agricoles. La législation actuelle interdisant la mise en décharge des déchets (2002), le compostage qui permet de recycler les ordures ménagères, les déchets verts et les boues de station d'épuration est amené à se développer. Pour cette raison, de nombreuses études concernant l'optimisation des procédés de production et la détermination des critères de maturité ont été menées.

I. Différents types de compost

Le compostage est une technique de traitement des déchets végétaux et des bio-déchets par fermentation conduisant à un matériau humifié, riche en matière organique. Deux formes de compostage existent : le compostage naturel et le compostage industriel. Le compostage traditionnel, ou naturel, a quasiment disparu, non seulement en raison de la dissociation entre le lieu de production et le lieu de consommation, mais aussi parce que les résidus agricoles, et plus encore urbains, peuvent contenir des métaux lourds. Les différents procédés utilisés se distinguent seulement par les modes de fermentation : "cellules" ouvertes ou "andains" dans le cas des déchets verts et des boues de station d'épuration, "digesteurs" dans le cas des déchets de l'industrie agroalimentaire.

Différents types de composts sont recensés :

- Le compost de déchets verts, d'origine urbaine ou industrielle.
- Le compost d'ordures ménagères : il s'agit de la partie fermentescible des ordures ménagères (bio-déchets) mélangée le plus souvent à des déchets verts.
- Le compost de boues de station d'épuration et sous-produits : les boues sont mélangées à un support structurant (ex : déchets verts).

Les déchets verts constituent une grande partie des déchets compostés en France, soit 46% des déchets en 2000. Les ordures ménagères grises (= ordures ménagères brutes – collecte sélective) représentent 45% des déchets compostés. Les autres déchets compostés sont principalement des boues de station d'épuration, 2 % en 2000 (source

ADEME). Quelle que soit la nature du déchet composté, le principe de production reste le même.

II. Principe de l'élaboration du compost

Le compostage fait intervenir un processus biologique, assurant la décomposition par fermentation aérobie des constituants organiques des déchets en un produit stable et riche en composés humiques.

Le processus de compostage se divise en trois étapes successives représentées sur la figure 1.1 (Maystre *et al.*, 1994):

- une phase mésophile (A) : il s'agit d'une phase latente durant laquelle le milieu est colonisé par les bactéries, la température est proche de 40℃. La production d'acides organiques entraîne une augmentation de l'acidité (pH 4,5 à 5,5).
- une phase thermophile (B) : des réactions d'oxydation ont lieu produisant une élévation de température (60 à 75℃). Pendant c ette étape, les microorganismes dégradent les polymères entraînant une augmentation du pH (6,5 à 8,5).
- une phase de maturation (ou stabilisation) (C et D): le pH se stabilise et la température redescend autour de 40℃, la flore micr obienne est dominée par les organismes mésophiles.

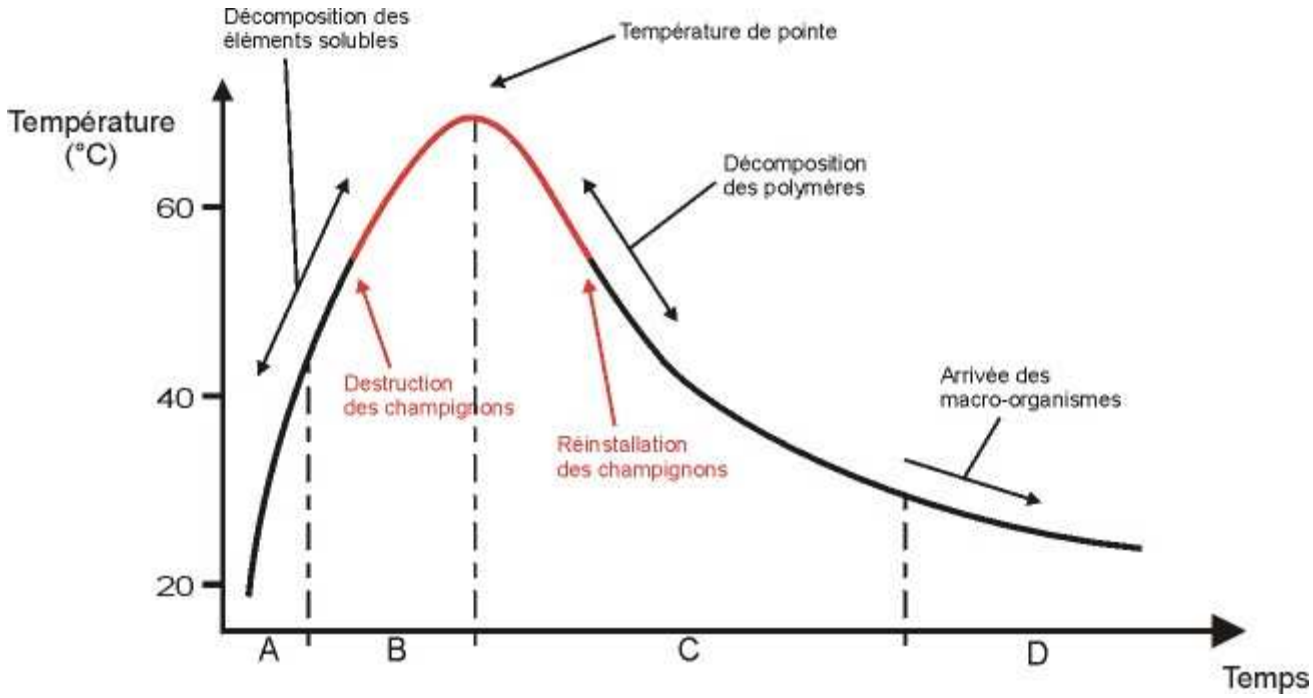


Figure 1.1. Représentation du processus de compostage en fonction des variations de température

L'évolution de la matière organique en compost est régie essentiellement par les micro-organismes et leur action enzymatique : le compostage présente à ce niveau des similitudes avec le processus d'évolution naturel de la matière organique des sols, mais il s'en distingue aussi par le fait que cette évolution est contrôlée pour s'orienter vers un enrichissement en matière organique. Il est donc important de suivre cette évolution au travers de différents critères de stabilité et de maturité.

La stabilité du compost fait généralement référence à l'activité microbienne tandis que la maturité est associée au potentiel de croissance des plantes ou à la phytotoxicité (Bernal *et al.*, 1998 ; Veeken *et al.*, 2000).

Chapitre II :

Critères d'évaluation de la qualité d'un compost

La maturité d'un compost indique, selon les auteurs, une matière organique stabilisée ou l'absence de risque pour les cultures. Dans ces conditions, on comprend aisément pourquoi les critères permettant d 'évaluer le degré de maturité d'un compost sont si nombreux. Les tests existant peuvent être classés en trois catégories selon qu'il s'agit de méthodes empiriques, physico-chimiques ou biochimiques.

I. Méthodes empiriques

Il s'agit d'observer et de manipuler le compost pour déterminer s'il est parvenu à maturité. Un compost mature ne dégage pas d'odeur d'ammoniac, présente une température basse (30℃) avec un taux d'humidité satisfaisant (50%). Il est granuleux, de couleur foncée et il n'est pas possible de distinguer visuellement les composés originels.

Cette méthode demande une certaine habitude et ne peut être précise, c'est pourquoi les méthodes physico-chimiques et biochimiques se sont développées.

II. Méthodes physico-chimiques

Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques dont l'efficacité a été démontrée. La méthode physique la plus répandue est le test d'auto-échauffement (Brinton *et al.*, 1995), normalisé en Allemagne (Bidlingmaier *et al.*, 1996). Les méthodes physico-chimiques sont plus nombreuses : mesure du pH, détermination du taux de matière organique, du rapport C/N, de la capacité d'échange cationique (CEC) …

II. 1. Test d'auto-échauffement

L'échauffement du compost traduit le niveau de décomposition de la matière organique, il est donc lié à sa stabilité. L'échantillon de compost est placé dans une enceinte

calorifugée, de type DEWAR, et l'élévation de température est mesurée. Le test est réalisé sur du compost dont l'humidité est ajustée à un niveau correspondant à l'activité microbienne optimale. En fonction de la température maximale atteinte, le compost sera considéré comme frais, actif ou mature (tableau 1.1). Cette température est élevée en début de compostage puis elle diminue et se stabilise en fin de processus (Lguirati *et al.*, 2005).

Tableau 1.1. Correspondances du test d'auto-échauffement

Température maximale atteinte (℃)	Classe de stabilité	Description du compost	Grande classe
De 20 à 30	V	Compost âgé, très stable	Compost mûr
De 30 à 40	IV	Compost évolué, moyennement stable	
De 40 à 50	III	Matériau encore en décomposition, compost actif	Compost frais
De 50 à 60	II	Compost immature, jeune ou très actif	
De 60 à 70	I	Compost frais, brut, matériau juste mélangé	Matière brute

II. 2. Mesure du pH

Le pH est un bon indicateur du degré de maturité d'un compost. Acide au début du processus (phase mésophile), il augmente pendant la phase d'évolution pour se stabiliser au cours de la phase de maturation.

L'évolution du pH dépend de la nature des déchets compostés. En effet, Veeken *et al.* (2000) ont montré que, pour un compost d'ordures urbaines fabriqué en réacteur Rutgers, le pH augmente avec la maturité du compost. Dans le cas d'un compost à base de déchets verts et de boues de station d'épuration, le pH augmente puis diminue légèrement pour se stabiliser à maturation (Grigatti *et al.*, 2004). A maturité, la valeur du pH est généralement proche de 8 (Venglovsky *et al.*, 2005).

II. 3. Taux de matière organique

Au cours du compostage, entre 20 et 60% de la matière organique peut être minéralisée. L'évolution du taux de matière organique est donc un bon critère. Selon les auteurs, le taux de matière organique est déterminé à différentes températures : 550℃ (Koivula *et al.*, 2000) ou 430℃ (Bernal *et al.*, 1998). Il apparaît donc difficile de comparer les résultats obtenus d'un auteur à l'autre. De manière générale, le taux de matière organique décroît de manière importante en début de compostage pour se stabiliser ensuite au cours de la phase de maturation (Bernal *et al.*, 1998; Koivula *et al.*, 2000; Veeken *et al.*, 2000; Grigatti *et al.*, 2004; Manios *et al.*, 2004).

II. 4. Rapport C_{org}/N_{tot}

La biodégradabilité d'un compost dépend du rapport C_{org}/N_{tot}. Avec la maturité, la matière organique devient moins dégradable et le rapport C_{org}/N_{tot} diminue. Différentes valeurs ont été rapportées dans la littérature : un rapport inférieur à 12 est généralement considéré comme un signe de maturité (Bernal *et al.*, 1998), toutefois une valeur de 20 peut aussi être le signe d'une maturité avancée (Koivula *et al.*, 2000). La tendance générale d'évolution est une diminution rapide du rapport C_{org}/N_{tot} en début de compostage, suivie d'une stabilisation pour atteindre des valeurs inférieures à 10 en phase de maturation (Hsu et Lo, 1999 ; Veeken *et al.*, 2000).

II. 5. Rapport $N\text{-}NH_4^+$ / $N\text{-}NO_3^-$

Au cours du compostage, l'azote organique des déchets se minéralise sous deux formes principales : ammonium (NH_4^+) et nitrate (NO_3^-) lorsque la nitration va jusqu'à son terme. Ainsi une diminution du rapport $N\text{-}NH_4^+$ / $N\text{-}NO_3^-$, soit une quantité de nitrate importante, indique que le compost est mature (Bernal *et al.*, 1998 ; Moral *et al.,* 2005 ; Raviv *et al.*, 2005).

II. 6. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un compost est liée à sa capacité à retenir des cations. Le processus d'humification produit des groupements fonctionnels et l'oxydation de la matière organique entraîne une élévation de la capacité d'échange cationique. Celle-ci varie parallèlement au pH. Une CEC supérieure à 60 meq/100g est caractéristique d'un compost mature (Bernal *et al.*, 1998).

II. 7. Rapport E4/E6

Il est défini comme le rapport des absorbances mesurées à 465 et 665 nm en solution aqueuse. Ce rapport diminue lorsque le poids moléculaire, donc la quantité d'acides humiques, et la maturité augmentent (Chen *et al.*, 1977 ; Riffaldi *et al.*, 1983 ; Inbar *et al.*, 1990 ; Mathur *et al.*, 1993 ; Amir *et al.*, 2003 ; Lguirati *et al.*, 2005).

III. Méthodes biochimiques

Ces méthodes sont importantes car elles permettent d'évaluer la phytotoxicité du compost. La détermination de l'indice de stabilité biochimique (I.S.B.), les tests respirométriques et l'évaluation de la phytotoxicité sont les principales méthodes biochimiques.

III. 1. Indice de stabilité biochimique (I.S.B.)

Cette méthode repose sur le fait que la composition biochimique évolue au cours du compostage. La méthode de Van Soest et Wine (1963) permet de fractionner la matière organique par des réactifs d'acidité croissante et de quantifier de façon indirecte les fractions soluble, hémicellulose, cellulose, lignine (Djakovitch, 1988 ; Linères et Djakovitch, 1993). La valeur obtenue permet d'estimer le potentiel humique du compost (Robin, 1997). Il ne s'agit pas précisément d'une méthode d'évaluation de la maturité mais elle permet de connaître la valeur amendante des composts, c'est à dire leur capacité à entretenir le stock de matière organique dans les sols (Sharma, 1996).

La fraction lignine est considérée comme la fraction la plus récalcitrante à la biodégradabilité, alors que la fraction hémicellulose est la plus dégradable (Ait Baddi *et al.*, 2004).

III. 2. Tests respirométriques

L'activité respiratoire du compost traduit sa biodégradabilité donc sa stabilité (Veeken *et al.*, 2005).

Le test DSOUR (Dry Specific Oxygen Uptake Rate), effectué directement sur le compost, mesure le carbone produit lors de la respiration. Des valeurs inférieures à 0,8mg O_2/g VS (volatil solid) /h indiquent que le compost est stable.

Le test SOUR (Specific Oxygen Uptake Rate), réalisé sur le surnageant, mesure la quantité d'oxygène dissous. Une valeur de 1mg O_2/g VS/h indique que le compost est arrivé à maturité.

L'efficacité de ces deux tests a été comparée (Lasaridi *et al.*, 1998). En début de compostage de boues de stations d'épuration, les valeurs du test SOUR sont supérieures au test DSOUR pour être proches en fin de compostage. Les résultats corrèlent entre eux, mais le test SOUR présente certains avantages : il n'est pas affecté par la nature de la matrice, le contact est direct entre le substrat, les microorganismes et l'oxygène, de plus la barrière liquide-gaz génant la diffusion de l'oxygène à la surface du compost est supprimée.

Le DRI (Dynamic Respiration Index) mesure la stabilité biologique d'un compost, il correspond au taux d'oxygène produit par la biomasse. Ce taux est maximum en début de compostage et diminue avec la température (Adani *et al.*, 2002).

III. 3. Évaluation de la phytotoxicité

La phytotoxicité d'un compost s'évalue à l'aide de différents tests de croissance (cresson, tabac, ray-grass…). Le compost est incorporé en différentes proportions sur un sol servant de support de culture. Il apparaît qu'un apport inférieur à 30% en volume de compost est favorable au développement racinaire et à la croissance des plantes. Au delà, l'effet

inverse peut être observé. Le compost pourrait donc remplacer les tourbes comme substrat dans beaucoup de cas (Manios, 2004). Celles-ci sont extraites des zones humides, aujourd'hui protégées dans le cadre de la lutte contre l'effet de serre pour leur capacité à piéger le carbone.

Cette évaluation est indispensable avant la commercialisation d'un compost pour vérifier que celui-ci n'est pas toxique pour l'environnement et les cultures.

IV. Conclusion

Tous les critères que nous venons de passer en revue sont relativement globaux. Seule la comparaison de l'évolution de plusieurs de ces critères permet d'évaluer la maturité d'un compost. Ils ne donnent pas d'indication sur la structure moléculaire des composts ni sur une éventuelle modification de cette structure. Il nous paraît donc nécessaire de tenter de corréler ces tests à la composition moléculaire de la matière organique des composts. La première partie de ma thèse est ainsi consacrée à l'étude moléculaire d'un compost au cours de son élaboration.

Chapitre III :

La matière organique des composts

La matière organique des sols est le résultat des multiples transformations biologiques et chimiques qui affectent les débris organiques de la flore et de la faune micro- et macroscopique. Le processus de compostage peut donc être comparé au processus naturel d'humification des sols. La différence majeure est que le compostage est un processus contrôlé.

Il est possible d'appliquer au compost le protocole de fractionnement de la matière organique des sols recommandé par la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS) (Calderoni et Schnitzer, 1984). Ce protocole est basé sur des critères de solubilité. Les lipides sont solubilisés dans les solvants organiques. Les "acides fulviques" et "humiques" sont extraits en milieu alcalin. Les "acides humiques" sont séparés des "acides fulviques" par précipitation en milieu acide. "L'humine" reste totalement insoluble.

De nombreuses études mettent en œuvre ce fractionnement de la matière organique, mais rares sont celles qui s'intéressent aux lipides (Miikki *et al.*, 1997 ; González-Vila *et al.*, 1999 ; Dinel *et al.*, 2001 ; Marche *et al.*, 2003 ; Lguirati *et al.*, 2005). En effet, les auteurs extraient les substances humiques directement du compost en employant des protocoles parfois différents (Inbar *et al.*, 1990 ; Bernal *et al.*, 1998 ; Hsu et Lo, 1999 ; González-Vila *et al.*, 1999 ; Veeken *et al.*, 2000 ; Grigatti *et al.*, 2004 ; Castaldi *et al.*, 2005).

I. Les lipides

Les lipides des sols ont fait l'objet de bon nombre d'études car les géochimistes ont pu les considérer comme des précurseurs d'hydrocarbures pétroliers (Shimoyama et Johns, 1972) ou de kérogène (Shioya et Ishiwatari, 1983). Ils jouent également un rôle important sur les propriétés des sols (Jambu *et al.*, 1983) et ont une grande influence sur les plantes et la microflore (Fustec-Mathon *et al.*, 1975). Ils proviennent essentiellement des végétaux (Van Bergen *et al.*, 1997) avec une contribution bactérienne (Amblès *et al.*, 1985).

Les lipides peuvent être "libres" et directement extractibles par des solvants organiques ou associés à la matière organo-minérale. Les lipides simples se composent principalement de différentes familles d'hydrocarbures (linéaires, ramifiés ou cycliques), de cétones, d'aldéhydes, d'alcools (linéaires ou stéroïdiques), d'acides mono- et dicarboxyliques, de cétoacides, d'hydroxyacides, d'esters et de cérides.

Les lipides complexes semblent largement aliphatiques (Amblès *et al.*, 1991, 1993), fortement réticulés et sont pour partie constitués de lipides simples incorporés à la matrice complexe par des liaisons éther ou ester (Amblès *et al.*, 1991 ; Gobé *et al.*, 2000)

Certaines de ces molécules, très résistantes, constituent des marqueurs d'origine ou d'évolution (biomarqueurs). Il serait intéressant de trouver parmi ces biomarqueurs des molécules, absentes dans nos sols, qui pourraient être utilisées comme traceurs lors de l'épandage du compost sur les sols.

Les lipides des composts ont fait l'objet d'un certain nombre d'études dont nous allons présentés un bilan bibliographique.

La quantité de lipides extraits de composts de déchets urbains diminue au cours du compostage. L'étude des lipides simples a montré la présence d'alcanes et d'acides gras. La recherche de molécules plus complexes, comme les stérols, les mono-, di- et triglycérides, n'a pas été réalisée à notre connaissance (González-Vila *et al.*, 1999).

Les lipides de différents composts (déchets provenant de l'élevage de canards et déchets de l'industrie du papier) ont été extraits par deux solvants organiques : l'éther diéthylique et le chloroforme (Dinel *et al.*, 2001 ; Marche *et al.*, 2003). La quantité de lipides totaux extraits diminue avec le compostage dans les deux cas alors que dans le cas du compost de déchets de l'industrie du papier la quantité de lipides extraits à l'éther diéthylique augmente puis diminue. L'analyse par pyrolyse de ces extraits à mis en évidence la présence de différents motifs polysaccharides et ligneux, acides linéaires, alcènes et stérols.

Miikki *et al.* (1997) et Lguirati *et al.* (2005) ont extrait les lipides de leur compost sans les étudier. Comme beaucoup d'auteurs, ils ont orienté leurs recherches vers l'étude des fractions humiques.

II. Les "substances humiques"

Les substances humiques, constituants majoritaires de la matière organique des sols, sont issues de la décomposition de déchets organiques animaux ou végétaux. Elles sont plus stables que les matériaux originels. L'étude de leur structure chimique est particulièrement délicate, en partie à cause de leur hétérogénéité et de leur très grande complexité.

L'étude des substances humiques, comme toute forme de matière organique complexe, implique l'utilisation de méthodes d'analyses globales (Résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du ^{13}C, infrarouge (IR), analyse élémentaire,…) puis de techniques de dégradation thermiques (pyrolyse, thermochimiolyse) et/ou chimiques plus sélectives.

Les "substances humiques" sont obtenues par traitement basique du compost. Le surnageant, appelé fraction humique ou extrait alcalin, contient la fraction fulvique (FF) et les "acides humiques" (AH) solubles en milieu basique. L'acidification de cet extrait entraîne une précipitation des "acides humiques". La fraction fulvique est ensuite séparée sur résine XAD 8 pour obtenir les "acides fulviques" (AF) et une fraction non humique (NHF) (figure 1.2).

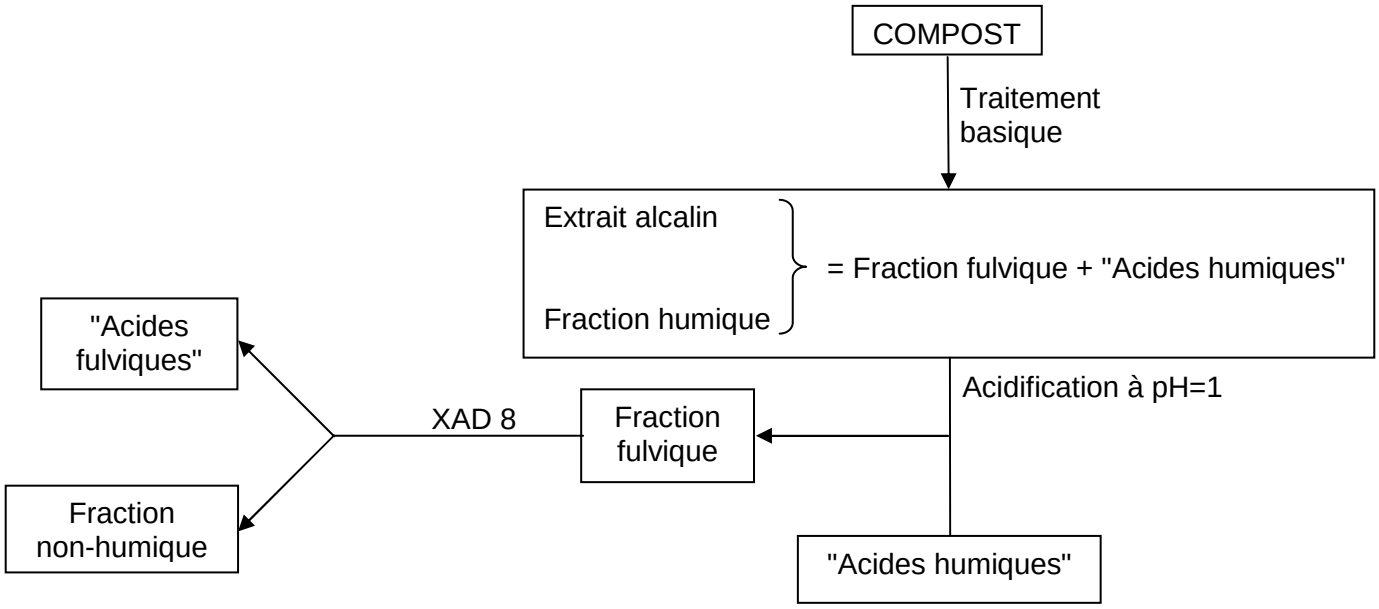


Figure 1.2. Fractionnement de la matière organique du compost

Suite à ce fractionnement, différents paramètres d'humification ont été définis.

- le degré d'humification (HD) représente le rapport des fractions humifiées sur le carbone extractible total ((AF+AH)/C_{org}) (Ciavatta *et al.*, 1993 et Grigatti *et al.*, 2004)
- le rapport d'humification (HR) est défini comme le rapport "acides humiques" sur fraction fulvique (AH/FF) (Hsu et Lo, 1999) et comparé au rapport acides humiques sur "acides fulviques" (AH/AF) (Inbar *et al.*, 1990 ; Domeizel *et al.*, 2004).
- l'indice d'humification (HI) représente le rapport de la concentration en carbone organique de la fraction non humique sur les fractions humiques (NHF/ (AH+AF)) (Inbar *et al.*, 1990). Il est aussi défini comme le rapport "acides humiques" sur "acides fulviques" (AH/AF) (Hsu et Lo, 1999). Il est encore présenté comme le rapport du carbone organique des acides humiques sur le carbone organique total (C_{AH}/C_{org}) (Bernal *et al.*, 1998 ; Moral *et al.*, 2005)

Malgré ces différents modes de calcul, les tendances générales d'évolution sont les mêmes. Le degré d'humification augmente régulièrement avec le temps pour les composts de déchets urbains (Ciavatta *et al.*, 1993) et de boues de station d'épuration avec des déchets verts (Grigatti *et al.*, 2004). Le rapport d'humification et l'indice d'humification augmentent lors du compostage des déchets d'élevage de porcins (Hsu et Lo, 1999) et de boues de station d'épuration couplées à différents déchets (Bernal *et al*., 1998).

Ce fractionnement permet aussi à certains auteurs d'étudier les acides humiques suivant des méthodes spectroscopiques qui seront décrites dans la partie suivante (Castaldi *et al.*, 2005 ; Lguirati *et al.*, 2005 ; Zbytniewski R. et Buszewski B., 2005).

Á notre connaissance, aucune étude ne fait référence au compartiment insoluble ("humine") qui peut cependant représenter une part importante du compost (70 à 50%).

III. Analyses physico-chimiques du le compost

Les méthodes d'analyse utilisées pour l'étude des sols ont été adaptées au compost et à ses "substances humiques".

III. 1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon (tableau 1.2). L'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules conduit à la vibration des liaisons. Les spectres obtenus sont très complexes et un grand nombre de bandes d'absorption se superposent.

La diminution de l'intensité des bandes relatives aux fonctions dégradables (aliphatiques, amines et polysaccharides) avec le compostage indique que le compost devient plus stable en fin de procédé (Hsu et Lo, 1999). Dans le cas des "acides humiques" extraits de compost de déchets urbains l'augmentation des bandes amides et acides carboxyliques avec la maturité témoigne d'un phénomène d'oxydation (Gonzàlez-Vila *et al.*, 1999).

Le calcul du rapport des intensités des bandes liées aux C aromatiques (1650 cm^{-1}) sur celles liées aux carbones aliphatiques (2930 ou 2850 cm^{-1}) met en évidence l'aromatisation des acides humiques et du compost tout au long du compostage (Castaldi *et al.*, 2005 ; Lguirati *et al.*, 2005).

Tableau 1.2. Bandes caractéristiques d'absorption infrarouge

Longueur d'onde (cm^{-1})	Vibration	Groupe fonctionnel ou composés
3700-3620	Al-Al-OH (2 bandes)	Kaolinite, smectite
3400	O-H élongation	Groupe alcool lié et non-lié et eau
3180-3090	NH2 élongation (2 bandes)	Amines primaires
2920	C-H élongation	Méthyles aliphatiques
2850	C-H élongation	Méthyles aliphatiques
2590-2560	S-H élongation	Thiol
2520		Carbonate, dolomite
1820		Dolomite
1740-1720	C=O	Aldéhyde, cétone, acides carboxyliques, et esters
1640	C=O	Amide I, carboxylates
	C=C	Alcènes, aromatiques
1635	O-H déformation	Eau absorbée
1600	N-H dans le plan	Amines
1600-2590	C=C	Aromatiques
1570-1540	N-H dans le plan	Amides II
1515-1505	Squelette aromatique	Lignine
1425	COO- élongation	Acides carboxyliques
	C-O élongation	Carbonates
1400		Nitrates
1384	N-O élongation	Nitrates
1320	C-N élongation	Amines aromatiques primaires et secondaires
1265-1240	C-O	Acides carboxyliques
	C-N	Amide III
1250-900	C-O-C, C-O	Polysaccharides
	C-O-P	Phosphodiesters
1140-1080	S-O élongation	Sulfates inorganiques
1080		Quartz
1030	Si-O élongation	Argiles
	Si-O-Si	Silicates
875	C-O déformation hors du plan	Carbonates
850-750	NH2 déformation hors du plan	Amines primaires
800-770		Quartz
750-700	N-H wag	Amines secondaires
680-610	S-O déformation	Sulfates inorganiques

III. 2. Résonance magnétique nucléaire

La RMN du carbone (CP-MAS) permet d'identifier les fonctions présentes dans la matière organique du compost. Cependant, contrairement à la spectroscopie Infrarouge, elle ne permet de caractériser que les fonctions impliquant des atomes de carbone. Le ^{13}C possédant un spin non nul, absorbe de l'énergie lorsqu'il est placé dans un champ magnétique. L'abondance isotopique du ^{13}C étant faible, le signal est amplifié en utilisant la séquence de polarisation croisée (CP). Pour affiner les raies, l'échantillon est mis en rotation à l'angle magique (MAS).

La quantification est délicate avec cette technique, aussi nous nous contentons de comparer les intensités relatives des différents types de carbone observés (Inbar *et al.*, 1990 ; Gonzàlez-Vila *et al.*, 1999 ; Chen, 2003 ; Castaldi *et al.*, 2005 ; Lguirati *et al.*, 2005 ; Zbytniewski R. et Buszewski B., 2005). Le spectre RMN peut être divisé en plusieurs régions (tableau 1.3).

Tableau 1.3. Carbones associés aux déplacements chimiques en RMN ^{13}C

Région	Déplacements chimiques	Désignation
I	0-50 ppm	C aliphatiques
II	50-110 ppm	C-O (hydrate de carbone, alcools, esters), C-N (amines)
III	100-160 ppm	C aromatiques et phénoliques
IV	160-180 ppm	C carboxyliques et amides
V	180-220 ppm	C de carbonyles

La RMN du proton permet de quantifier la contribution des structures aromatiques dans les substances humiques des sols. Cette méthode n'a pas été appliquée à notre connaissance lors de l'étude des composts.

III. 3. Analyse thermo-gravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours d'un cycle de chauffage. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à suivre les variations de température (ΔT) de l'échantillon étudié comparées à celles d'un corps témoin inerte, c'est à dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Ces deux analyses sont réalisées simultanément.

Les phénomènes observés peuvent être:

- endothermiques ($\Delta T<0$) généralement associées à la déshydratation et la dégradation de minéraux.
- exothermiques ($\Delta T>0$) généralement associées à la décomposition de molécules organiques.

Les analyses thermiques, effectuées sur une argile provenant de Meseta au Maroc, ont mis en évidence des pertes d'eaux (100℃ et 136 ℃) piégée dans de la montmorillonite et la beidellite ainsi que la déshydroxylation à 550℃ de la kaolinite et au-delà de 600℃ pour la montmorillonite et la beidellite. Ces pics endothermiques correspondent donc à des minéraux (Hajjaj *et al.*, 2001).

Deux pics exothermiques (295-307℃ et 436-469℃) c orrespondant respectivement à des composés aliphatiques et aromatiques sont observés lors de l'analyse d'un compost (Dell'Abate *et al.*, 2000). Le rapport des pertes de masse associées au second pic exothermique sur celles associées au premier peut être calculé. Celui-ci augmente à mesure que le compost évolue ce qui montre que sa matière organique devient plus complexe.

Cette méthode d'analyse peut être complétée par des analyses par pyrolyse aux différentes températures des pics exothermiques.

III. 4. Pyrolyse – Thermochimiolyse

La pyrolyse est utilisée pour l'étude structurale de la matière organique des sols, des sédiments ou des polymères. C'est une méthode rapide, directement applicable à un échantillon brut (roche, sol, plante…) ou aux fractions qui en sont issues. Ainsi, la pyrolyse a été utilisée pour l'étude des kérogènes de sédiments anciens (Larter et Horsfield, 1993), des lipides macromoléculaires des sols (Gobé *et al.*, 2000), des tourbes (Guignard, 2001) et des substances humiques (Gonzalez-Vila *et al.*, 1994 ; Del Rio et Hatcher, 1996 ; Van Bergen *et al.*, 1997).

Différentes méthodes sont employées, la plus courante (car la plus rapide) est la pyrolyse analytique (ou pyrolyse on-line). Cette méthode consiste à coupler un pyrolyseur à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS). Dans le cas de la pyrolyse préparative (pyrolyse off-line), les pyrolysats obtenus sont piégés dans un solvant organique à -20℃ puis injectés en GC/MS. L 'avantage de la pyrolyse off-line est l'utilisation d'une quantité plus importante d'échantillon. Les pyrolysats ainsi récupérés en quantité suffisante peuvent être fractionnés par chromatographie liquide puis analysés par couplage GC/MS (Largeau *et al.*, 1986 ; Hartgers *et al.*, 1993 ; Grasset, 1997 ; Gobé, 1998 ; Guignard, 2001). Cette technique permet de quantifier les différentes familles de composés, et de mieux apprécier leur distribution en évitant les co-élutions.

Cependant les produits obtenus par pyrolyse sont fréquemment des composés polaires et peu volatils, qui ne sont pas analysables par chromatographie en phase gazeuse. De plus, beaucoup de produits peuvent être issus de réactions thermiques secondaires (Saiz-Jimenez et de Leeuw, 1987 ; Pouwels *et al.,* 1989). Ces réactions secondaires semblent minimisées en abaissant la température de pyrolyse.

Une alternative est la pyrolyse avec méthylation in situ (Challinor, 1989) qui consiste à pyrolyser l'échantillon en présence d'un agent alkylant, généralement un hydroxyde de tétraalkylammonium en solution aqueuse ou méthanolique. L'utilisation d'un tel procédé évite la décarboxylation des acides et la déshydratation des alcools (Challinor, 1989 ; Del Rio *et al.*, 1994).

Cette technique, développée dans un premier temps à une température de 770℃ (Kossa *et al.*, 1979), a été nommée Pyrolyse-Méthylation simultanée. Elle a ensuite été utilisée pour l'étude des polymères (Challinor, 1989), puis renommée thermochimiolyse par De Leeuw et Baas (1993) qui ont montré que cette réaction est plus une chimiolyse assistée thermiquement qu'une simple pyrolyse suivie d'une dérivation.

Plusieurs auteurs ont effectué des pyrolyses sur le compost ou ses fractions humiques et montrent la présence de motif ligneux, de sucres et d'acides gras (Gonzàlez-Vila *et al.*, 1999 ; Veeken *et al.,* 2000 ; Chen, 2003 ; Dignac *et al.*, 2005).

Chen (2003) estime que les résultats ne sont pas représentatifs de l'échantillon à cause de la forte réponse des composés aliphatiques (molécules lipidiques : esters, polyesters, acides gras) par rapport aux composés phénoliques. C'est pourquoi il est important d'extraire la fraction lipidique des composts avant d'analyser les substances humiques par thermochimiolyse.

Chapitre IV :

Impact de l'apport de compost sur les sols

Selon le degré de maturité d'un compost, son épandage n'aura pas le même impact sur le sol : un compost frais (classe II et III du test d'auto-échauffement) constituera un apport de matière organique directement assimilable par le sol, tandis qu'un compost mature (classe IV et V) aura un effet stabilisant pour la structure du sol. Pour ces raisons il est important d'étudier la minéralisation du compost sur un sol. Deux méthodes, complémentaires l'une de l'autre, sont envisagées :

- Les incubations en conditions contrôlées : modélisation,
- L'épandage de compost sur des parcelles (sol cultivé ou prairie) : essai au champ.

I. Généralités sur le carbone et l'azote

I. 1. Cycle du carbone organique

La minéralisation du carbone produit du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4) comme le montre la figure 1.3.

Le cycle du carbone est régi par trois réactions principales. La photosynthèse utilise l'énergie solaire pour fixer le carbone dans des hydrates de carbone $(CH_2O)_n$.

$$n\ CO_2 + n\ H_2O \xrightarrow{\text{Énergie solaire}} (CH_2O)_n + n\ O_2$$

La respiration est l'inverse de la photosynthèse, en présence d'oxygène, toute la matière organique est transformée en dioxyde de carbone.

$$(CH_2O)_n + n\ O_2 \longrightarrow n\ CO_2 + n\ H_2O$$

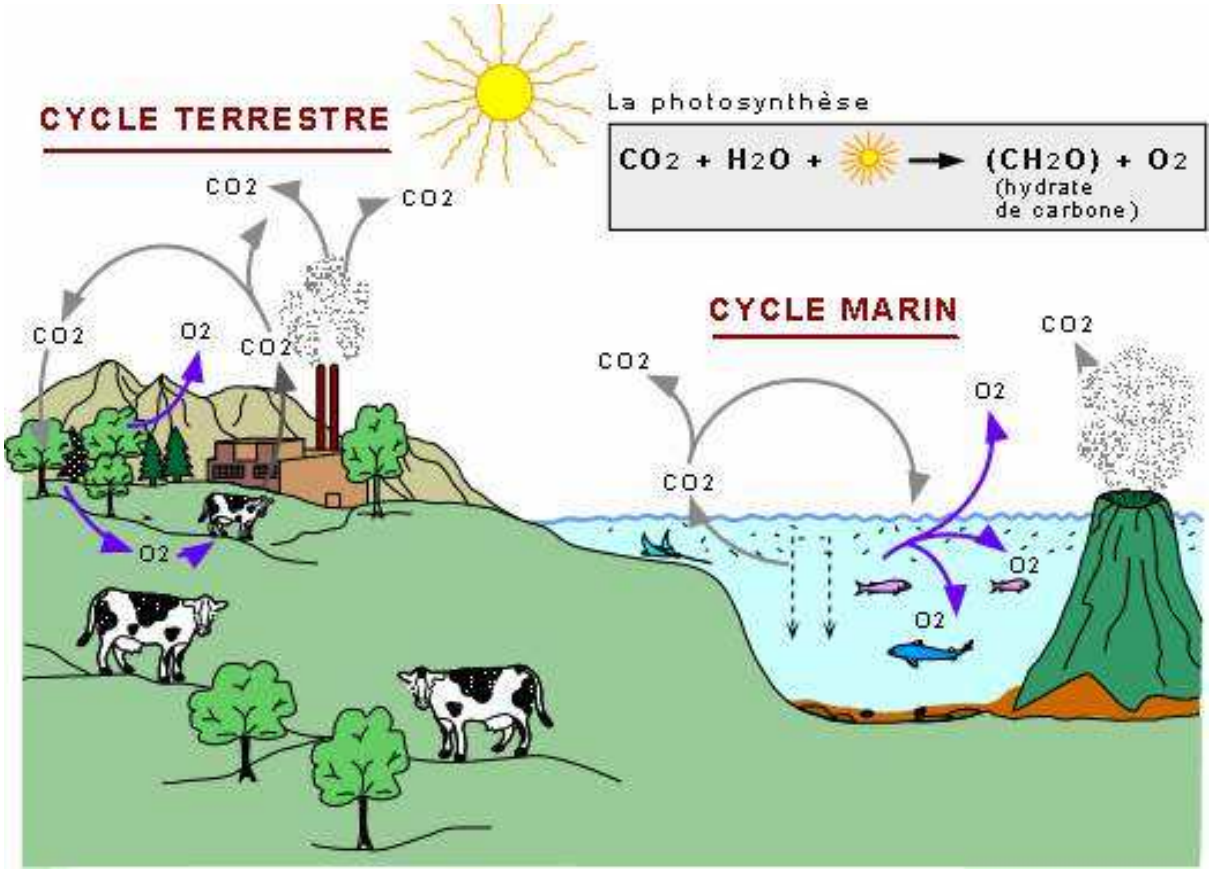


Figure 1.3. Cycle du carbone organique

La décomposition de la matière organique des sols et sédiments produit aussi du dioxyde de carbone mais elle se fait sous l'action de microorganismes, de bactéries et de champignons.

En conditions anoxiques, la fermentation produit du dioxyde de carbone et du méthane.

$$2\ (CH_2O)_n \longrightarrow n\ CO_2 + n\ CH_4$$

Dans le cas des incubations, seule la minéralisation est quantifiable, en effet le dioxyde de carbone (CO2) formé est piégé dans la soude sous forme d'ions carbonates selon la réaction :

$$2\ NaOH + CO_2 \longrightarrow CO_3^{2-} + 2\ Na^+ + H_2O$$

Un dosage de la soude par une solution d'acide chlorhydrique permet de déterminer le taux de carbone organique minéralisé.

I. 2. Cycle de l'azote organique

Comme le carbone, l'azote se minéralise sous deux formes : l'azote ammoniacal (NH_4^+) et les nitrates (NO_3^-). Le cycle de l'azote est représenté sur la figure 1.4.

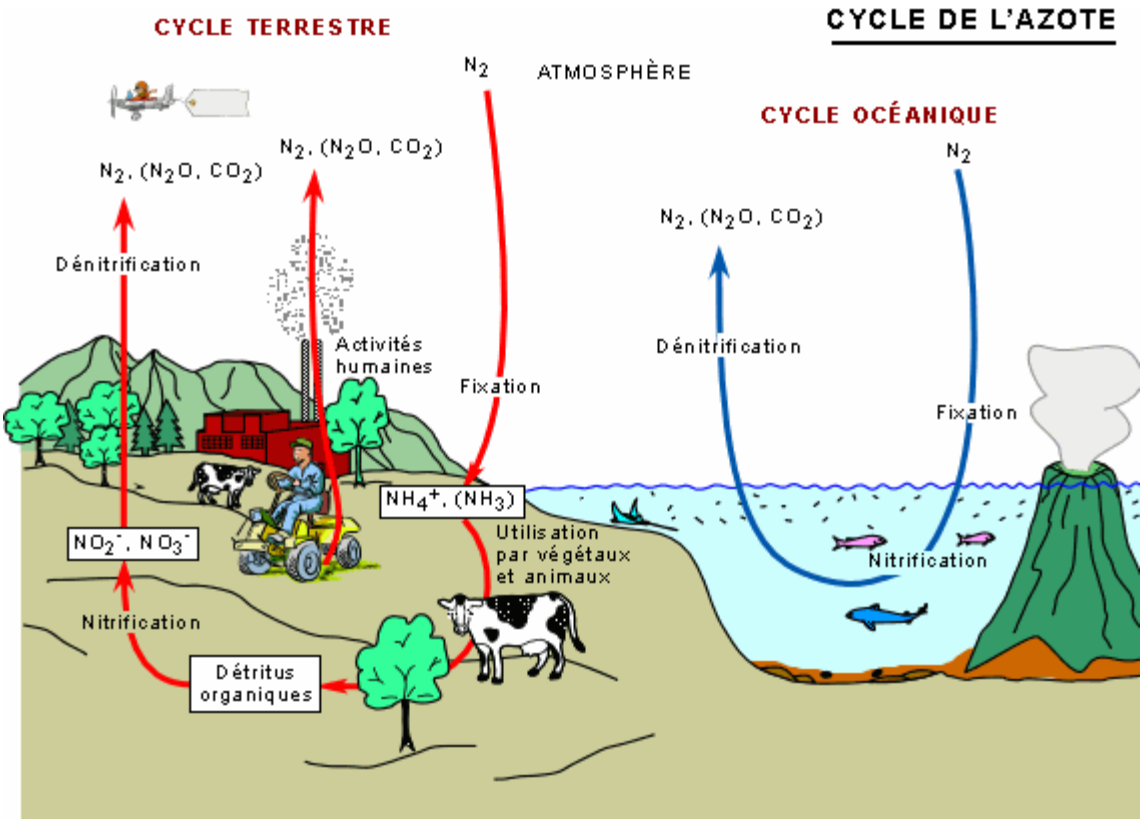


Figure 1.4. Cycle de l'azote

Le recyclage de l'azote implique trois processus de base : la fixation de l'azote N_2, la nitrification et la dénitrification.

La fixation de l'azote correspond à la conversion de l'azote atmosphérique en azote utilisable par les plantes et les animaux.

$$2\ N_2 + 3\ (CH_2O) + 3\ H_2O \longrightarrow 4\ NH_4^+ + 3\ CO_2$$

La nitrification transforme les produits de la fixation en nitrites (NO_2^-) et en nitrates (NO_3^-).

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$$

La dénitrification retourne l'azote à l'atmosphère sous sa forme moléculaire N_2 avec comme produit secondaire le dioxyde de carbone.

$$4\ NO_3^- + 5\ (CH_2O) + 4H^+ \longrightarrow 2\ N_2 + 5\ CO_2 + 7\ H_2O$$

Dans le cas de l'azote les deux formes minéralisées sont quantifiables par une extraction au chlorure de potassium. L'azote ammoniacal est alors dosé par une distillation Kjeldhal. Cette distillation consiste à transformer les ions ammonium en ammoniac (NH_3) qui sera ensuite dosé par l'acide sulfurique. La teneur en nitrates peut être déterminée par chromatographie liquide ionique, par spectroscopie UV ou par distillation de Kjeldhal. Dans ce dernier cas, les nitrates sont transformés en ions ammonium par l'alliage de Dévarda (alliage à base d'aluminium) ; ces derniers sont dosés comme précédemment.

II. Incubations en conditions contrôlées

Les incubations en conditions contrôlées consistent à mélanger un sol, dont les caractéristiques sont connues, avec un compost dans une enceinte fermée, généralement un bocal, de manière à suivre la minéralisation du carbone et de l'azote organique. Les bocaux ainsi constitués sont maintenus dans l'obscurité et dans des conditions de température et d'humidité précises pour une durée variable.

La température la plus généralement utilisée est de 28°C (Bernal *et al.*, 1997 et 1998 ; Pascual *et al.*, 1999 et Thuriès *et al.*, 2002). Toutefois certains auteurs ont choisi des températures moins élevées, 25°C pour Sánchez-Moned ero *et al.* (2004), ou plus élevées, 30°C pour Cambardella *et al.* (2003).

Le taux d'humidité varie de 50 à 75% de la capacité de rétention d'eau (Water Hold Capacity : WHC) du sol (Sánchez-Monedero *et al.*, 2004 ; Bernal *et al.*, 1997, 1998 ; Thuriès *et al.*, 2002)

Le paramètre variant le plus est la quantité de compost apporté au sol. La quantité apportée est moins importante pour des incubations de longue durée que pour des incubations de courte durée. En effet, un apport de 80 T/ha de compost sera suivi pendant 28 jours par Cambardella *et al.* (2003) alors que pour un apport de 48 T/ha l'incubation durera 70 jours environ (Sánchez-Monedero *et al.*, 2004 ; Bernal *et al.*, 1997 et 1998) et la durée sera de 180 jours pour un apport de 20 T/ha (Thuriès *et al.*, 2002).

Le temps de stabilisation est très variable : après 30 jours pour des composts issus de déchets de l'industrie agroalimentaire (Thuriès *et al.*, 2002), et après 40 jours d'incubation pour des composts de boues de stations d'épuration quel que soit leur degré de maturité (Sánchez-Monedero *et al.*, 2004).

Tous les composts ont été étudiés à différents stades de leur évolution. Le plus souvent ces incubations sont réalisées avec des composts de constitution initiale puis des composts situés dans les phases thermophiles et actives et enfin sur le produit final.

Les sols utilisés sont de nature variable : sol calcaire limoneux pour Sánchez-Monedero *et al.* (2004) et Bernal *et al.* (1997 et 1998), un sol gras pour Cambardella *et al.* (2003) et un sol aride pour Pascual *et al.* (1999).

Ces incubations en conditions contrôlées peuvent constituer une modélisation préalable à un épandage sur de plus grandes surfaces. Les essais au champ permettent de connaître l'influence d'un apport de matière organique sous forme de compost sur la structure d'un sol.

III. Effet à long terme d'un compost sur les propriétés d'un sol

Les études concernant l'apport de matière organique naturelle comme les composts ou les fumiers sur des sols cultivés sont nombreuses.

III. 1. Propriétés physico-chimiques des sols

Les quantités de compost épandu sont très variables, elles peuvent aller de 39 à 156 T/ha pour des composts de déchets municipaux et de boues de station d'épuration sur des sols limoneux ou argileux (Aggelides et Londra, 2000) voire 444 T/ha sur un sol limoneux (Rivero *et al.*, 2004). Ces apports importants n'ont lieu qu'une fois tout au long de l'étude alors que des apports moins importants peuvent être renouvelés annuellement (Rivero *et al.*, 2004). Dans tous les cas, une amélioration des propriétés physiques du sol est observée.

Les composts à base de déchets municipaux semblent avoir le meilleur impact sur les sols. Ces composts améliorent les propriétés physiques (augmentation de la conductivité, capacité de rétention d'eau, densité, porosité, résistance à la pénétration, stabilité des agrégats) des sols limoneux, argileux, calcaires et sableux (Aggelides et Londra, 2000 ; Zinati *et al.*, 2001 ; García-Gil *et al.*, 2004).

L'ajout de compost peut se traduire par une augmentation de la quantité de "substances humiques" ("acides fulviques", "acides humiques" et "humine"). Cette augmentation est proportionnelle à la quantité apportée et à la durée des essais (Zinati *et al.*, 2001 ; Rivero *et al.*; 2004).

III. 2. Stabilité structurale des sols

La surexploitation des sols par les cultures appauvrit leur réserve de matière organique par le biais des récolte ce qui entraîne une diminution de la stabilité structurale et une moindre résistance à l'érosion. La stabilité structurale des sols est déterminée par granulométrie.

Le fractionnement granulométrique du sol permet de déterminer si un sol est stable ou pas. En effet, plus un sol est riche en limons (50-2µm) et pauvre en argiles (<2µm), plus il sera structuralement instable (figure 1.5).

De fortes interactions organo-minérales existent dans les argiles, ainsi la matière organique associée aux argiles présente une plus grande stabilité que celle associée aux limons. En effet la matière organique associée aux limons fins est la plus récalcitrante mais pas forcément la plus stable (Bayer *et al.*, 2006). La modélisation de cycles humides puis secs sur des sols sablo-limoneux, limoneux et argilo-limoneux après apport de concentré d'acides humiques a montré que la désagrégation causée par les cycles dépend de la taille initiale des particules et de la quantité et qualité des argiles présentes (Piccolo *et al.*, 1997).

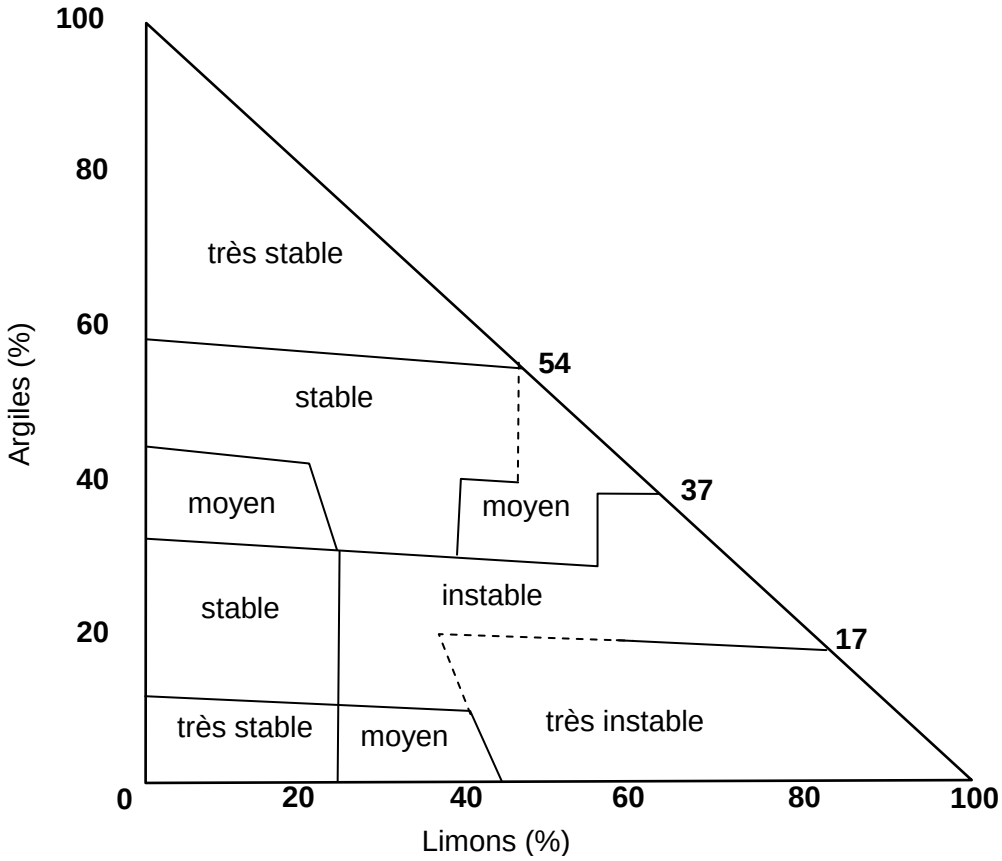


Figure 1.5. Classes de stabilité en fonction de la texture (triangle de Monnier et Stengel, 1976)

D'autres méthodes sont utilisées pour mesurer la stabilité des agrégats d'un sol : la méthode de Hénin *et al.* (1958), la méthode de Kemper et Rosenau (1986) ou la méthode de Le Bissonnais (1996) qui est adaptée de celle de Hénin et est normalisée (norme AFNOR X31 – 515). Dans un premier temps le sol est tamisé pour conserver des agrégats de tailles spécifiques (3 – 5 mm pour Le Bissonnais et Hénin et 4,75 – 9,51mm pour Kemper et Rosenau), puis ces agrégats sont soumis à différents traitements permettant de simuler les différentes variations climatiques que subissent les sols. Après ces traitements, les agrégats sont tamisés et un diamètre moyen pondéral de particules (MWD) est calculé., Les caractéristiques des sols obtenus par Le Bissonnais en fonction de la valeur de ce diamètre sont présentées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4. Classe de stabilité, battance et érosion en fonction du diamètre moyen pondéral après désagrégation (MWD)

MWD (mm)	Stabilité	Battance	Ruissellement et érosion diffuse
<0,4	Très instable	Systématique	Risque important et permanent en toutes conditions topographiques
0,4-0,8	Instable	Très fréquente	Risque fréquent en toutes situations
0,8-1,3	Moyennement stable	Fréquente	Risque variable en fonction des paramètres climatiques et topographiques
1,3-2	Stable	Occasionnelle	Risque limité
>2	Très stable	Très rare	Risque très faible

La détermination du MWD montre que la stabilité des agrégats à l'eau augmente avec l'hydrophobicité des argiles (Chenu *et al.*, 2000). Outre cette contribution minérale, la matière organique peut augmenter la stabilité structurale des agrégats d'un sol. Ainsi l'apport de lipides ou de compost riche en lipides permet d'augmenter la valeur du diamètre moyen pondéral d'un sol (Dinel *et al.*, 1991 ; Paré *et al.*, 1999). L'apport de compost favorise la cohésion des particules (Sabrah *et al.*, 1995 ; Ferreras *et al.*, 2006) et stimule l'activité des populations microbiennes (Roldán *et al.*, 1994 ; Caravaca *et al.*, 2006) des sols ce qui a pour conséquence d'augmenter la stabilité structurale de ces sols.

L'influence des taux de carbone organique et d'hydrates de carbone diffère selon les auteurs. Ainsi pour Albiach *et al.* (2001) une augmentation de ces taux se corrèle très bien avec une augmentation de la stabilité structurale du sol alors que pour Adesodun *et al.* (2001) cette corrélation est faible.

Toutes ces études sont consacrées au suivi des paramètres physico-chimiques des sols et aucune ne traite de l'influence du compost sur la structure moléculaire du sol ou de la répartition des différentes formes de matière organique (lipides, acides fulviques et humiques et humine). Nos essais au champ seront consacrés à ces points parallèlement au suivi de l'évolution de la stabilité structurale des agrégats.

Conclusion

Ce rapport bibliographique a permis de faire un bilan des études réalisées sur le compost. Les paramètres physico-chimiques et biochimiques (pH, rapport C/N, CEC, ISB …) de maturité ont largement été étudiés. Pour certains, des valeurs limites ont été proposées : un rapport C/N de 20 (Koivula *et al.*, 2000) et une capacité d'échange cationique supérieure à 60 meq/100g (Bernal *et al.*, 1998) sont caractéristiques d'un compost mature.

Pour être commercialisé, un compost doit répondre aux critères de qualité de la norme U44-051. Cette norme prend en compte le pH, la conductivité et le rapport C/N du compost. Elle fixe le taux d'humidité maximum à 85% et celui en matière organique sèche supérieur à 20%. Différents métaux lourds (Fe, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, As,…) et nutriments (K, Mg, Ca, …) sont dosés. Dans le cadre d'une bonne hygiénisation du produit vendu, la présence de microorganismes pathogènes (Escherichia coli, Salmonelle) est testée.

Les méthodes d'analyse thermiques (ATD/ATG) et la pyrolyse ont fait l'objet d'études moins nombreuses. Pourtant, seule l'analyse de la matière organique du compost à l'échelle moléculaire et le suivi de lipides traceurs après épandage permettront d'observer les éventuelles interactions avec les molécules du sol et de comprendre le rôle d'un apport de compost sur l'immobilisation du carbone. Nous allons donc orienter nos recherches vers l'application de ces deux méthodes au compost et à ses différentes fractions organiques (lipides, "acides fulviques", "acides humiques" et "humine").

Les incubations de compost en conditions contrôlées ont fait l'objet d'un certain nombre d'études. Ces incubations sont généralement effectuées à 28°C dans l'obscurité et avec un taux d'humidité supérieur à 50% (Bernal *et al.*, 1997 et 1998 ; Pascual *et al.*, 1999 et Thuriès *et al.*, 2002). Le phénomène de stabilisation de la minéralisation du carbone est observé généralement après 30 jours d'incubation (Thuriès *et al.*, 2002 ; Sánchez-Monedero *et al.*, 2004). Nous tiendrons compte de ces paramètres lors de la mise en place de nos incubations.

L'apport de compost sur sol cultivé est très répandu et les études ont montré que les composts de déchets municipaux ont le meilleur impact sur les propriétés des sols (Aggelides et Londra, 2000 ; Albiach *et al.*, 2001 ; Zinati *et al*., 2001 ; Petersen *et al.*, 2003 ; García-Gil *et al.*, 2004 ; Rivero *et al.,* 2004). L'épandage de compost permet d'augmenter la

stabilité structurale des sols par l'apport de matière organique facilement assimilable et favorisant la cohésion des particules (Sabrah *et al.*, 1995 ; Chenu *et al.*, 2000 ; Ferreras *et al.*, 2005) et l'activation des populations microbienne (Roldán *et al.*, 1994 ; Caravaca *et al.*, 2006). Toutefois, aucune étude concernant l'influence d'un épandage sur la structure moléculaire de la matière organique du sol n'a été réalisée à notre connaissance. Il sera donc intéressant d'orienter nos recherches sur ce point.

MATERIELS ET METHODES

Chapitre I : Fractionnement et analyse de la matière organique ***32***

I. Échantillonnage des composts 32
II. Caractérisation des échantillons 33
III. Protocoles de fractionnement biochimique du compost 33
IV. Protocole d'extraction et de fractionnement des "substances humiques" 38
V. Analyse des lipides 40
VI. Les différentes chromatographies 43
VII. La thermodésorption 44
VIII. Analyse des "substances humiques" par thermochimiolyse 44
IX. Fractionnement granulométrique de la matière organique 46
X. Mesure de la stabilité structurale selon la méthode de Le Bissonnais (1996) 47

Chapitre II : Étude de l'apport de compost sur des sols ***40***

I. Incubations en conditions contrôlées 40
II. Épandage de compost au champ 42

Chapitre III : Présentation des échantillons ***44***

I. La plate-forme de compostage de la Villedieu du Clain 44
II. Échantillons étudiés 45
III. Caractérisation physico-chimique 46
III.1. Analyse élémentaire 46
III.2. Test d'auto-échauffement 47
III.3. Spectroscopie Infrarouge 47
III.4. Fractionnement biochimique de la matière organique 48
III.5. Fractionnement chimique de la matière organique 48
IV. Conclusion 51

Chapitre I :

Fractionnement et analyse de la matière organique

Le fractionnement de la matière organique du compost selon les protocoles biochimiques (Van Soest et Weende) permet de déterminer l'indice de stabilité biologique (ISB) du compost qui est un critère de maturité. Il s'agit de méthodes destructives qui ne permettent pas l'analyse des fractions extraites. Le fractionnement chimique est une adaptation du protocole recommandé par la Société Internationale des "Substances Humiques" (IHSS). Dans ce cas, les fractions obtenues seront analysées par thermochimiolyse et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

I. Échantillonnage des composts

Chaque prélèvement est constitué de prélèvements élémentaires dont le nombre est calculé en fonction du volume de l'andain : $N = 0.5 X (\text{volume de l'andain})^{1/2}$. Le volume de l'andain étant estimé à 300 m^3, neuf prélèvements ont été effectués lors des retournements, à différents endroits de la coupe (sommet, centre et côté) de l'andain. Pour garantir une homogénéisation des échantillons, ceux-ci sont quartés. Le quartage consiste à séparer le prélèvement en quatre puis les deux quarts opposés sont conservés et réunis. L'opération est réalisée lors du séchage à l'air du compost, environ une semaine, elle est renouvelée trois fois. Puis le compost est broyé à 1mm (broyeur à couteaux). Les composts sont ensuite conservés à –20℃ avant leur extraction.

II. Caractérisation des échantillons

II.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras. Les analyses de carbone et azote totaux sont réalisées à l'aide d'un analyseur élémentaire de type CHN. Ce système comprend deux fours, l'un à 1000°C pour la combustion éclair l'autre à 750°C pour la réduction des oxydes formés, un compartiment chauffé à 60°C et contenant une colonne chromatographique remplie et un détecteur catharométrique. Le tout est piloté par un logiciel de traitement de données "Eager". Une mesure de la calcimétrie, taux de $CaCO_3$ total, est déterminée dans les matrices solides pour en déduire la teneur en carbone minéral. Le carbone organique correspond au carbone total ôté du carbone minéral. Le rapport C/N correspond au carbone organique / azote total. La teneur en matières organiques est obtenue en multipliant la valeur du carbone organique par le coefficient 1,72.

II.2. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre à Transformée de Fourier FT-IR Perkin Elmer Spectrum 1000. Les échantillons sont incorporés dans du bromure de potassium et les spectres sont obtenus par réflexion diffuse.

II.3. Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermique Différentielle

Les courbes thermo-gravimétriques et thermiques différentielles sont réalisées sur un appareil TA Instrument SDT Q600. Les analyses sont effectuées dans des creusets en platine sous air (combustion) et sous argon (pyrolyse). Le programme est le même quelque soit le gaz utilisé : une montée de 25 à 900°C à raison de 5°C/min suivi d'un isotherme de 5 min à 900°C. Sous atmosphère inerte (argon), l'air est chassé avec un palier de 90 min à 25°C.

III. Protocoles de fractionnement biochimique du compost

III.1. Préparation des creusets

Trois creusets (porosité de 0,45 µm) contenant 2 g d'adjuvant de filtration (sable de Fontainebleau calciné) sont mis à dessécher 2 heures à 105°C, puis pesés après refroidissement. 1g de compost sec et broyé à 1mm est ajouté dans chaque creuset. Les creusets pleins sont alors pesés.

III.2. Fractionnement Van Soest

Principe

Le fractionnement biochimique de la matière organique inspiré du fractionnement Van Soest *et al.* (1967) consiste en un fractionnement de la matière organique en quatre familles biochimiques, sur la base de leurs solubilisations successives dans des détergents d'acidité croissante en substances solubles (SOLU), hémicellulose (HEMI), cellulose (CELL) et lignine (LIGN) (figure 2.1).

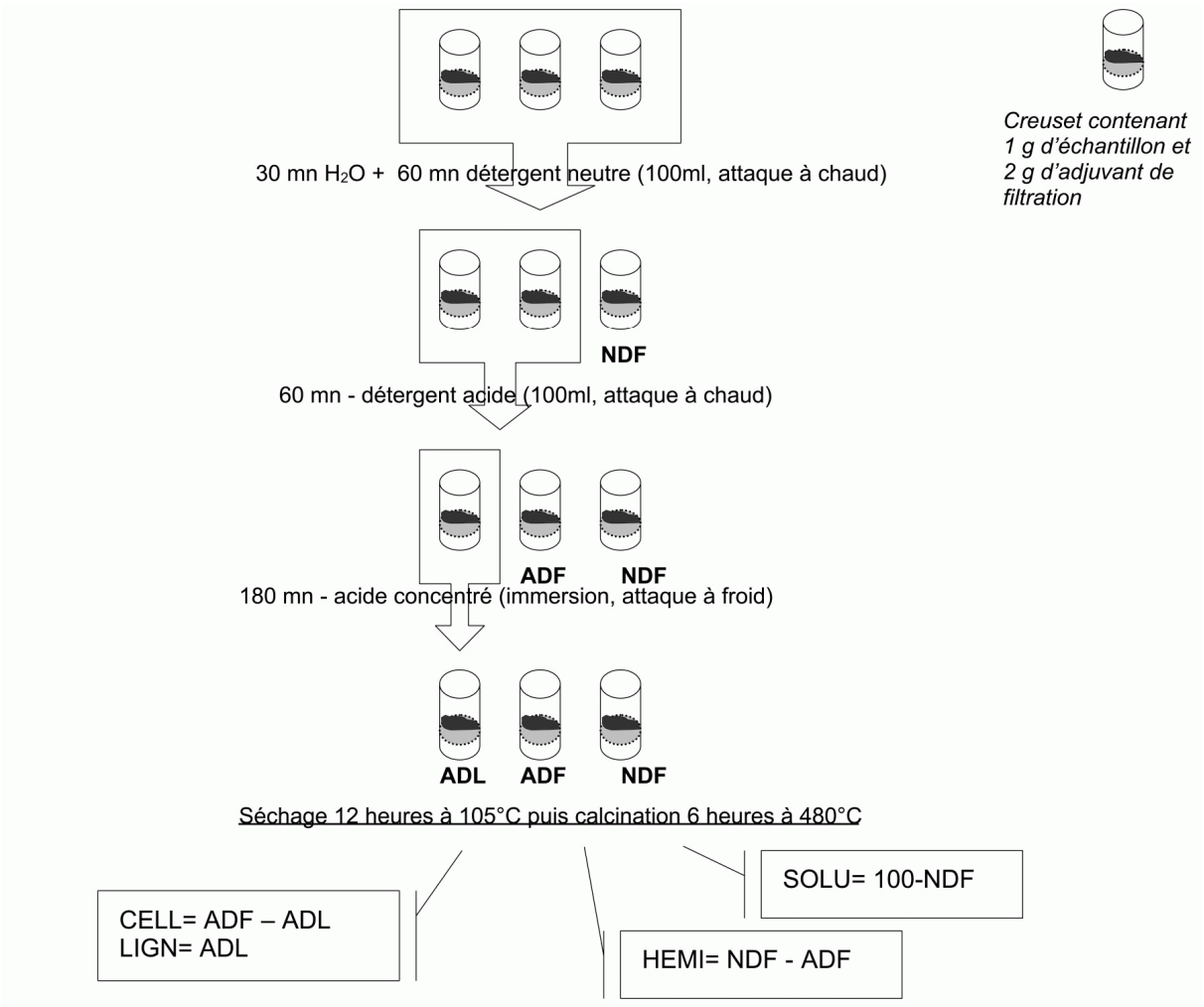


Figure 2.1. Fractionnement biochimique de la matière organique

Détermination du contenu en composés organiques insolubles dans le détergent neutre

Les trois creusets sont placés sur l'extracteur (Fibertest®, VELP Scientifica®). 100 mL d'eau chaude et quelques gouttes d'anti-mousse (octanol) sont ajoutés par creuset. L'ensemble est maintenu à ébullition durant 30 minutes. Après cette période, la solution est éliminée par filtration sous vide, et le résidu de compost est rincé 5 fois à l'eau chaude. Aussitôt 100 mL de détergent neutre (30 g de dodécyl sulphate de sodium + 18.61 g d'ethylènediaminetétraacétate dihydraté + 6,81 g de tétraborate de sodium décahydraté +

4,46 g d'hydrogénophosphate de sodium + 10 mL de triéthylglycol sont mélangés à 400 mL d'eau, la solution est ensuite ajustée à 1 L) chaud et quelques gouttes d'anti-mousse sont ajoutés par creuset et maintenus à ébullition. Après 1 heure, la solution est éliminée par filtration sous vide, et le résidu est rincé 10 fois à l'eau chaude puis 3 fois à l'acétone hors extracteur. Le résidu d'un des trois creusets est pesé après séchage à 105°C (16 heures) puis après calcination à 480°C (6 heures). On obtient ainsi la fraction NDF (Neutral Detergent Fiber).

Détermination des composés organiques insolubles dans le détergent acide

Les deux creusets restants sont disposés sur l'extracteur. 100 mL de détergent acide (20 g d'hexadécyltriméthyl-ammonium bromure + 49.1 g d'acide sulfurique sont mélangés à 800 mL d'eau, la solution est ensuite ajustée à 1 L) et quelques gouttes d'anti-mousse sont ajoutées par creuset qui seront maintenus à ébullition pendant 1 heure. Après cette période, la solution est évacuée par filtration, et le résidu est rincé 10 fois à l'eau chaude puis 3 fois à l'acétone hors extracteur. Un des deux creusets est pesé après séchage à 105°C (16 heures), puis après calcination à 480°C (6 heures). On obtient ainsi la fraction ADF (Acid Detergent Fiber).

Détermination des composés organiques insolubles dans l'acide sulfurique

Le dernier creuset est immergé pendant 3 heures dans un cristallisoir contenant de l'acide sulfurique 72%. Après ce traitement, le creuset est rincé 10 fois à l'eau chaude. Après une vérification au papier pH du pH qui devrait être proche de 7, le creuset est rincé 3 fois à l'acétone. Ensuite le creuset est pesé après séchage à 105°C (16 heures) puis après calcination à 480°C (6 heures). On obtient ainsi la fraction ADL (Acid Detergent Lignin).

Expression des résultats

Les fractions NDF (neutral detergent fiber), ADF (acid detergent fiber) et ADL (acid detergent lignin) sont exprimées en pourcentage de la teneur en matière organique totale de l'échantillon (MOT). Les quantités des composés solubilisés au cours des différentes attaques sont obtenues par différences :

$$RESIDU = 100 * \frac{\Delta m_{calci}}{(m_{MO})_{initial}} \quad \text{(en \% de la MOT du compost)}$$

Où $\Delta m_{calci} = m_2 - m_3$

$(m_{MO})_{initial} = (m_1 - m_0) * \tau_{MS} * \tau_{MO}$

Avec RESIDU= NDF, ADF, ADL

Δm_{calci} : masse perdue lors de la calcination

$(m_{MO})_{initial}$: masse de MO présente dans le creuset avant hydrolyses

m_0 : masse creuset avec sable

m_1 : masse creuset avec sable + compost

m_2 : masse creuset après hydrolyses et séchage à 105°C

m_3 : masse creuset après hydrolyses et calcination 6 heures à 480°C

τ_{MS} : taux de matière sèche du compost (masse sèche à 105°C / masse sèche à l'air)

τ_{MO} : taux de matière organique du compost (masse de MOT / masse sèche à 105°C)

Les quantités des composés solubilisés au cours des différentes attaques sont obtenues par différence et exprimées en pourcentage de la MOT du compost :

Fraction soluble : SOLU = 100-NDF

Hémicellulose : HEMI = NDF-ADF

Cellulose : CELL =ADF-ADL

Lignine : LIGN = ADL

III.3. Fractionnement Weende

Principe

La méthode de fractionnement mise au point par l'Institut Agronomique de Weende consiste en une double hydrolyse du matériau conduisant à un résidu organique qui correspond à la cellulose, appelée cellulose brute. Le matériel utilisé est identique à celui du fractionnement Van Soest.

Détermination de la cellulose de Weende

Les trois creusets sont placés sur l'extracteur (Fibertest®, VELP Scientifica®). 100 mL d'acide sulfurique (0.13mol/L) chaud et quelques gouttes d'anti-mousse (octanol) sont ajoutés par creuset. L'ensemble est maintenu à ébullition durant 30 minutes. Après cette période, la solution est éliminée par filtration sous vide, et le résidu de compost est rincé 5 fois à l'eau chaude. Aussitôt 100 mL de soude (0.23 mol/L) chaude et quelques gouttes d'anti-mousse sont ajoutés par creuset et maintenus à ébullition. Après 30 minutes, la solution est éliminée par filtration sous vide, et le résidu est rincé 10 fois à l'eau chaude puis 3 fois à l'acétone hors extracteur. Le résidu des trois creusets est pesé après séchage à 105°C (16 heures) puis après calcination à 480°C (6 heures). On obtient ainsi la cellulose brute de Weende (CEW).

Expression des résultats

La proportion de cellulose brute contenue dans la matière organique totale du compost (MOT) est obtenue par le calcul suivant :

$$CEW = 100 * \frac{\Delta m_{calci}}{(m_{MO})_{initial}} \qquad \text{(en \% de la MOT du compost)}$$

Où $\Delta m_{calci} = m_2 - m_3$

$(m_{MO})_{initial} = (m_1 - m_0) * \tau_{MS} * \tau_{MO}$

Avec Δm_{calci} : masse perdue lors de la calcination

$(m_{MO})_{initial}$: masse de MO présente dans le creuset avant hydrolyses

m_0 : masse creuset avec sable

m_1 : masse creuset avec sable + compost

m_2 : masse creuset après hydrolyses et séchage à 105°C

m_3 : masse creuset après hydrolyses et calcination 6 heures à 480°C

τ_{MS} : taux de matière sèche du compost (masse sèche à 105°C / masse totale)

τ_{MO} : taux de matière organique du compost (masse de MO/ masse sèche à 105°C)

III.4. Calcul de l'ISB et du Tr^{CBM}

L'Indice de Stabilité Biologique (ISB) défini par Linères & Djakovitch (1993) et le taux résiduel de carbone évalué par la caractérisation biochimique de la matière (Tr^{CBM}) définie par Robin (1997) sont utilisés pour déterminer la proportion de matière organique stable dans les amendements organiques.

a. ISB

L'Indice de Stabilité Biologique (ISB), valeur comprise entre 0 et 1, correspond à un taux de matière organique stable exprimé par rapport à la matière organique totale (MOT), et est calculé à partir des résultats du fractionnement Van Soest et du fractionnement de Weende. La valeur d'ISB est donnée par l'équation définie par Linères & Djakovitch (1993) :

$$ISB = 2.112 - (0.02009 x SOLU) - (0.02378 x HEMI) - (0.02216 x CEW) + (0.00840 x LIGN)$$

avec SOLU : fraction soluble (% MOT)

HEMI : hémicellulose (% MOT)

CEW : cellulose Weende (% MOT)

LIGN : lignine (% MOT)

b. Tr^{CBM}

Le Tr^{CBM} est obtenu à partir du fractionnement Van Soest. La valeur de Tr^{CBM} (en % MOT) est donnée par l'équation définie par (Robin, 1997) :

$$Tr^{CBM} = (0.3221 x SOLU - 0.7155 x HEMI + 0.6717 x CELL + 1.8919 x LIGN) x MOT x 10^{-2} + 0.0271 x MM$$

avec SOLU : fraction soluble (% MOT)

HEMI : hémicellulose (% MOT)

CELL : cellulose (% MOT)

LIGN : lignine (% MOT)

MOT : teneur en MO (% MS)

MM : teneur en matière minérale (% MS)

IV. Protocole d'extraction et de fractionnement des "substances humiques"

La méthode utilisée au laboratoire pour fractionner la matière organique est adaptée de celle recommandée par la Société Internationale des "Substances Humiques" (IHSS) (Calderoni & Schnitzer, 1984).

La MO des composts et des sols est séparée en quatre fractions en fonction de leurs solubilités successives :

- Les lipides sont organo-solubles,
- Les "acides fulviques" et "humiques" sont alcalino-solubles,
- Les "acides humiques" précipitent en milieu acide,
- "L'humine" reste insoluble.

Les lipides sont extraits à l'extracteur automatique ASE 100 par un mélange dichlorométhane/méthanol (2/1 v/v) durant cinq extractions de trois cycles chacune.

Le culot est traité par une solution d'acide chlorhydrique 1 M à raison de 10 mL par g de sol. Après agitation pendant 1 heure et décantation pendant 12 heures, le surnageant est séparé du résidu par centrifugation (20 min, 8000 x G). Le résidu subit ensuite un traitement basique à raison de 10 mL d'une solution de soude à 0.1 M par g de sol. Après 8 heures d'agitation sous atmosphère inerte et 12 heures de décantation, l'extrait alcalin est obtenu par centrifugation. Si cet extrait semble saturé plusieurs extractions alcalines successives sont effectuées. Avant utilisation, les solutions de soude sont dégazées pendant quelques minutes par barbotage d'azote.

L'extrait alcalin contenant les "acides fulviques" et "humiques" est acidifié par HCl 1 M jusqu'à pH 1. Les "acides humiques" précipités sont séparés des "acides fulviques" par centrifugation. Le résidu "d'humine" est lavé à l'eau désionisée, puis extrait à l'extracteur ASE 100 avec le mélange dichlorométhane/méthanol (2/1 v/v). Les "acides fulviques" sont réunis avec le premier extrait acide puis concentrés par évaporation et séchés par lyophilisation. Le séchage des "substances humiques" est effectué sur un lyophilisateur Christ, modèle Alpha 1-4. Le séchage primaire est réalisé à une pression de 1,03 mbar, pendant 12 heures.

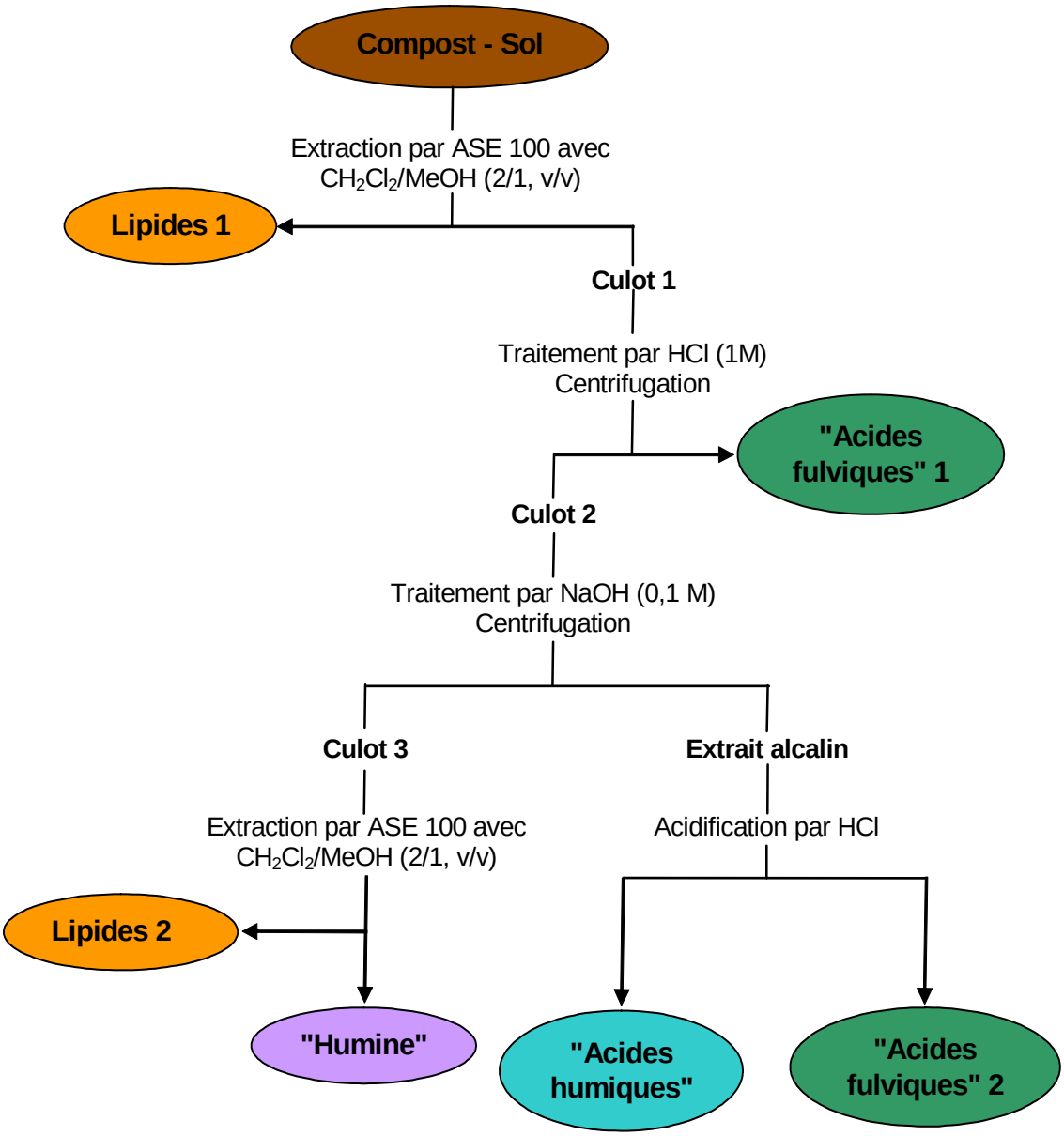


Figure 2.2. Séparation des différentes formes de MO

Les substances humiques contiennent des minéraux. Les argiles contenues dans les acides humiques sont floculées au chlorure de potassium (figure 2.3.a). Les humines obtenues étant peu riches en matière organique (<10%), un traitement à l'acide fluorhydrique permet d'éliminer les silicates (figure 2.3.b) et conduit au concentré d'humine.

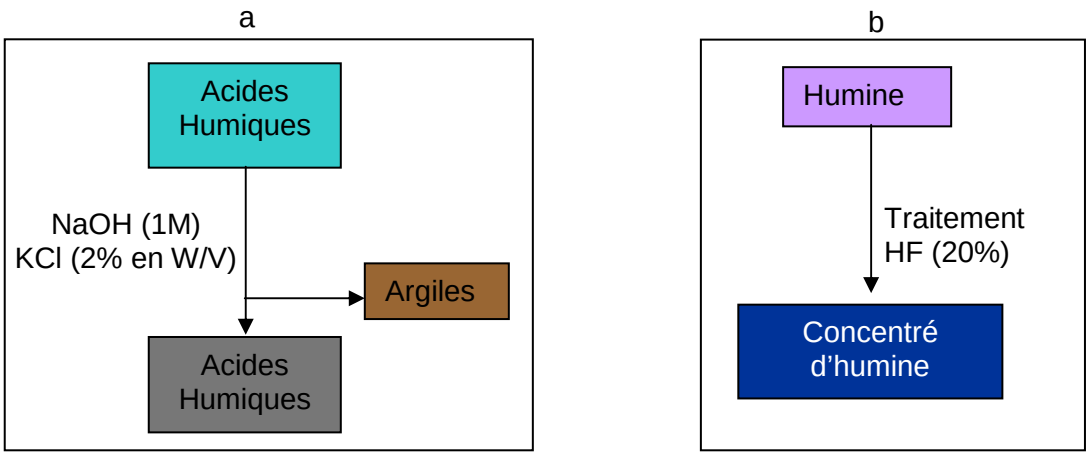


Figure 2.3. Traitements des acides humiques (a) et humine (b) obtenus lors du fractionnement IHSS des sols

a. Floculation des argiles contenues dans les acides humiques des sols

Les acides humiques sont dissouts dans 100 mL de soude 1 M puis 2% (W/V) de KCl sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation durant 16 heures. Les argiles floculées sont séparées par centrifugation de la solution alcaline d'acides humiques. Le pH du surnageant est ramené à 1 de manière à faire précipiter les acides humiques purifiés. Les argiles et les acides humiques sont récupérés et lyophilisés.

b. Traitement HF de l'humine des sols

10 g d'humine sont agités dans 20 mL d'eau distillée. 20 mL d'acide fluorhydrique (HF) 40 % sont ajoutés doucement, de manière à obtenir une solution à 20 %. L'agitation est maintenue 24 h. Le mélange est alors dilué avec un peu d'eau distillée, puis laisser à décanter. Le surnageant est prélevé avec une seringue en plastique et neutralisé dans une solution de carbonate de sodium saturée. Ce traitement est répété deux fois. Le solide est rincé deux fois pendant 4h à l'eau distillée avant un traitement à l'acide borique.

Ce traitement sert à éliminer les fluorures néoformés. Le solide est mis en suspension dans une solution de 7.5 g de H_3BO_3 dans 100 mL d'eau distillée et laissé sous agitation pendant 30 min à 50℃. L'excès de HF est neutralisé en ajoutant du carbonate de sodium à la spatule, jusqu'à ce que la réaction cesse. L'excès de carbonate est détruit avec une solution de HCl (1 :1). Après filtration sur büchner, le solide est lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (test $AgNO_3$). Le solide est récupéré et lyophilisé.

V. Analyse des lipides

Différentes méthodes ont été employées pour analyser les lipides. La première méthode consiste à méthyler et acétyler cette fraction avant de l'analyser par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette

méthode permet de traiter des quantités faibles de lipides mais présente plusieurs inconvénients : plusieurs molécules (ou séries de molécules) peuvent co-éluer, aucune information pondérale n'est obtenue, et il est impossible de distinguer les ester méthyliques naturels des acides gras méthylés.

Lorsque la quantité de lipides est suffisante, le protocole employé au laboratoire consiste à fractionner les lipides en trois fractions (neutre, acide et polaire) puis à séparer par chromatographie sur gel de silice les fractions en familles de composés qui pourront être analysés de manière qualitative et quantitative (figure 2.4).

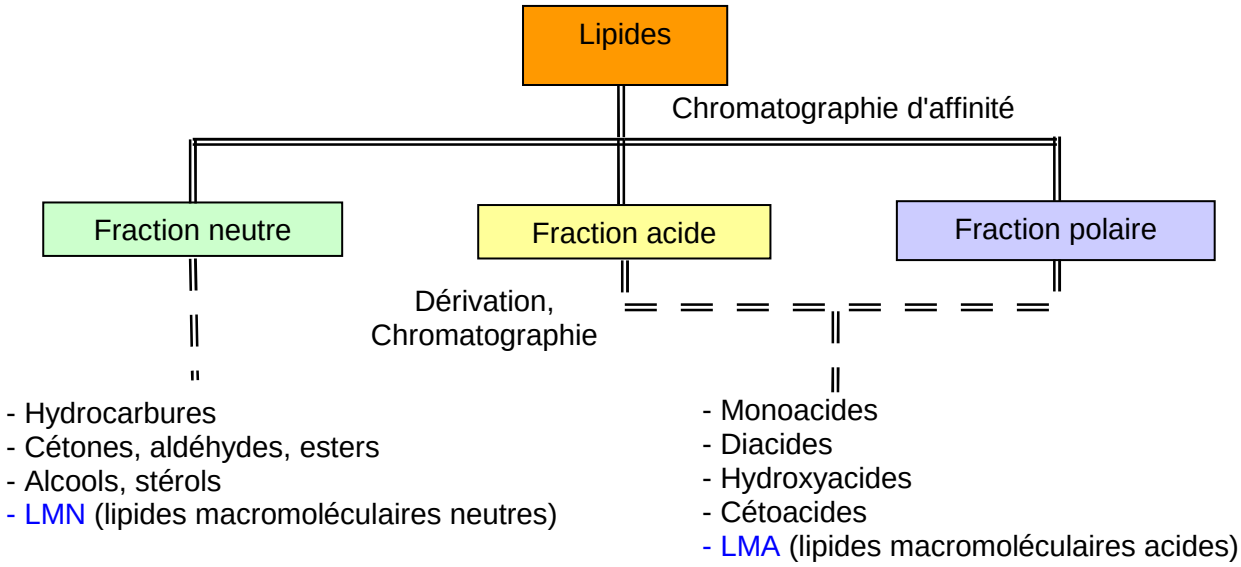


Figure 2.4 Protocole de fractionnement des lipides

V.1. Fractionnement par chromatographie d'affinité

L'extrait lipidique brut est séparé en fractions neutres, acides et polaires selon la méthode de McCarthy et Duthie (1962).

Pour 1 g de lipides, 7,5 g de potasse sont dissous, à chaud, dans 120 mL d'isopropanol. Après refroidissement, cette solution est mélangée avec 50 g de silice (Merck Kieselgel 60 A, granulométrie 60-200 µm) en agitant. Le gel ainsi préparé est introduit dans une colonne à chromatographie en verre. La solution est écoulée et le gel lavé par 100 mL d'éther diéthylique. Les lipides sont solubilisés dans un minimum d'éther diéthylique et déposé sur la colonne. L'élution se fait avec 125 mL d'éther diéthylique, puis 125 mL de chloroforme. La potasse est ensuite neutralisée par élution de 125 mL d'une solution d'acide formique dans l'éther diéthylique (8% v/v). Les composés acides sont alors élués par 125 mL éther diéthylique puis 125 mL de chloroforme. Enfin les composés polaires sont élués par 125 mL d'un mélange de méthanol dans le chloroforme (10% v/v) et par 125 mL de méthanol. Les composés restant éventuellement adsorbés sur la silice sont extraits au

Soxhlet par un mélange chloroforme/méthanol (50/50 v/v). Après un test en CCM les différentes fractions sont rassemblées en une fraction neutre, une acide et une polaire.

V.2. Chromatographie liquide

Pour 1 g de produits à séparer, 50 g de silice (Merck Kieselgel 60 A, granulométrie 60-200 µm) sont mélangé à 100 mL d'éther de pétrole (35-60°C). Le mélange est dégazé par agitation et introduit dans la colonne chromatographique. Les produits sont solubilisés dans l'éther de pétrole et déposés en tête de colonne.

L'élution des différentes familles est effectuée par 125 mL de mélanges d'éther diéthylique dans l'éther de pétrole de polarité croissante (0%, 2%, 4%, 8%, …) puis par 125 mL de dichlorométhane, 125 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (10% v/v) et 125 mL de méthanol. Les produits encore adsorbés sont extraits au Soxhlet par un mélange méthanol/dichlorométhane (50% v/v). La séparation est suivie par CCM. Les fractions chromatographiques de même polarité sont rassemblés. Les solvants sont évaporés au bain-marie.

V.3. Fonctionnalisation des lipides acides et polaires

a. Méthylation par le complexe BF3 - méthanol

Le trifluorure de bore est commercialisé en solution sous forme de complexe dans le méthanol (50%). La solution est conservée sous azote au réfrigérateur.

Une masse connue de lipides est solubilisée dans du méthanol et BF3-méthanol est ajouté à raison de 1 mL pour 100 mg de produit. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 15min à 70°C sous atmosphère inerte dans un tube à vis. Le mélange est hydrolysé avec de l'eau distillée. Les acides méthylés sont extraits au chloroforme, puis sont lavés à l'eau et neutralisés à l'aide d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée. La solution est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé. Les lipides méthylés sont séchés et pesés.

b. Acétylation des alcools

Les lipides sont solubilisés dans l'anhydride acétique en excès. Une quantité catalytique de pyridine est ajoutée (3 à 4 gouttes). La réaction est amorcée en chauffant pendant 15min environ, à 70°C. Après 1 nuit à tempé rature ambiante et sous agitation, le mélange est hydrolysé et laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures. Les alcools acétylés sont extraits au chloroforme, et l'acide acétique neutralisé par lavage de la phase organique à l'eau et avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. La solution est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé.

Les différentes fractions lipidiques peuvent être chromatographiées en phase liquide avant injection en chromatographie en phase gazeuse (GC) et en GC couplée à la spectrométrie de masse (MS).

VI. Les différentes chromatographies

VI.1. Chromatographie sur gel de silice

Des colonnes en verre munies d'un robinet en Téflon sont utilisées.

La silice utilisée (Merck Kieselgel 60A CC, granulométrie 60-200 µm) est lavée au Soxhlet pendant 24 heures par le chloroforme distillé, séchée et activée à l'étuve (110℃) avant utilisation.

VI.2. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les analyses sont faites sur des plaques commerciales d'aluminium (Merck Kieselgel 60F254), l'épaisseur de la couche de silice est de 0,2 mm. Des mélanges d'acétate d'éthyle dans l'éther de pétrole sont utilisés pour l'élution. La révélation se fait en trempant la plaque dans une solution d'acide phosphomolybdique dans l'éthanol (5 g/100 mL) puis en chauffant au décapeur thermique. Les coefficients de réponse des différentes fractions, comparés avec des composés de référence, permettent de connaître les familles de molécules présentes.

VI.3. Chromatographie en phase gazeuse (CG)

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe Hewlett-Packard 6890 muni d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne capillaire de type (5% phényl)-, 95% méthylpolysiloxane (SGE BPX 5%) fait 30 m de long, et présente un diamètre intérieur de 0,25 mm et une épaisseur de film de 0,25 µm. Le gaz vecteur est l'hélium, les débits sont les suivants :

- Gaz vecteur : 1 $mL.min^{-1}$
- Makeup (He) : 25 $mL.min^{-1}$
- Air : 400 $mL.min^{-1}$
- Hydrogène : 30$mL.min^{-1}$

Les conditions utilisées sont les suivantes :

- température injecteur : 250℃
- température détecteur : 300℃

- programmation de la colonne : température initiale 60℃, puis montée en température de 5℃/min jusqu'à 300℃, palier à 300° C pendant 20 min

- injection avec division (50/1)

VI.4. Couplage Chromatographie en phase Gazeuse - Spectrométrie de Masse (GC-MS)

L'appareil utilisé est un spectromètre Thermo Finnigan AUTOMASS couplé à un chromatographe en phase gazeuse Trace GC Thermo Finnigan.

Les conditions de chromatographie sont les mêmes que celles décrites précédemment. L'ionisation se fait par impact électronique et la séparation des ions dans un filtre quadripolaire. Les conditions de spectrométrie sont les suivantes :

- température de l'injecteur : 300℃,
- température de la source : 200℃,
- énergie d'ionisation : 70eV,
- température de la ligne de transfert : 290℃.

VII. La thermodésorption

40mg d'échantillon sont placés dans un flacon, hermétiquement fermé. Le flacon est chauffé à 190℃ et agité pendant 15 min à 500 rpm. Les composés volatils sont analysés sur un chromatographe en phase gazeuse VARIAN CP3800 équipé d'une colonne capillaire (VS5 MS, 30m de long, diamètre intérieur 0.25mm, épaisseur de film 0.25µm) couplé à un spectromètre de masse à triple quadripôle Varian 1200L. Les conditions de GC-MS sont les mêmes que celles présentées lors de l'analyse des lipides. Les composés sont identifiés par comparaison de leur spectre de masse avec des standards.

VIII. Analyse des "substances humiques" par thermochimiolyse

La thermochimiolyse est une méthode d'analyse qui dérive de la pyrolyse.

La pyrolyse est une technique très utilisée pour l'analyse de la matière organique des sols (Hempfling et Schulten, 1990 ; Schnitzer et Schulten, 1992 ; Saiz-Jimenez, 1992 ; Preston *et al.*, 1994 ; Hatcher et Clifford, 1994) et des sédiments (Larter et Horsfield, 1993). C'est une méthode rapide et directe applicable à un échantillon brut (roche, sol, plante…) ou aux fractions qui en sont issues.

L'utilisation d'un agent alkylant - le processus est alors appelé thermochimiolyse (De Leeuw et Baas, 1993) - améliore le taux de conversion en minimisant les réactions secondaires telles les décarboxylations d'acides aromatiques (Challinor, 1989 ; Murder *et al.,* 1992).

L'agent alkylant le plus couramment utilisé est l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) en solution dans le méthanol (50/50 w/w). Les fonctions acides sont dérivées en esters méthyliques (mécanisme présenté sur la figure 2.5), les amides et amines sont N-alkylées. Les phénols et les alcools sont transformés en éthers méthyliques.

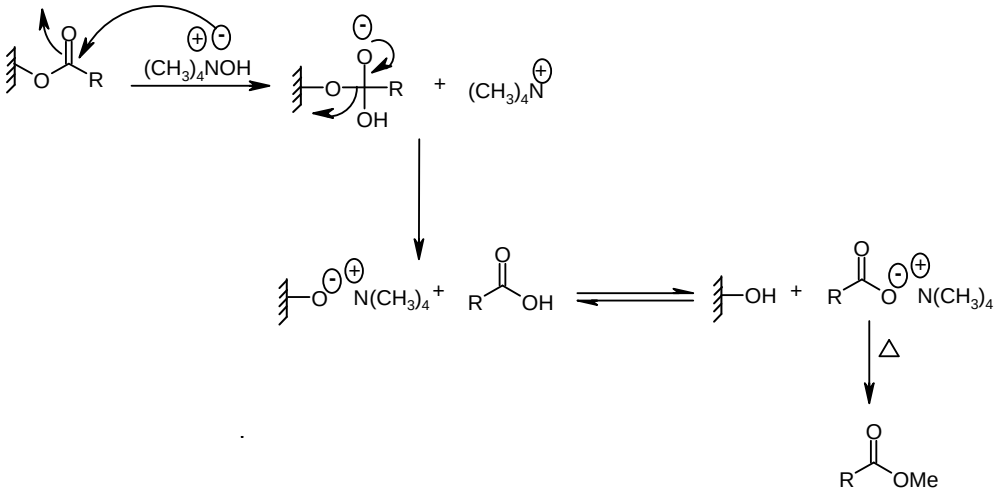


Figure 2.5. Mécanisme de formation des esters méthyliques lors de la thermochimiolyse en présence de TMAH

Lors de la thermochimiolyse avec TMAH, les acides gras ainsi que les composés estérifiés à la matrice sont libérés sous forme d'esters méthyliques. Il est impossible de distinguer les esters méthyliques qui étaient piégés dans le réseau macromoléculaire des acides reliés à la matrice par liaisons ester et libérés sous forme d'ester méthyliques.

L'utilisation de l'acétate de tétraéthylammonium (TEAAc) (figure 2.6) comme agent alkylant permet de différencier les acides libres des esters méthyliques présents naturellement dans l'échantillon. En effet, le TEAAc est une base trop faible pour couper les liaisons esters et seuls les acides sont transformés en esters éthyliques.

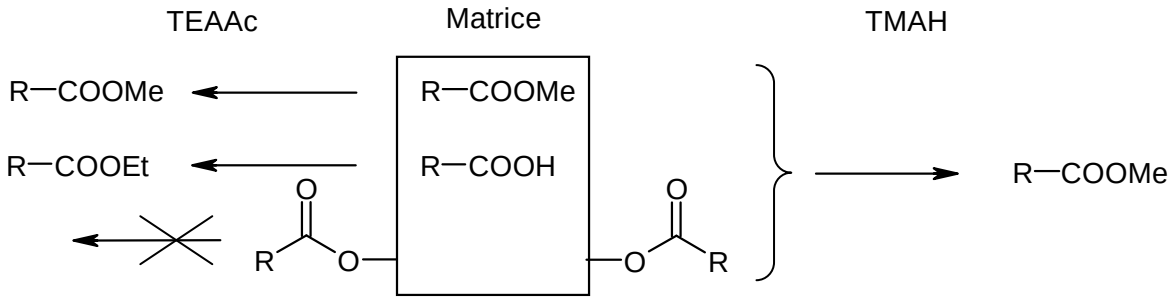


Figure 2.6 Principe de la thermochimiolyse en présence de divers agents alkylants (TMAH ou TEAAc)

Les pyrolyses sont effectuées à l'aide d'un pyrolyseur CDS-Pyroprobe 1000.
Il comprend :

- une sonde munie d'un solénoïde de platine,
- une interface dans laquelle la sonde est glissée après introduction de l'échantillon,
- une unité électronique munie d'un clavier qui permet de fixer les paramètres de la pyrolyse.

Préparation

75 µl d'un agent alkylant (TMAH ou TEAAc) en solution dans le méthanol (50/50 ou 25/75, w/w) sont mélangés à 10 mg d'échantillon. Le mélange est placé au bain-marie pour évaporer les solvants.

Procédure

- l'échantillon est placé dans un tube en quartz de 25 mm de longueur et de 2 mm de diamètre,
- le tube est placé dans la sonde; celle-ci étant introduite dans l'interface chauffée à 250°C,
- la sonde est chauffée à 650°C pendant 10 secondes avec une montée en température de 5°C/ms,
- un courant d'Hélium entraîne les produits de pyrolyse pour analyse dans un chromatographe en phase gazeuse couplé ou non à un spectromètre de masse.

Py-GC-MS

Le pyrolyseur est couplé à un chromatographe en phase gazeuse Trace GC Thermo Finnigan couplé à un spectromètre de masse Thermo Finnigan AUTOMASS. Les conditions de GC-MS sont les mêmes que celles présentées lors de l'analyse des lipides.

IX. Fractionnement granulométrique de la matière organique

IX.1. Préparation de l'échantillon

Saturation de l'échantillon avec NaCl

10 g de sol sont mis en suspension dans 100 mL d'une solution de NaCl (1M). Le mélange est homogénéisé à l'aide d'ultrasons durant 1min puis laissé au repos 12heures. Le surnageant est éliminé par centrifugation (10 min à 7000 tr/min). L'opération est renouvelée au moins trois fois.

Rinçage de l'échantillon

Le sol est mis en suspension dans de l'eau puis exposé 1 min aux ultrasons. Le mélange est alors centrifugé 10 min à 7000 tr/min. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que les particules se dispersent. C'est-à-dire jusqu'à ce que le surnageant se trouble.

IX.2. Séparation des sables

Le mélange est tamisé à 50 µm et 200 µm par voie humide. Les particules supérieures à 200 µm représentent les sables grossiers et la fraction comprise entre 50 et 200 µm représente les sables fins.

IX.3. Séparation des argiles et des limons

La fraction inférieure à 50 µm en suspension dans 1litre d'eau est placée en allonge. Le mélange est agité puis laissé à décanter pendant 16 heures à 20℃. Le surnageant est siphonné sur une hauteur de 20 cm puis stocké. Cette fraction constitue les argiles. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que le surnageant soit limpide et translucide.

Le culot restant dans les allonges constitue les limons (fractions comprises entre 2 et 50 µm).

Les argiles sont obtenues par floculation du surnageant avec une solution de $CaCl_2$ (0.5 M).

IX.4. Récupération des différentes fractions

Les fractions obtenues sont décantées dans des cuvettes en porcelaine.Après élimination d'un maximum de surnageant, les fractions sont séchées à l'étuve à 60℃ puis pesées.

X. Mesure de la stabilité structurale selon la méthode de Le Bissonnais (1996)

Cette méthode a été normalisée AFNOR X31-515 en juin 2005.

L'objectif de la méthode est de donner une description la plus réaliste possible du comportement physique des sols soumis à l'action de la pluie. La méthodologie est largement inspirée du test classique de Hénin *et al.* (1958).

La méthode se présente sous forme de trois tests ayant pour objectif de rendre compte du comportement du sol dans des conditions climatiques, hydriques et structurales que l'on peut rencontrer à la surface d'un sol.

X.1. Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont prélevés entre 0 et 10 cm dans des conditions d'humidité modérées, par exemple les conditions permettant la préparation des lits de semence. L'échantillon est mis à sécher dans une atmosphère tempérée et ventilée. Durant cette période les plus grosses mottes peuvent être brisées à la main pour produire le maximum d'agrégats de taille millimétrique.

L'échantillon est ensuite tamisé entre 3 et 5 mm. Nous avons ajouté un tamis de 2 mm pour évaluer l'importance de la fraction 3-5 mm par rapport à la fraction de sol généralement utilisée pour les analyses.

Avant les tests, les agrégats conservés à +4°C son t placés à l'étuve à 40°C pendant 24 h pour supprimer d'éventuelles variation d'humidité et uniformiser les conditions de traitement.

X.2. Traitement 1 : humectation rapide par immersion dans l'eau

Ce traitement permet de tester le comportement des sols secs soumis à des humectations rapides ou à des pluies intenses.

La prise d'essai est de 5 à 10 g d'agrégats 3-5 mm. Dans Les agrégats sont déposés dans un bécher contenant 50 mL d'eau. Après 10 min de repos, l'éclatement des agrégats est observé. L'excès d'eau est évacué et les agrégats sont transvasés dans un tamis de 50 µm immergé dans de l'éthanol.

X.3. Traitement 2 : désagrégation mécanique par agitation après réhumectation dans l'éthanol.

Ce traitement est effectué dans les conditions de périodes hivernales humides. La réhumectation préalable a pour but de tester la cohésion des matériaux à l'état humide indépendamment de l'éclatement.

Dans un bécher, 5 à 10 g d'agrégats 3-5 mm sont déposés dans 50 mL d'éthanol. Après 30 min d'immersion, l'excès d'éthanol est évacué, puis les agrégats sont transvasés dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau. Le niveau est ajusté à 200 mL, puis l'erlenmeyer est agité manuellement en effectuant 10 retournements. Le mélange est laissé 30 min au repos et l'excès d'eau évacué. Les agrégats sont transvasés dans un tamis de 50 µm immergé dans de l'éthanol.

X.4. Traitement 3 : humectation lente par capillarité

Ce traitement permet de tester le comportement de sol sec ou peu humide soumis à des pluies modérées. Ce traitement est moins destructeur que l'humectation rapide, il permet donc de discriminer des sols très peu stables.

5 à 10 g d'agrégats 3-5 mm sont disposés sur un papier filtre (type "Durieux", seuil de rétention 2 µm) posé sur une table à succion avec une dépression de 3 cm. La réhumectation par capillarité dure au moins 60 min puis les agrégats sont transvasés sur un tamis de 50 µm immergé dans l'éthanol.

X.5. Mesure de la distribution de taille des particules

Cette partie est commune au trois traitements.

Le tamisage peut s'effectuer soit avec l'appareil de Hénin soit manuellement, il consiste à appliquer 5 fois un mouvement hélicoïdal au tamis de 50 µm immergé dans l'éthanol. La fraction supérieure à 50 µm est récupérée dans une coupelle, le surplus d'éthanol est éliminé et les agrégats sont séchés à 40°C pendant 48 h.

La fraction séchée est ensuite passée sur une colonne de 6 tamis 2000, 1000, 500, 200, 100 et 50 µm. La fraction inférieure à 50 µm est obtenue par différence. Le pourcentage de chaque fraction est calculé par rapport au poids initial.

Le diamètre moyen pondéral après désagrégation (MWD) est donné par :

$$\varnothing\ MWD = \frac{\sum(\varnothing\ moyen\ entre\ 2\ tamis * [\%\ pondéral\ des\ particules\ retenues\ sur\ le\ tamis])}{100}$$

Le diamètre peut être calculé pour chaque traitement ou faire une moyenne des trois MWD.

Chapitre II :

Étude de l’apport de compost sur des sols

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, il existe deux méthodes pour suivre la minéralisation d'un compost : les incubations en conditions contrôlées et l'essai au champ. Lors de cette étude, ces deux méthodes ont été mises en œuvre. Dans une première partie, nous présenterons le mode opératoire choisi pour nos incubations puis dans une seconde partie celui de notre essai au champ. Le fractionnement granulométrique des sols étudiés sera réalisé. La stabilité structurale sera déterminée suivant le protocole normalisé de Le Bissonnais (1996).

I. Incubations en conditions contrôlées

Le sol étudié pour les incubations a été prélevé sur la parcelle de l'ORE (Observatoire Régional de l’Environnement) sur le site des Verrines à l'INRA de Lusignan (86). Ce sol est qualifié de limoneux à sablo-limoneux, il est caractérisé par un pH légèrement acide (6.4) et un taux de matière organique de 3.2% (déterminé par analyses thermiques). L’échantillon de sol, prélevé dans l'horizon 0-20 cm est broyé, tamisé à 2 mm et conservé à +4°C.

Les incubations sont réalisées dans des bocaux en verre blanc, dans l’obscurité, à une température régulée de 20°C et le taux d'humidité est fixé à 85% de la capacité de rétention d'eau du sol (WHC : water-holding capacity). Un pilulier contenant 2.8 mL d'eau permet de maintenir l’humidité constante dans chaque bocal.

I.1. Détermination de la capacité de rétention d'eau (WHC)

Il s'agit de saturer le sol en eau puis de le sécher de façon à déterminer la quantité d'eau retenue.

Le sol tamisé à 2 mm est déposé sur un filtre Büchner qui est placé dans un dessiccateur rempli d'eau. Le dessiccateur est fermé et tiré sous vide pour que l'eau monte, par capillarité, saturer le sol. Le filtre est alors placé sur une fiole à vide et le sol est séché de

façon à atteindre le taux de rétention maximum. Une partie du sol ainsi séchée sous vide est placée à l'étuve à 105℃ pendant 24 heures pour connaître la quantité d'eau retenue. L'opération est répétée cinq fois. Le taux d'humidité naturel du sol est déterminé pour connaître la quantité d'eau à apporter au sol pour atteindre 85% de la capacité de rétention.

La capacité de rétention obtenue pour ce sol est de 21.5% avec un taux d'humidité de 12.6%.

I.2. Protocole de réalisation des incubations

Les incubations sont réalisées à 20℃, sur 50 g de sol sec amené à 85% de sa WHC. La quantité de compost ajoutée est calculée en considérant un apport équivalent à 54 T/ha soit 0.7 g de compost sec pour 50 g de sol sec.

Nous avons sélectionné les trois composts de maturité différentes (13, 35 et 82 jours de compostage) ce qui correspond respectivement à un apport de 16, 14 et 12 T de C_{org} par ha.

Des témoins sans ajout de compost sont réalisés en parallèle. Quatre répétitions sont effectuées (figure 2.7).

Le CO_2 formé est piégé dans 10 mL de NaOH 1 M. Les pots de soude sont renouvelés après 1, 2, 4, 8, 10, 14, 18, 21, 28, 35, 42, 56, 70, 84, 98, 112, 126 et 140 jours. Les pots de soude sont dosés par une solution d'acide chlorhydrique (1 M) à l'aide d'un titrateur automatique.

Trois pots supplémentaires sont préparés par échantillon de façon à suivre la minéralisation de l'azote. L'azote est dosé à t=0 puis après 35, 70 et 106 jours. L'azote est extrait des échantillons avec une solution de chlorure de potassium (2 M). Les ions ammonium et les nitrates sont dosés respectivement par distillation Kjeldhal et par spectroscopie UV-Visible.

Figure 2.7. Incubations en conditions contrôlées

II. Épandage de compost au champ

Dans le but de connaître l'impact du compost sur la structure des sols en conditions agronomiques, nous avons épandu le 08 novembre 2004 du compost sur une parcelle cultivée, d'une superficie de 0.5 ha, située sur le site des Verrines de l'INRA de Lusignan (86). Cet épandage a été réalisé sur deux bandes de 10 m de large et 100 m de long. Chaque bande épandue est séparée par une bande de sol non amendé (figure 2.8). Le champ a été labouré perpendiculairement à l'épandage de manière à éviter les transferts latéraux de compost. Une rotation blé-orge-colza est assurée.

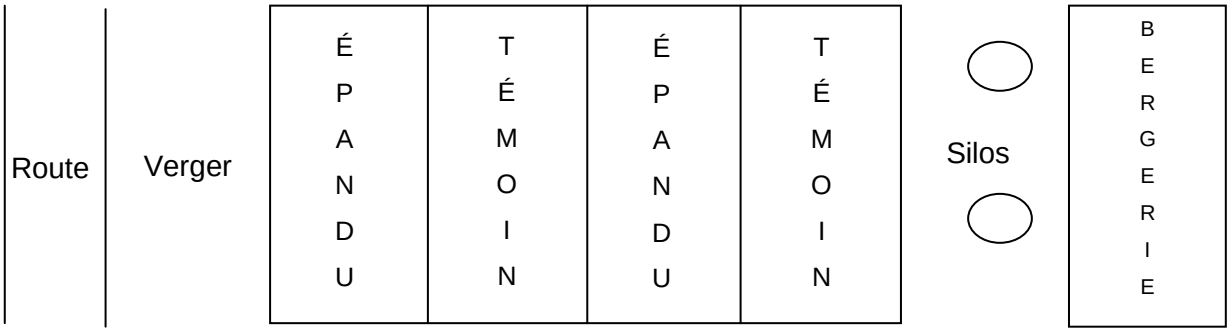


Figure 2.8. Disposition de l'épandage sur le sol de l'INRA de Lusignan

Les bandes noires correspondent aux zones épandues (figure 2.9).

Figure 2.9. Épandage de compost à l'INRA de Lusignan

Le compost épandu provient de la plate-forme de la Villedieu du Clain et il s'agit du lot L3-04 correspondant aux andains B1 et B2. C'est un compost antérieur à celui que nous avons étudié (tableau 2.1).

Le compost a été épandu selon les normes agricoles soit 25 T/ha ce qui équivaut à un apport de 5 T/ha de C_{org}.

Tableau 2.1. Récapitulatif du processus de production de compost

Lignes de Broyat	Andains	Lot
LB-09, 10, 11, 12	B1 et B2	L3-04
LB-13, 14, 15, 16	B3 et B4	L4-05
LB-17, 18, 19, 20	B5 et B6	L5-04

Le compost épandu a été criblé à 20 mm après 305 jours de compostage soit environ 11 mois, les résultats de l'analyse effectuée par la plate-forme en vue de sa commercialisation sont présentés dans l'annexe 2. La caractérisation de la MO a été effectuée au laboratoire. Huit mètres cube ont été épandus sur les deux bandes (0.2 ha), le protocole détaillé est présenté dans l'annexe 3. Ce compost a été prélevé de façon à être analysé.

Les premiers prélèvements ont été effectués quatre jours après l'épandage et le traitement du champ sur deux horizons : 0-20 cm et 20-30 cm. Ils ont été renouvelés après 7, 12 et 18 mois sur l'horizon superficiel (0-20 cm).

Chaque échantillon est lyophilisé, broyé et tamisé à 2mm puis conservé au congélateur avant d'être analysé.

Chaque parcelle est divisée en deux sous parcelles qui serviront de répétitions ainsi chaque traitement sera répété quatre fois (figure 2.10).

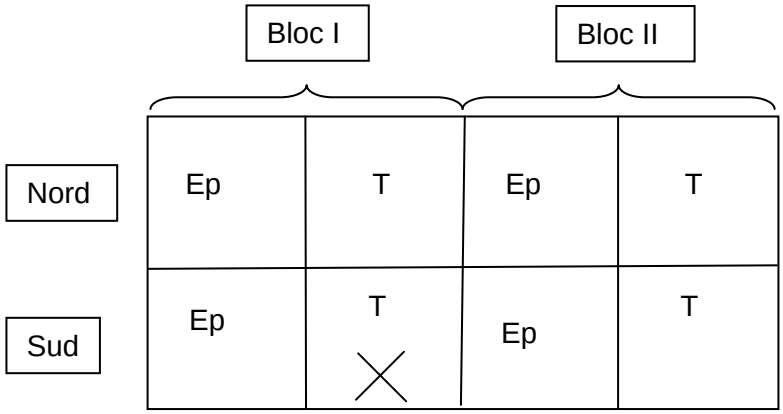


Figure 2.10. Dispositif d'échantillonnage de l'essai au champ de Lusignan

Les prélèvements sont effectués à raison de cinq prélèvements répartis de manière aléatoire sur chaque sous-parcelle (carotte à la tarière). Les analyses globales (analyse élémentaire, IR, taux de MO, …) seront effectuées sur les quatre répétitions tandis que le fractionnement IHSS sera effectué sur le mélange des quatre répétitions.

Chapitre III :

Présentation des échantillons

I. La plate-forme de la Villedieu du Clain

Le compost étudié provient de la plate-forme de compostage de la Villedieu du Clain (Vienne) qui est un site pilote créé en 1998, gérée par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et par la Communauté de communes de la Villedieu du Clain. Il représente le premier site rural de compostage de la région Poitou-Charentes.

Cette plate-forme possède 6000 m² de surface étanche pour le stockage des matières premières (végétaux, restes de repas (bio-déchets) issus de la collecte sélective sur le canton), le broyage, le compostage, le criblage et le stockage du produit fini (figure 2.11).

Le compostage s'effectue sous forme d'andains constitués de déchets végétaux (2200 tonnes/an) et de bio-déchets (600 tonnes/an). La production annuelle est d'environ 1000 tonnes de compost. Son évolution est suivie sur site par la mesure de la température et du pH. Le test d'auto-échauffement DEWAR permet une estimation de la maturité.

Figure 2.11. Photos de la plate forme de compostage de la Villedieu du Clain

Le suivi du compost est effectué au laboratoire dans un premier temps par des analyses globales : analyse élémentaire, analyses thermiques (ATD-ATG), pyrolyse et spectroscopies (IRFT, RMN du solide). Les différents compartiments de la matière organique sont ensuite fractionnés afin de poursuivre les investigations au niveau moléculaire.

II. Échantillons étudiés

Dans le cadre de cette étude, nous avons caractérisé la matière organique tout au long du processus de production d'un compost, commercialisé sous le nom de L5-04. Ce compost est constitué par la réunion de deux andains B5 et B6. Chaque andain est lui-même constitué à partir de deux lignes de broyat LB-17 et LB-18 pour l'andain B5 et LB-19 et LB-20 pour l'andain B6 (figure 2.12). Le suivi de la température des andains effectué sur la plate forme est présenté dans l'annexe 3.

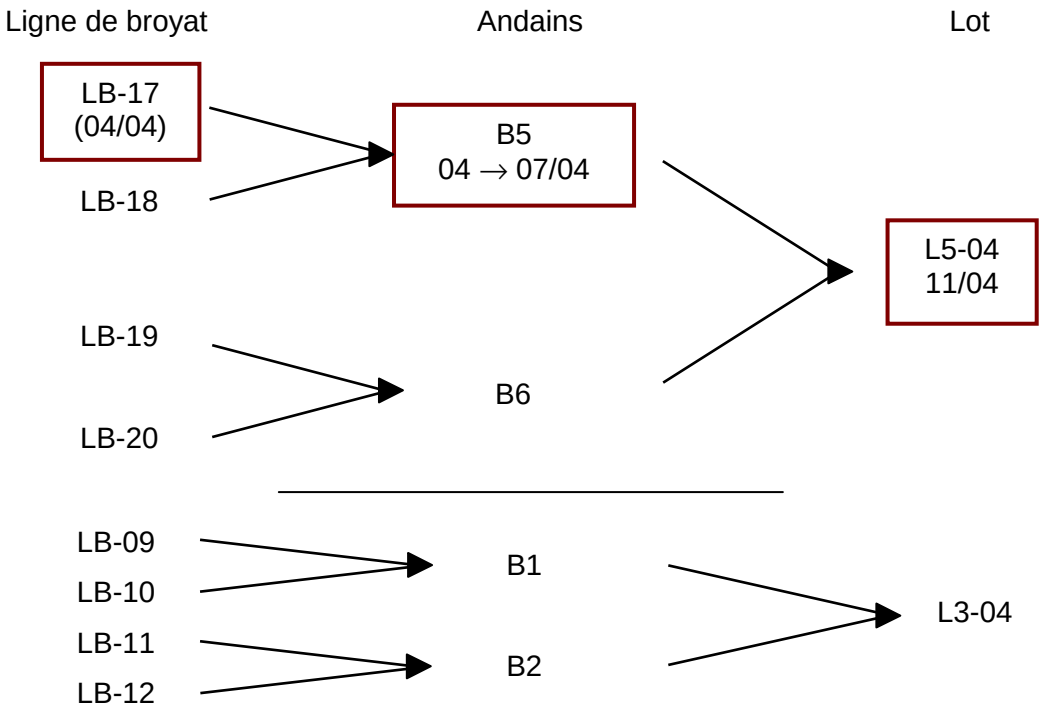


Figure 2.12. Processus d'élaboration du compost

L'étude a concerné l'andain B5, nous avons donc prélevé un échantillon de la ligne de broyat LB-17 (entrants) puis des échantillons de l'andain B5 après 13, 35, 61 et 82 jours de compostage. Un échantillon du compost final L5-04 a été prélevé après criblage à 20 mm, soit 195 jours après la création de l'andain B5.

III. Caractérisation physico-chimique

Les tendances ont été déterminées avec LB-17, B5-13, B5-35, B5-61, B5-82 et L5-04-195 et validées avec le compost L3-04-320 utilisé pour l'essai au champ (cf partie 2).

III.1. Analyse élémentaire

Les taux de carbone organique, d'azote total et de matière organique ont été déterminés sur le compost séché à 105°C. Ils sont e xprimés en g par kg (tableau 2.2).

Tableau 2.2. Analyse élémentaire des composts séchés à 105°C, ex primé en g/kg

	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195	L3-04-320
pH	7.6	8	8.4	8.4	8.6	8.7	8
MO	552	502	465	365	384	308	352
Corg	319	290	269	211	222	178	204
Ntot	13.9	17	15.6	17.3	17.3	16.9	16.7
C/N	23.5	17.1	17.2	12.2	12.8	10.5	12.2

Le taux de carbone organique diminue avec la durée du compostage pour se stabiliser après 80 jours traduisant la minéralisation du compost. Le taux d'azote total est quant à lui à peu prés constant au cours du compostage. Ceci implique une forte diminution du rapport C/N. La stabilisation du rapport C/N après 82 jours de compostage indique que le compost est mature. La valeur de 12.2 obtenue pour le compost L3-04 confirme que le compost est mature après 82 jours.

Le pH est considéré comme un critère de maturité pour le compost. Il augmente puis se stabilise après 82 jours de compostage (figure 2.13).

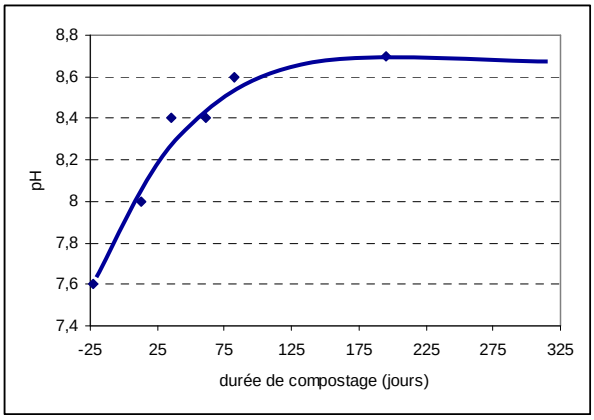


Figure 2.13. Évolution du pH au cours du compostage

Tous les paramètres physico-chimiques d'évaluation de la maturité d'un compost évoluent dans le même sens et atteignent des paliers de stabilisation après 82 jours de compostage. Nous pouvons donc dire que notre compost de déchets verts et de bio-déchets peut être considéré comme mature après deux mois et demi de compostage.

III.2. Test d'auto-échauffement

Le test est effectué sur les composts B5-13, B5-61, B5-82 et L5-04-195 (figure 2.14). La température maximale atteinte permet d'apprécier le degré de maturité du compost. Ainsi, un maximum à 46°C pour B5-13 indique que le compost est frais. Il correspond à la classe III sur une échelle de stabilité allant jusqu'à V. Le maximum pour les composts B5-61, B5-82 et L5-04-195 se situe à 26°C. Cela est caractéristique d'un compost mature, âgé et très stable correspondant à la classe V.

La température de 21°C obtenu pour le compost L3-0 4 est caractéristique d'un compost très stable correspondant à la classe V.

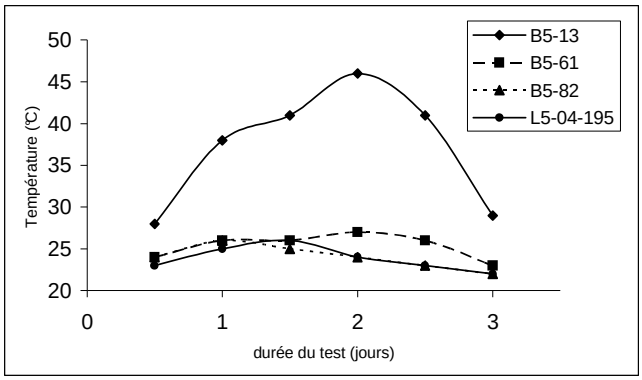


Figure 2.14. Courbes de température du test d'auto-échauffement

III.3. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouge ont été réalisés à différents temps de compostage (figure 2.15) afin d'observer l'évolution des principales fonctions organiques présentes. L'attribution de ces bandes est rendue difficile par la présence dans des zones similaires de bandes relatives aux minéraux. Les spectres sont normalisés par rapport à la bande des hydroxyles (3000-3600 cm^{-1}).

La présence de carbonates est mise en évidence par les bandes de vibration à 875 et 2520 cm^{-1}. Ces bandes sont mieux définies avec l'avancement du compostage et leur intensité augmente avec la maturité. On notera aussi la présence de bandes caractéristiques du quartz (800-770 cm^{-1}), de la kaolinite et de la smectite (3700-3620 cm^{-1} Al-Al-OH).

Les bandes de vibration relatives aux fonctions organiques sont les mêmes dans tous les spectres. Elles correspondent aux fonctions alcools (élongation liaisons O-H 3000 et 3600 cm^{-1}), aux structures aromatiques (1600 cm^{-1} et entre 600 et 900 cm^{-1}) et aliphatiques (2950 et 2820 cm^{-1}). Les bandes entre 1000 et 1250 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-O des fonctions éthers, alcools et des polysaccharides. Les intensités relatives des bandes associées aux structures aromatiques et aux liaisons C-O augmentent (flèches trait plein) lorsque le compost devient plus mature, ce qui indique que la matière organique du compost devient plus complexe. A l'inverse l'intensité relative de la bande d'allongement des C-H des aliphatiques diminue (flèche tiret).

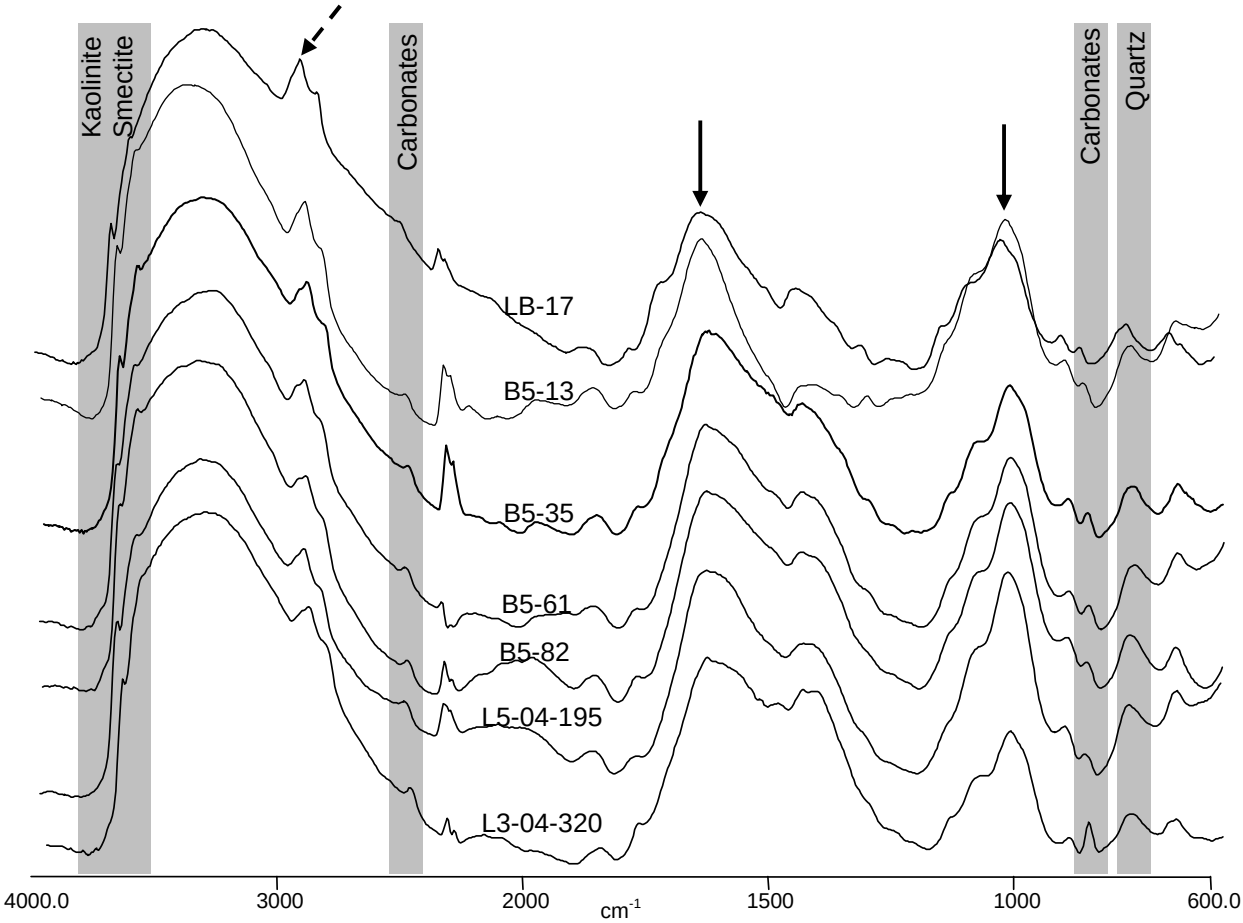


Figure 2.15. Spectres infrarouge des composts

III.4. Fractionnement biochimique de la matière organique

Les composts ont été fractionnés suivant les méthodes Van Soest et Weende. Les résultats sont exprimés en fonction des taux de matière organique de chaque fraction (tableau 2.3, figure 2.16).

Tableau 2.3. Proportion des fractions obtenues lors des fractionnements Van Soest et Weende des composts au cours du compostage (SOLU : fraction soluble, HEMI : hémicellulose, CELL : cellulose, LIGN : lignine, CEW : cellulose brute). Valeur de l'ISB et du Tr^{CBM} au cours du compostage. Les résultats sont exprimés en fonction du taux de MO de chacune des fractions.

Compost	Van Soest				Weende	ISB	Tr^{CBM}
	SOLU	HEMI	CELL	LIGN	CEW		
LB-17	13.4	18.7	38.4	29.5	50.1	0.54	40
B5-13	19.6	3.6	41.3	35.6	54.3	0.73	42.4
B5-35	11.3	15.2	35	38.5	30.1	1.18	31.7
B5-61	34	-2.2	33.4	34.9	45	0.78	35.3
B5-82	28	14.1	23.3	34.6	44	0.53	25.5
L5-04-195	54.6	4.1	14.7	26.5	32.1	0.43	20.8
L3-04-320	48.7	3.2	18.3	29.9	32	0.60	28.5

La fraction soluble, stable en début de compostage, augmente en fin de processus. La fraction soluble obtenue par hydrolyse à l'eau puis au détergent neutre solubilise les sucres simples, les acides organiques, les lipides et certaines protéines (Djakovitch, 1988).

La dégradation de composés plus complexes peut conduire à des composés organiques intermédiaires qui contribuent au maintient, voire l'augmentation, dans notre cas, de la fraction soluble.

Les résultats obtenus pour le compost L3-04 situent son état de maturité entre le compost B5-82 et le compost L5-04 ce qui confirme les résultats obtenus par analyse élémentaire.

La teneur en lignine est relativement stable tout au long du compostage tandis que celles en hémicellulose et cellulose diminue avec l'avancement du compostage. L'évolution de la fraction d'hémicellulose est difficilement interprétable. En effet, la détermination de cette fraction provient de la différence des résidus des attaques NDF et ADF ce qui entraîne un cumul des imprécisions. Les teneurs en cellulose et hémicellulose ont une évolution classique au cours du compostage alors que la teneur en lignine devrait augmenter prouvant ainsi la complexation de la matière organique.

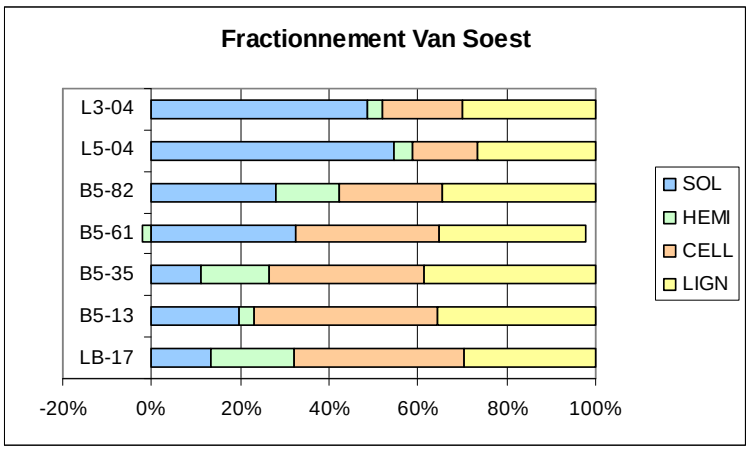


Figure 2.16. Evolution de la composition biochimique de la matière organique des composts

La cellulose brute obtenue par le fractionnement de Weende diminue avec l'avancement du compostage.

L'indice de stabilité biologique (ISB) correspond à un taux de MO stable exprimé par rapport à la matière organique totale, il est calculé à partir des résultats du fractionnement de Van Soest et de Weende. La valeur de l'ISB doit augmenter au cours du compostage et elle est comprise entre 0 et 1. Dans le cas de notre compost, la valeur de l'ISB est constante et pour le compost B5-35 la valeur est supérieure à 1. La valeur de l'ISB pour le compost L3-04 est largement supérieure à celle obtenue pour le compost L5-04. Cette valeur est plus en accord avec la bibliographie pour un compost de déchets verts et bio-déchets.

Le calcul du Tr^{CBM} permet de déterminer la proportion de MO restant dans le sol à long terme (Robin, 1997). Ainsi une valeur de 20.8 pour le compost après 195 jours de compostage signifie que 20.8% du compost sec reste sous forme d'humus dans le sol après décomposition. Cette valeur est en accord avec la gamme de valeur proposé par Robin (1997) pour des composts.

III.5. Fractionnement chimique de la matière organique

Le protocole IHSS de fractionnement de la matière organique des sols a été adapté pour séparer les différentes formes de matière organique des composts. Les résultats sont exprimés en fonction du taux de carbone organique de chaque fraction (tableau 2.4). Il s'agit de la répartition relative de chacune des quatre fractions.

Tableau 2.4. Proportions relatives des quatre formes de matière organique des composts étudiés exprimées en fonction du taux de C_{org}

	lipides	AF vrais	AH vrais	HU vraie	AH/AF
LB-17	23	7.7	11	58.3	1.44
B5-13	21.5	7.8	13.4	57.4	1.72
B5-35	27.5	5.8	15.6	51.1	2.67
B5-61	11.2	8.3	23.1	57.3	2.78
B5-82	19.4	7.3	26.6	46.6	3.62
L5-04-195	13.5	8.3	33	45.2	3.96

La quantité de lipides et d'humine vraie diminuent avec le compostage alors que celle en "acides fulviques" est stable et celle en "acides humiques" augmente. Nous pouvons donc dire que l'augmentation relative de la quantité "d'acides humiques" traduit la biodégradabilité des lipides et des "acides fulviques". En effet, certains auteurs pensent que le processus d'humification va dans le sens :

lipides → "acides fulviques" → "acides humiques" → "humine"

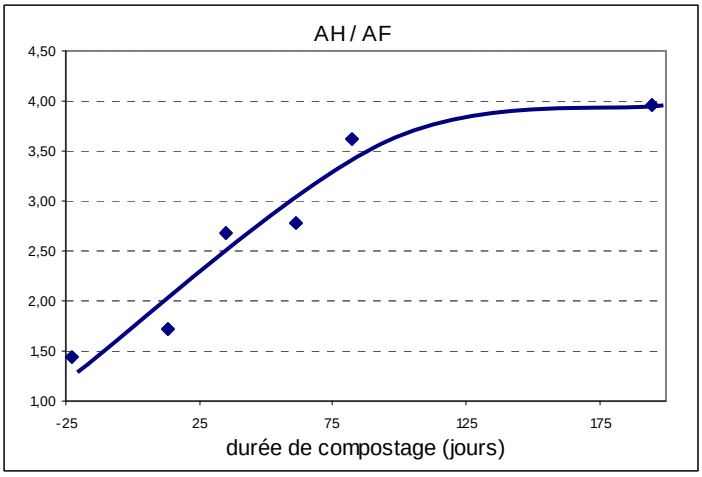


Figure 2.17. Évolution du rapport des "acides humiques" sur les "acides fulviques" au cours du compostage

Le rapport des "acides humiques" sur les "acides fulviques" constitue un critère permettant d'évaluer la maturité d'un compost. Dans notre cas, ce rapport augmente en début de compostage puis se stabilise après 82 jours de compostage (figure 2.17). Cette évolution est en accord avec l'évolution des autres paramètres de maturité (pH, taux de MO, rapport C/N). Notre compost peut donc être considéré comme mature après deux mois et demi de compostage.

La figure 2.18 représente les proportions absolues des quatre formes de MO des composts. Nous observons une diminution de la quantité de lipides avec la maturité. La quantité "d'acides fulviques" est stable alors que les "acides humiques" augmentent et "l'humine" diminue. L'augmentation de la quantité "d'acides humiques" traduit la biodégradabilité des lipides et des "acides fulviques". Dès 60 jours de compostage, les répartitions des quatre fractions évoluent de manière moins importante ce qui correspond à la période où le compost est considéré comme mature.

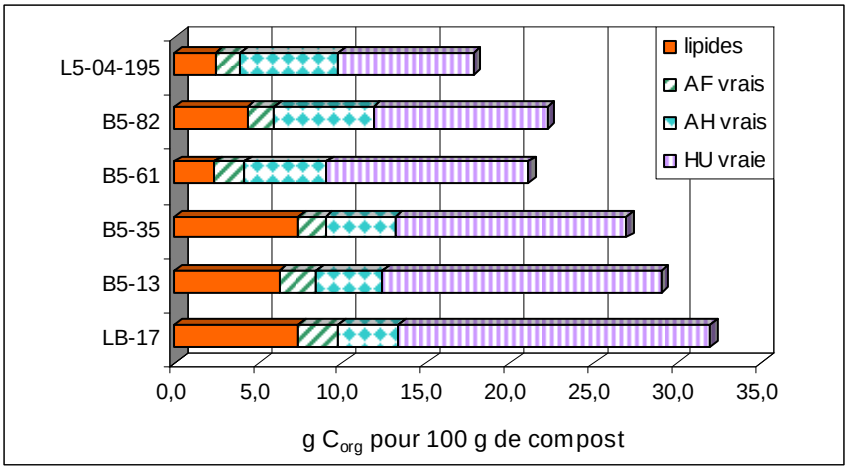


Figure 2.18. Répartitions des quatre formes de matière organique au cours du compostage

IV. Conclusion

La mesure du pH et le test d'auto-échauffement ont été effectués afin d'évaluer la maturité du compost. Ces deux paramètres évoluent de manière attendue : augmentation puis stabilisation du pH et diminution de la température lors du test d'auto-échauffement. Ces évolutions nous indiquent que le compost étudié est mature après 82 jours de compostage.

Les analyses élémentaires confirment que le compost est mature après 82 jours. En effet, le taux de carbone organique diminue puis se stabilise après 80 jours traduisant la minéralisation du compost. Le taux d'azote total est quant à lui constant au cours du compostage. Ceci implique une forte diminution du rapport C/N. La stabilisation du rapport C/N après 80 jours indique que le compost est mature.

L'analyse IR met en évidence la complexation de la matière organique. En effet les bandes relatives aux groupements aromatiques augmentent relativement tandis que celles associées aux aliphatiques diminuent. Les bandes relatives aux minéraux (kaolinite, smectite, quartz, dolomite et carbonates) sont aussi observées. Ainsi l'intensité des bandes associées aux carbonates augmente avec la maturité ce qui est directement lié à la diminution de la quantité relative de MO.

La MO des composts a été fractionné suivant les protocoles de Van Soest et Weende qui permettent de déterminer de l'indice de stabilité biologique (ISB). La fraction soluble, stable dans un premier temps, augmente ensuite avec la maturité du compost. La dégradation de composés complexes peut en effet conduire à des composés organiques intermédiaires contribuant au maintient voire à l'augmentation de la fraction soluble. La teneur en lignine, fraction non biodégradable, est stable tandis que la biodégradation de la cellulose et l'hémicellulose sont visibles au cours du compostage.

L'ISB, qui traduit la teneur en MO stable par rapport à la MOT, devrait augmenter. Dans notre cas, sa valeur est stable au cours du compostage. Le calcul du Tr^{CBM} permet de déterminer la proportion de MO non biodégradée dans le sol à long terme. Le résultat indique que 20.8 % de la MO du compost L5-04-195 restera dans le sol sous forme d'humus après décomposition du carbone biodégradable.

Le protocole IHSS de fractionnement de la MO des sols a été adapté aux composts. Les quantités de lipides et "d'humine" diminuent au cours du compostage alors que celle en "acides fulviques" est stable et celle en "acides humiques" augmente avec la maturité. L'évolution des quantités respectives des quatre familles met en évidence la biodégradabilité des lipides et des "acides fulviques". Ainsi, l'augmentation de la quantité "d'acides humiques" s'explique par la transformation des fractions les plus dégradables. Après 60 jours, les quantités des différentes fractions n'évoluant plus, la MO du compost peut être considérée comme stable.

D'autre part, le rapport "acides humiques" sur "acides fulviques", utilisé comme critère de maturité, augmente jusqu'à 80 jours de compostage puis se stabilise confirmant la maturité du compost.

La caractérisation globale d'un compost au cours de sa production a montré que celui-ci pouvait être considéré comme mature après 80 jours de compostage. Les différents critères et leur tendance sont récapitulés dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5. Évolution des critères physico-chimiques d'évaluation de la maturité du compost

Critère de maturité	Tendance	Valeur seuil	Temps de stabilisation
MO	Diminution	350 g/kg	80 jours
C_{org}	Diminution	200 g/kg	80 jours
Rapport C/N	Diminution	11	80 jours
pH	Augmentation	8.6	80 jours
AH / AF	Augmentation	4	80 jours

Durant la première partie de ce travail, nous nous attacherons à rechercher les corrélations entre les critères de maturité physico-chimiques et la structure moléculaire de notre compost. Les résultats de la caractérisation moléculaire du compost au cours de sa production seront présentés et discutés dans la première partie des résultats.

Dans la seconde partie, nous présenterons le suivi d'un apport de composts de maturités différentes sur un sol, en conditions contrôlées. Puis nous nous intéresserons au suivi de l'apport d'un compost mature sur un sol dans des conditions agronomiques et de culture classiques.

Partie 1 :

CARACTERISATION DES COMPOSES MOLECULAIRES DE COMPOST AU COURS DE SA PRODUCTION

Chapitre I : Caractérisation du compost ***65***

I. Analyses thermiques 65
I. 1. Combustion 65
I. 2. Pyrolyse 67
II. Thermodésorption 70
III. Thermochimiolyse 72
III. 1. Acides gras(esters méthyliques) 74
III. 2. Diacides (diesters méthyliques) 75
IV. Conclusion – Résumé 76

Chapitre II : Étude des lipides ***78***

I. Fractionnement 78
II. Distribution des lipides simples 79
II. 1. Quantités isolées 79
II. 2. Les hydrocarbures 80
II. 3. Les composés terpéniques 81
II. 3. 1. Les composés sesquiterpéniques 81
II. 3. 2. Les composés diterpéniques 81
II. 3. 3. Les composés triterpéniques 88
II. 4. Les acides 98
III. Conclusion 100

Chapitre III : Étude des* "*substances humiques*"** ***102

I. Caractérisation globale 102
I. 1. Analyse élémentaire 102
I. 2. Spectroscopie Infrarouge 103
I. 3. Analyses thermiques 104
II. Thermochimiolyse analytique 106
III Conclusion 108

Chapitre IV : Minéralisation en conditions contrôlées ***110***

I. Minéralisation du carbone 110
II. Minéralisation de l'azote 111
III. Conclusion 112

Chapitre V : Synthèse des résultats obtenus – Conclusions ***113***

Chapitre I :

Caractérisation du compost

La caractérisation physico-chimique montre que le compost peut être considéré comme arrivé à maturité après 80 jours de compostage. Nous avons dans un premier temps caractérisé la MO des composts par analyses thermiques puis nous nous sommes intéressés à l'évolution structurale de ses composés moléculaires. Pour cela les composés organiques volatils (COVs) ont été analysés par thermodésorption puis les composés plus complexes ont été caractérisés par thermochimiolyse.

I. Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées sous atmosphère oxydante (air) et inerte (argon). Elles correspondent respectivement à une combustion et une pyrolyse.

I.1. Combustion

Les ATD des composts réalisées sous air (figure I.1) montrent entre 25 et 150°C un phénomène endothermique assimilé à la déshydratation du compost. Entre 200 et 550°C, la décomposition de la matière organique est observée en deux étapes. Le premier phénomène exothermique entre 200 et 375°C est généralement associé à la décomposition des carbohydrates (Otero *et al.*, 2002). Le deuxième phénomène entre 400 et 550°C est généralement associé à la dégradation de composés aromatiques plus complexes tel la lignine. La pyrolyse successive en présence de TMAH des composts, réalisée aux températures des deux phénomènes exothermiques, confirme que lors du premier phénomène ce sont les composés aliphatiques qui s'oxydent. Le phénomène endothermique entre 650 et 750°C est dû aux carbonates. La perte de masse associée à ce phénomène confirme l'augmentation des carbonates liée à la perte de MO observée par IR (tableau I.1).

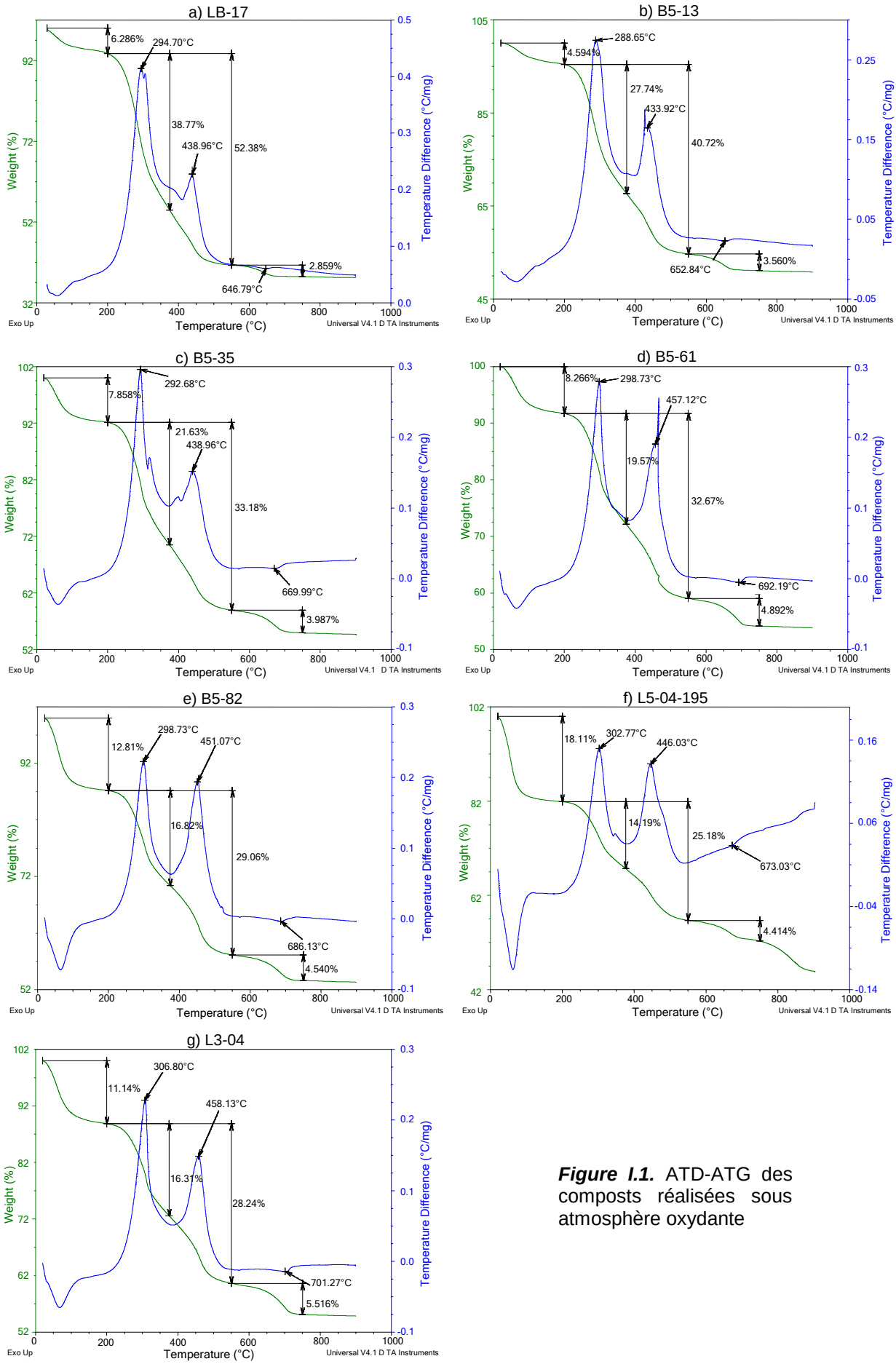


Figure I.1. ATD-ATG des composts réalisées sous atmosphère oxydante

Tableau I.1. Pertes de masse (pourcentage du poids total de l'échantillon) associées aux pics observés par ATD réalisées sous air, domaine de température (°C) correspondant.

Compost	Taux de MO 200 – 550°C	1er phénomène 200 – 375°C	2ème phénomène 400 – 550°C	R_{ATD}	Taux de carbonates 650 – 750°C
LB-17	52.4	38.8	13.6	0.35	2.9
B5-13	40.7	27.7	13.0	0.47	3.6
B5-35	33.2	21.6	11.6	0.54	4.0
B5-61	32.7	19.6	13.2	0.67	4.9
B5-82	29.1	16.8	12.3	0.73	4.5
L5-04-195	25.2	14.2	11.0	0.77	4.4
L3-04	28.2	16.3	11.9	0.73	5.5

L'intensité du premier phénomène exothermique diminue au cours du compostage alors que celle du second augmente légèrement (tableau I.1). Ceci est dû à la plus grande biodégradabilité des composés aliphatiques, notamment les carbohydrates par rapport aux composés ligneux. Pour quantifier cette évolution, nous avons défini un rapport R_{ATD} comme étant le rapport des pertes de masse associées au 2e phénomène exothermique sur celles associées au 1er (figure I.2). D'après l'évolution des critères de maturité physico-chimiques, tels que le pH, le taux de MO et de C_{org}, le compost peut être considéré comme mature après 80 jours de compostage. Le rapport R_{ATD} vaut 0.73 pour le compost L3-04, cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues lors du suivi du compost L5-04. Nous pouvons donc dire qu'une valeur du rapport R_{ATD} supérieure ou égale à 0.7 est caractéristique d'un compost mature de déchets verts et bio-déchets.

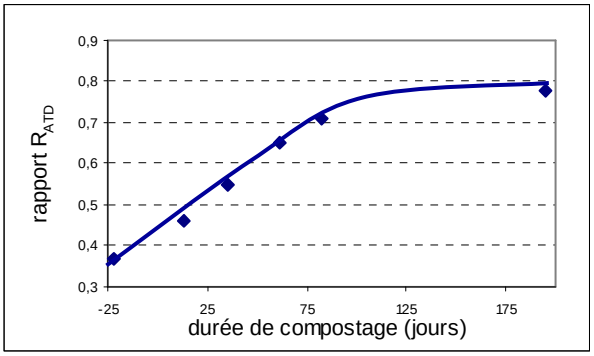


Figure I.2. Évolution du rapport R_{ATD} des pertes de masse associées au second phénomène exothermique sur celles associées au premier

I.2. Pyrolyse

Les ATD réalisées sous argon sont considérées comme des pyrolyses. En effet, les composés organiques sont désorbés sous l'action de la montée en température sans être oxydés par le gaz. Cette technique permet de mettre en évidence des changements d'état de composés organiques (fusion, polymérisation) et des modifications de forme cristalline de minéraux (vitrification) dans des gammes de température assez élevées.

Comme dans le cas des ATD sous air, les ATD sous argon révèlent entre 25 et 150°C un phénomène endothermique dû à la déshydratation du compost. Des différences apparaissent entre 200 et 800°C. L'attribution dans cette région de température est assez

complexe. En effet sous atmosphère oxydante, les phénomènes exothermiques sont caractéristiques de l'oxydation de la matière organique et de la formation de charbon. Sous atmosphère inerte, l'apparition de phénomène endothermique peut être lié à l'évaporation et la décomposition de la matière organique mais aussi à la déshydroxylation de minéraux (Yariv, 2004).

Tableau I.2. Pertes de masse (pourcentage du poids total de l'échantillon) associées aux pics observés par ATD réalisées sous argon, domaine de température (°C) correspondant.

Compost	200 – 325°C	325 – 500°C	600 – 750°C
LB-17	23.6	15.6	5.5
B5-13	15.1	14.2	6.3
B5-35	11.3	11	7.3
B5-61	11.7	12.4	6.3
B5-82	9.7	10.8	5.6
L5-04-195	6.6	9.5	5.6
L3-04	6.5	10.3	7.8

Contrairement à ce qui est observé dans le cas de la combustion, un seul phénomène exothermique est visible entre 200 et 325°C. Il correspond à la désorption de composés volatils et la perte de masse associée diminue avec la maturité (tableau I.2). La forte diminution observée en début de compostage est liée à la phase thermophile. En effet, les températures élevées (80°C) observées au cours de cette phase favorisent la désorption des composés les plus volatils. Un deuxième phénomène exothermique entre 750 et 800°C est observé uniquement dans le cas du compost LB-17. Cependant aucune perte de masse ne lui étant associée, ce phénomène est attribué à un changement de forme cristalline.

Trois phénomènes endothermiques sont observés entre 325 et 750°C, seuls deux sont associés à des pertes de masse (tableau I.2). Le premier phénomène entre 325 et 550°C peut être attribué à la polymérisation de la matière organique mais aussi à la déshydroxylation de minéraux (kaolinite), il n'est pas observé en conditions oxydantes. Les pertes de masse associées à ce phénomène indiquent qu'il s'agit d'une condensation. Elles diminuent avec la maturité du compost. Le second phénomène endothermique se situe entre 550 et 600°C, il est attribué à des modifications de structures cristallines de minéraux (kaolinite, smectite) mais aucune perte de masse n'est associée à ce phénomène.

Le dernier phénomène endothermique est observé entre 600 et 750°C. Il est caractéristique des carbonates, les pertes de masse associées n'évoluent pas avec la maturité du compost. Cette évolution est différente de celle observée sous atmosphère oxydante. En effet, les pertes de masse associées aux carbonates déterminées sous air augmentent et se stabilisent avec la maturité du compost. Nous pouvons donc penser que sous atmosphère oxydante, il existe une interaction entre la matière organique et les carbonates. Ainsi les pertes de masse associées au phénomène endothermique

caractéristique des carbonates sont probablement sous-évaluées et celles associées aux pics exothermiques sont surestimées.

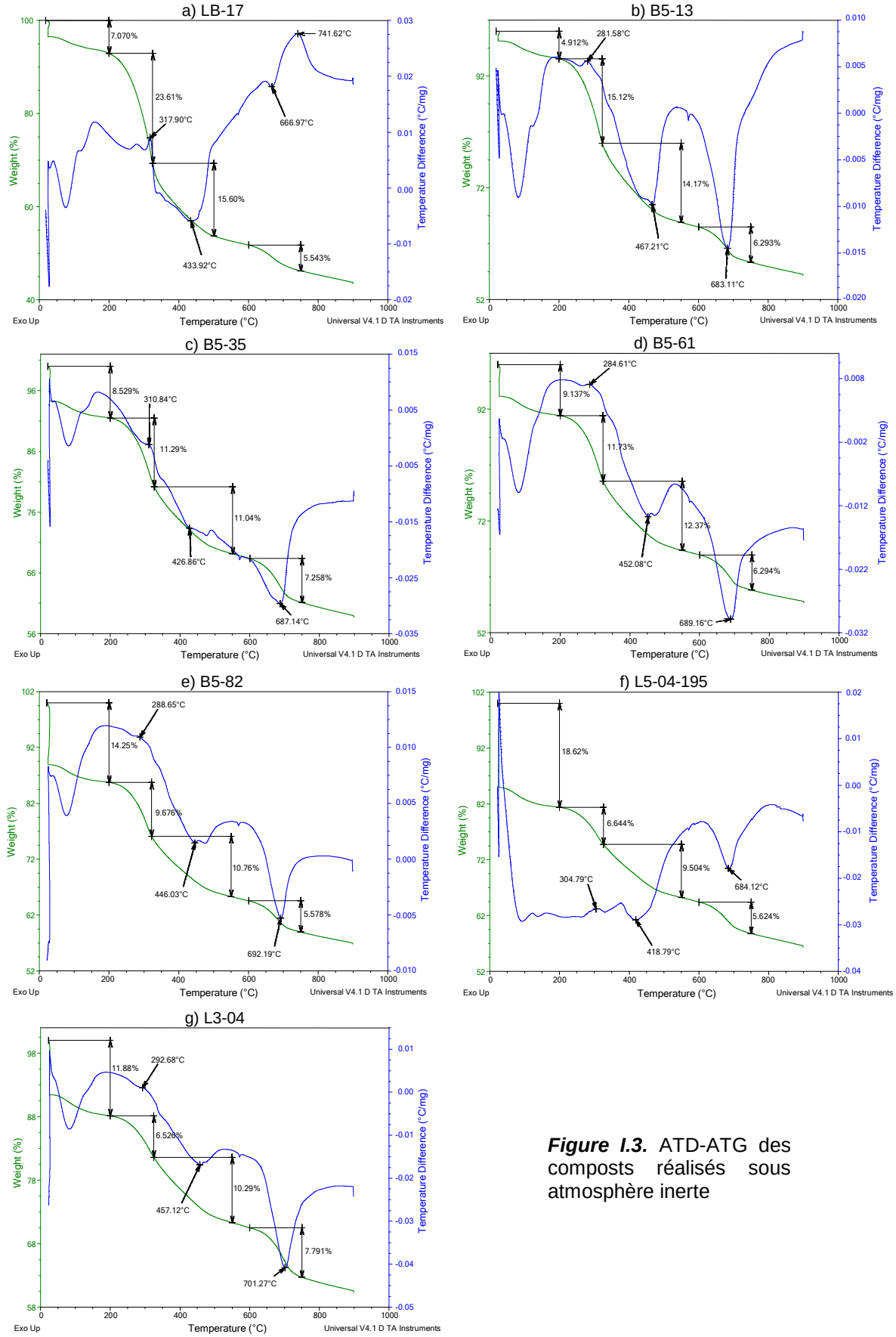


Figure I.3. ATD-ATG des composts réalisés sous atmosphère inerte

II. Thermodésorption

Les composés organiques volatils (COVs) présents dans le compost, susceptibles d'être libérés lors du compostage et plus particulièrement au cours de la phase thermophile ont été analysés par thermodésorption couplée à la GC/MS (figure I.4). Aucun COV n'a été détecté dans les composts B5-82 et L5-04-195. Ces composts ont été prélevés lors de l'étape de maturation ce qui explique l'absence de COVs. Les COVs observés sont principalement des terpènes (tableau I.3), des acides légers (C_4, C_5 et C_6), deux aldéhydes (C_{12} et C_{15}) et la pentadécanone.

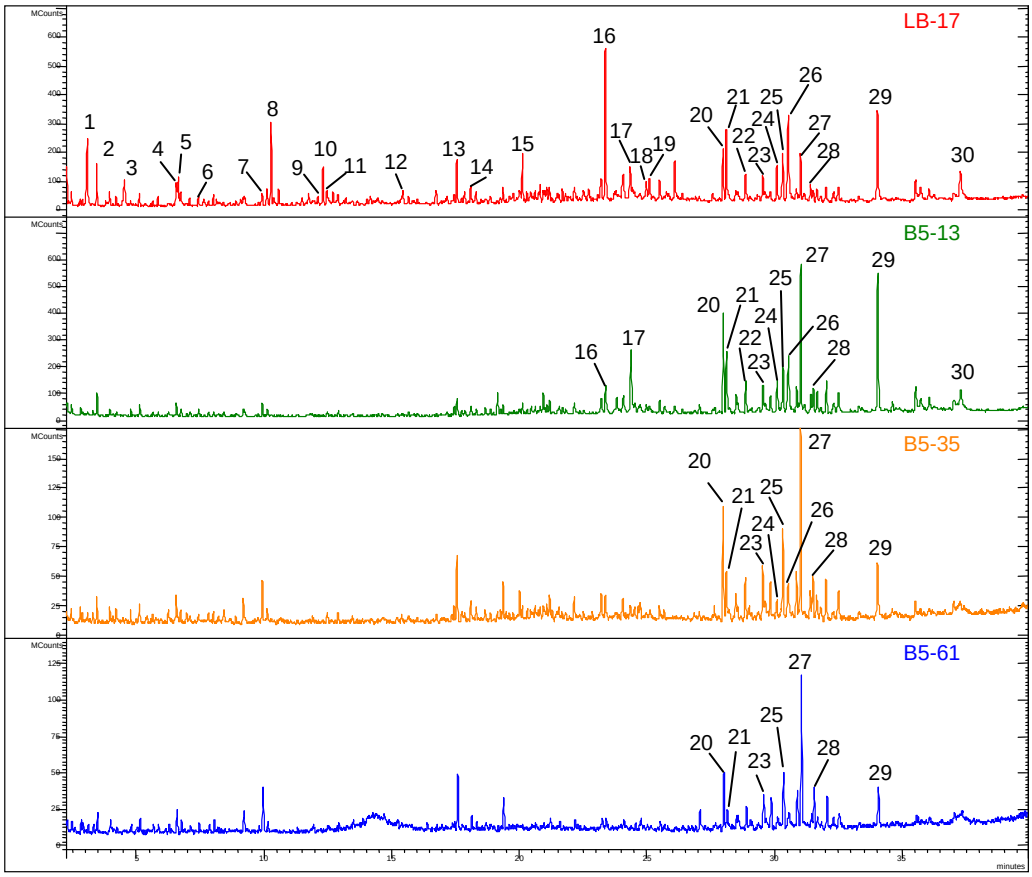


Figure I.4. Courants ioniques totaux des composts, obtenus par thermodésortpion

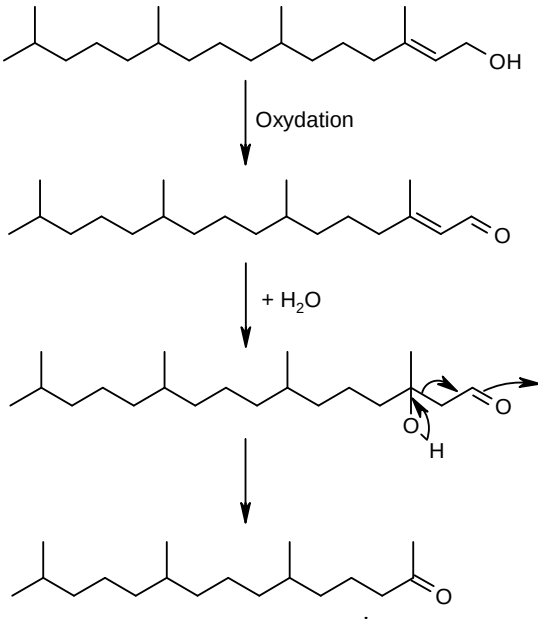
Les terpènes sont classés en fonction du nombre d'unités isoprène qu'ils contiennent. Nous avons ainsi identifié des monoterpènes (n=2), des sesquiterpènes (n=3) et des diterpènes (n=4). Les monoterpènes sont uniquement observés dans le compost LB-17. En effet, il s'agit de composés légers facilement volatilisables et biodégradables. Les sesquiterpènes sont observés dans les composts LB-17 et B5-13 et les diterpènes sont observés jusqu'à 61 jours de compostage.

Tableau I.3. Composés organiques volatiles (VOCs) identifiés lors de l'analyse des composts par thermodésorption.

No.	Nom	Origine	No.	Nom	Origine
1	Acide butanoique		16	Cédrol	Gymnosperme
2	2-méthylcyclopentanol		17	α-cadinol	Gymnosperme
3	Acide pentanoique		18	Pentadécanone	
4	Benzaldéhyde		19	Pentadécanal	
5	Acide hexanoique		20	Phytol	Chlorophylle
6	2-pentylfurane	Carbohydrates	21	6,10,14-triméthylpentadécan-2-one	Dégradation
7	Acide benzoique		22		
8	Thujone	Gymnosperme	23	Abiéta-5(6),15-diène	
9	Bornéol	Angiosperme	24	Biformène	Gymnosperme
10	Terpinéol	Gymnosperme	25	Kaurène	Angiosperme
11	2,3-époxycarane	Gymnosperme	26		
12	Thymol	Angiosperme	27	Cupressène	Gymnosperme
13	Acrylate de bornéyle	Angiosperme	28	Oxyde de manoyle	Gymnosperme
14	Dodécanal		29	Abiét-6-en-3-ol	Angiosperme
15	Curcumène	Gymnosperme	30	Ethyl ester kaurène	Angiosperme

Les terpènes sont caractéristiques de plantes d'origines différentes : les angiospermes et les gymnospermes. Les angiospermes sont un sous-embrachement des phanérogrames dont l'ovule est contenu dans un ovaire clos en opposition aux gymnospermes dont les graines nues paraissent dépourvues d'épisperme et se trouvent sur des écailles sans être enfermées dans un fruit (les conifères). Les deux familles de plantes sont représentées dans le compost sans que nous ayons constaté une prépondérance de l'une ou l'autre.

Le phytol provenant de la dégradation de la chlorophylle est un composé ubiquiste dans le milieu végétal. Il est identifié jusqu'à un stade avancé du compostage (61 jours). La cétone isoprénoïde en C_{18} est observée jusqu'au même stade mais en quantités nettement inférieures à celle du phytol. Une origine probable de cette cétone est la dégradation microbienne du phytol (Brooks et Maxwell, 1974).



Au cours du compostage, le rapport phytol/cétone augmente ce qui est à l'inverse des résultats attendus (figure I.5). Ceci pourrait être expliqué de deux manières :

- Soit la cétone est plus facilement biodégradable que l'alcool,
- Soit elle n'est pas uniquement issue de ce dernier.

Ces deux composés sont par ailleurs absents au-delà de 61 jours.

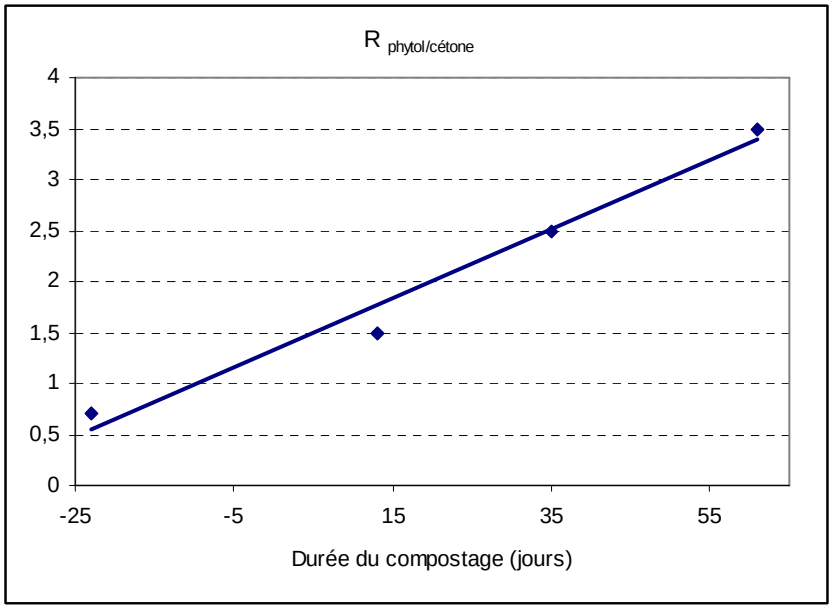


Figure I.5. Évolution du rapport phytol/cétone au cours du compostage

Les COVs ont donc une origine végétale (phytol, composés terpéniques) ou bactérienne (cétone isoprénoide).

III. Thermochimiolyse

La pyrolyse des composts en présence de TMAH permet d'obtenir une "empreinte moléculaire" de l'échantillon. Les pyrogrammes obtenus ne varient pas beaucoup au cours du compostage et sont présentés sur la figure I.6. Les produits de pyrolyse sont des composés ligneux, des terpénoïdes, des dérivés azotés et des sucres (motif furanosique) (annexe 6), des esters méthyliques d'acides gras allant du C_7 au C_{28}, des diesters méthyliques saturés en C_{16} et C_{18} et insaturé en C_{18} et des ω-méthoxyesters en C_{14} et C_{16}. Les composés azotés sont constitués du N-méthylindole, de dérivés de la pyrrolidine et de la pyrimidine.

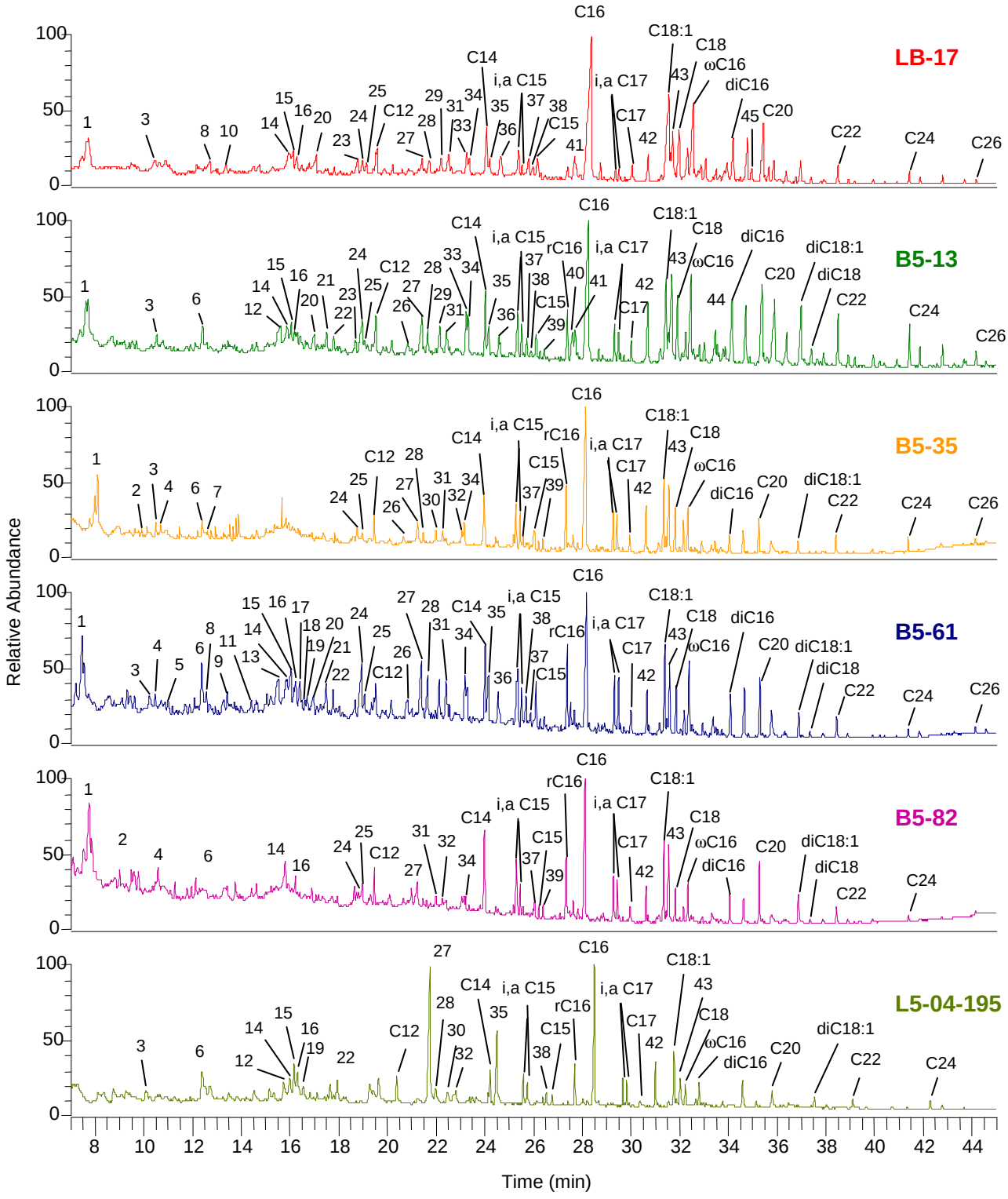


Figure I.6. Courants ioniques totaux des composts obtenus par thermochiomiolyses (TMAH). Légende : n composés présentés dans l'annexe 5, Cn esters méthyliques, diCn diesters méthyliques, ωCn ω-méthoxyester

III. 1. Acides gras (esters méthyliques)

Les acides gras sont libérés sous forme d'esters méthyliques (figure I.7). Les composés iso- et antéiso- (i, a) en C_{15} et C_{17} ainsi que les composés insaturés sont caractéristiques d'une origine bactérienne tandis que les acides longs C_{20} à C_{30} proviennent des végétaux supérieurs. Cette double origine n'est pas surprenante car le compost, majoritairement constitué de déchets verts, est colonisé par les bactéries durant la phase thermophile.

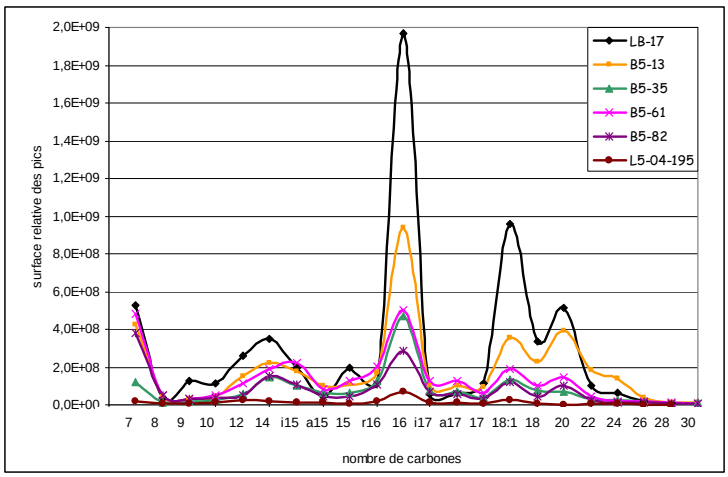


Figure I.7. Évolution de la distribution des monoacides au cours du compostage

La quantité d'acides ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} d'origine bactérienne augmente relativement aux acides gras linéaires correspondants pour se stabiliser à partir du 80^{e} jour de compostage (figure I.8). Le rapport ramifiés/linéaires de ces deux quantités proche de 0 en début de compostage se stabilise à une valeur proche de 1 en fin de procédés. Au départ, les acides d'origine bactérienne sont donc présents sous forme de traces dans les pyrolysats alors qu'en fin de compostage ils sont présents en quantité équivalente aux acides linéaires correspondants. L'évolution de ce rapport ramifiés/linéaires est en accord avec l'évolution des différents paramètres physico-chimiques (pH, taux de MO, C/N) permettant de caractériser la maturité d'un compost. **Ce rapport constitue le premier critère liant l'évolution de la maturité d'un compost de déchets verts et bio-déchets avec sa structure moléculaire.** Le rapport ramifiés/linéaires pour le compost L3-04 vaut 0.9, cette valeur est en accord avec celle observée lors du suivi du compost L5-04. **Nous pouvons donc dire qu'une valeur du rapport ramifiés/linéaires supérieure ou égale à 0.9 est caractéristique d'un compost de bio-déchets et de déchets verts mature.**

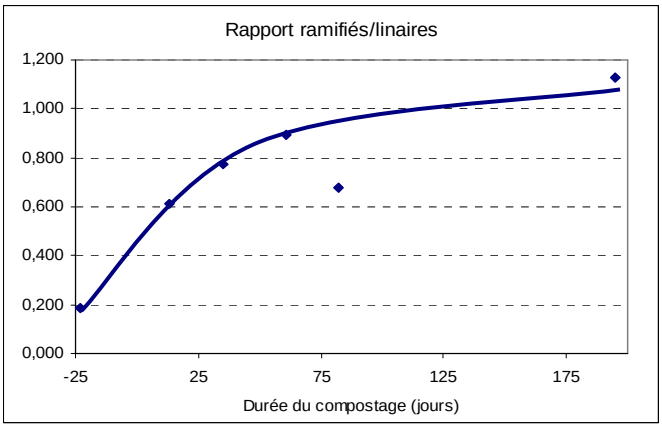


Figure I.8. Évolution du rapport des acides ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} sur linéaires C_{15}, C_{16} et C_{17} au cours du compostage

III. 2. Diacides (diesters méthyliques)

Les diacides identifiés sous forme de diesters peuvent avoir plusieurs origines. Les α,ω- diacides observés en mode long et pairs sont des constituants caractéristiques des végétaux supérieurs présents dans les cutines et les subérines (racines, tissus de type liège, écorces) (Kolattukudy, 1976) et ils peuvent aussi résulter de l'ω-oxydation bactérienne des acides gras (Amblès *et al.*, 1994). La représentation du rapport des proportions de di- sur monoacides en fonction du temps montre une nette augmentation après 13 jours de compostage (figure I.9). Cette augmentation témoigne de l'oxydation terminale des acides gras en diacides. Après 80 jours, de compostage la valeur de ce rapport se stabilise à 0.8. La valeur de ce rapport est de 0.7 pour le compost L3-04, ce qui est en accord avec celles obtenues au cours de la phase de maturation du compost L5-04. **Le rapport di-/monoacides constitue le second critère liant l'évolution de la maturité à la structure moléculaire d'un compost. Une valeur de 0.7 pour ce rapport est caractéristique d'un compost mature.**

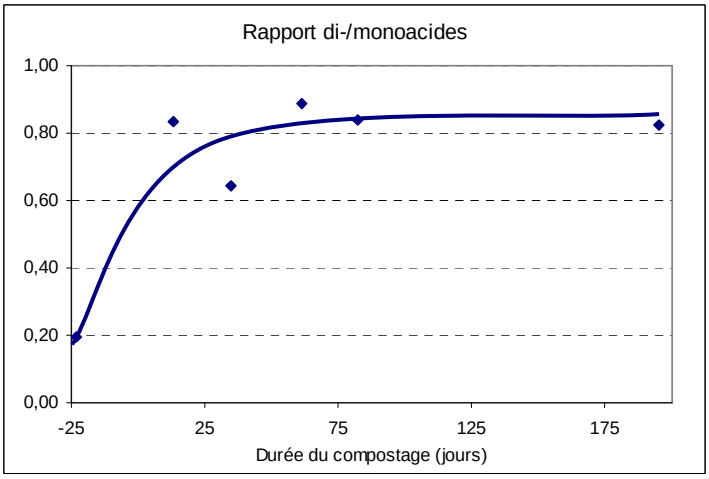


Figure I.9. Évolution du rapport di- sur monoacides au cours du compostage

IV. Conclusion – Résumé

Les analyses physico-chimiques (pH, MO, C_{org}) du compost ont montré que la maturité est atteinte après 80 jours de compostage et la spectroscopie IR a mis en évidence la complexification et la minéralisation de la MO.

Ces deux évolutions sont confirmées par les analyses thermiques effectuées sous atmosphère oxydante et inerte. Les analyses thermiques effectuées en condition oxydante mettent en évidence la présence de deux formes de MO (aliphatique et aromatique). L'évolution de ces deux formes de MO est en accord avec la biodégradabilité plus importante des aliphatiques par rapport aux aromatiques.

Le rapport R_{ATD} de ces deux formes augmente au début du compostage puis se stabilise après deux mois. Cette évolution constitue un nouveau critère d'évaluation de la maturité d'un compost de déchets verts et bio-déchets. D'après la valeur obtenue pour le compost L3-04 (0.7), nous pouvons conclure qu'**une valeur du rapport R_{ATD} supérieure ou égale à 0.7 est caractéristique d'un compost mature de déchets verts et de biodéchets.**

Les ATD effectuées sous atmosphère inerte ont montré que la quantité de composés volatils diminue avec la maturité. Les analyses par thermodésorption confirment cette tendance. En effet, les COVs ne sont observés que jusqu'à 60 jours de compostage. Les COVs sont principalement des terpènes caractéristiques d'une origine végétale ainsi que quelques acides courts et la cétone isoprénoïque en C_{18} qui provient de l'oxydation microbienne du phytol.

La pyrolyse des composts en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) libère majoritairement des composés aromatiques issus de la lignine et des acides gras caractéristiques d'une origine végétale et bactérienne. Au cours du compostage, la proportion des acides gras bactériens par rapport aux acides végétaux augmente puis se stabilise à une valeur proche de 1 après deux mois de compostage. **Ce rapport ramifiés/linéaires constitue le premier critère liant l'évolution de la maturité d'un compost de biodéchet et déchets verts avec sa structure moléculaire. Les pyrolyses ont mis en évidence un deuxième critère liant la maturité et le structure moléculaire des composts : le rapport di-/monoacides aliphatiques.** En effet, ce rapport augmente fortement en début de compostage mettant en évidence l'oxydation terminale des monoacides en diacides. Puis après deux mois de compostage, il se stabilise pour une valeur proche de 0.7. Les évolutions de ces deux rapports traduisent une augmentation de l'activité bactérienne en début de compostage.

Le compost L3-04, utilisé lors de la mise en place de l'essai au champ de Lusignan, nous a permis de valider ces trois paramètres de maturité.

Après cette caractérisation globale des composts, nous avons poursuivi nos investigations par l'étude structurale des lipides qui constituent une partie importante et facilement accessible de la MO des composts.

Chapitre II :

Analyse des lipides

Les lipides représentent une fraction facilement extractible mais complexe de par la grande complexité des molécules qui la composent. Pour faciliter leur analyse, les lipides sont dans un premier temps séparés selon la méthode McCarthy et Duthie (1962) en fractions dites neutres, acides et polaires. Les différentes familles de composés sont ensuite isolées, éventuellement dérivées (acétylés et méthylés) puis analysées par GC/MS.

I. Fractionnement

Au cours du compostage, la quantité de lipides, exprimée en ppm (mg de lipides par kg de compost sec), diminue de façon significative de LB-17 à B5-13 pour se stabiliser à partir de 61 jours de compostage (figure I.10 et tableau I.4). La quantité de lipides totaux suit la même évolution que le taux de matière organique des composts, **elle peut donc être considérée comme un critère d'évaluation de la maturité de ce compost.**

Tableau I.4. Évolution de la quantité de lipides extraits (mg/kg compost sec ou ppm) au cours du compostage

	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
Lipides totaux (mg/kg compost sec, ppm)	48000	26000	19000	14000	15000	16000

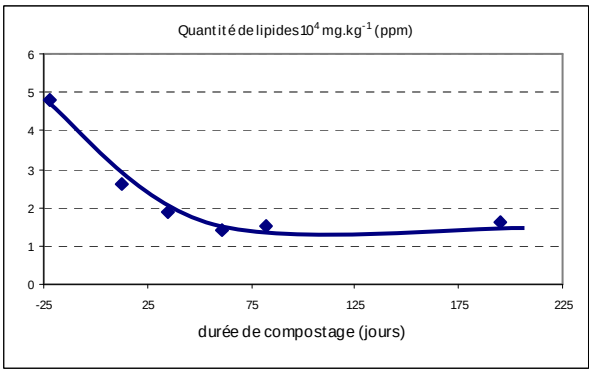


Figure I.10. Évolution du taux de lipides totaux au cours du compostage

La répartition des fractions neutres, acides et polaires montre que les constituants de la fraction polaire sont biodégradés au cours du compostage alors que la quantité des fractions neutres et acides est constante (figure I.11 et tableau I.5).

Tableau I.5. Proportions absolues des fractions obtenues lors de la séparation des lipides suivant la méthode de McCarthy et Duthie (1962)

Compost	Fraction Neutre **(ppm)**	Fraction Acide **(ppm)**	Fraction Polaire **(ppm)**
LB-17	3100	2270	42630
B5-13	1240	6980	17780
B5-35	2720	6290	9990
B5-61	2390	2880	8730
B5-82	2250	3050	9700
L5-04-195	2400	3460	10140

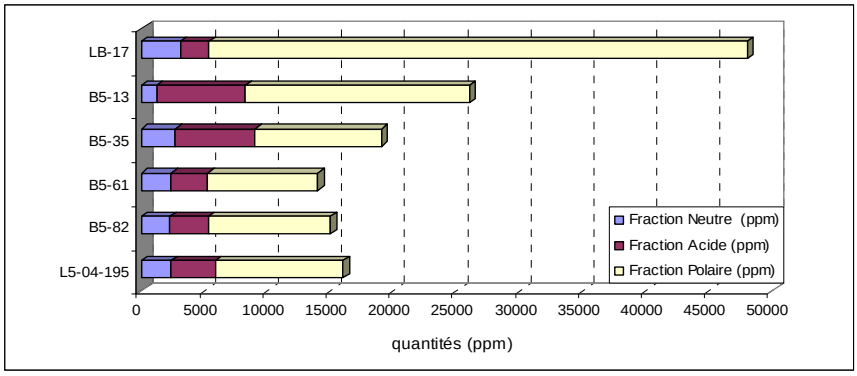


Figure I.11. Évolution de la proportion absolue des fractions neutres, acides et polaires au cours du compostage

II. Distribution des lipides simples

II.1. Quantités isolées

Lors du suivi des lipides, différentes familles de composés ont été observées et quantifiés. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I.6 et sur la figure I.12. La méthylation de la fraction polaire permet de récupérer des quantités supplémentaires d'acides gras qui étaient initialement piégés dans le réseaux complexe (Hita, 1997).

Tableau I.6. Quantités de lipides isolés au cours du compostage exprimées en ppm (mg lipides / g compost sec)

	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
Hydrocarbures	1233	601	248	94	53	561
Acides	12362	7829	4085	1197	827	2431
Polycycliques	46	19	74	/	/	/
Isoprénoïdes	418	386	123	26	21	123
Sesquiterpènes	66	33	45	/	/	/
Diterpènes	1116	1046	635	171	203	61
Triterpènes	1515	1925	1567	765	1213	1434
Hopanes	/	/	/	/	/	653
Alcools	763	74	330	6	27	/
Aldéhydes	48	/	/	16	/	/
Ester éthyliques	102	183	/	/	/	/
Diacides	118	/	362	293	350	42
ω hydroxyacides	/	/	14	43	/	/
α hydroxyacides	236		584	/	24	/

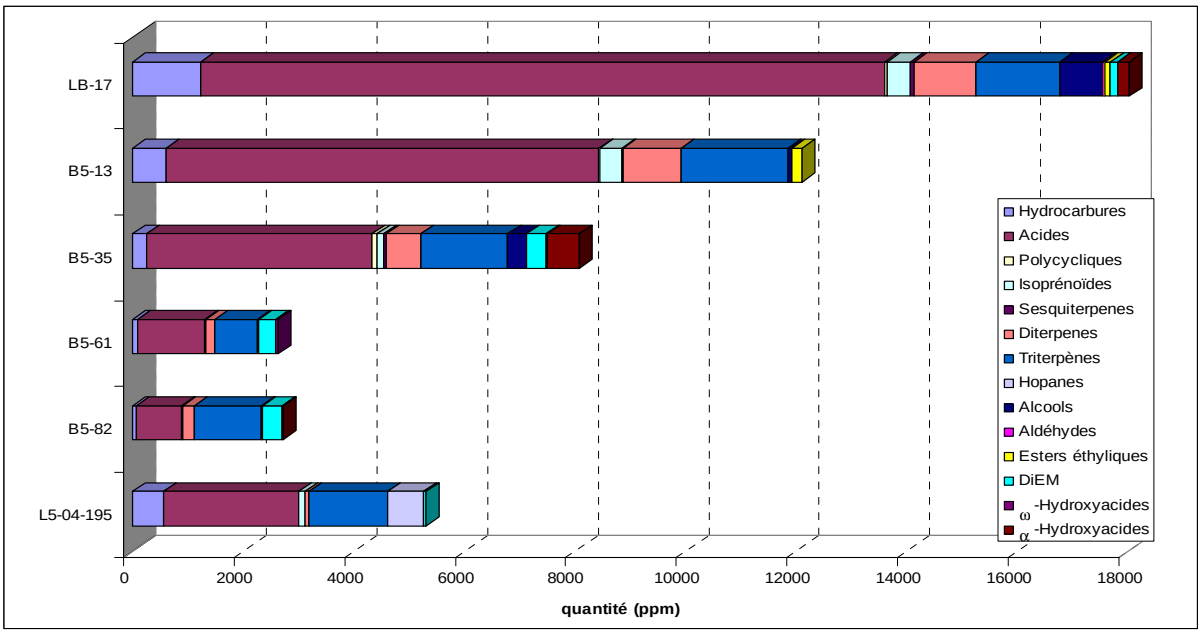


Figure I.12. Évolution des différentes familles de composés observées lors du suivi des lipides au cours du compostage

La quantité d'hydrocarbures et d'acides observés diminue au cours du compostage (LB-17 – B5-82) alors que la quantité de diacides augmente. Cette évolution montre l'oxydation des monoacides en diacides, cette tendance sera confirmée en fonction de la distribution des mono et diacides. Les quantités élevées d'hydrocarbures et d'acides dans le compost L5-04 peuvent être dues à la réunion des deux andains B5 et B6.

Les sesquiterpènes sont dégradés après 35 jours de compostage et la quantité de terpènes isoprénoïdes et de diterpènes diminue alors que les triterpènes sont stables. Des hopanes ont été observés dans le compost après 195 jours. Les triterpènes sont de façon attendue plus stables que les terpènes isoprénoïdes et les diterpènes.

II.2. Les hydrocarbures

L'analyse des fractions neutres a mis en évidence la présence d'hydrocarbures à longues chaînes allant du C_{21} au C_{33}. La distribution majoritairement impaire est caractéristique d'une origine végétale (figure I.13).

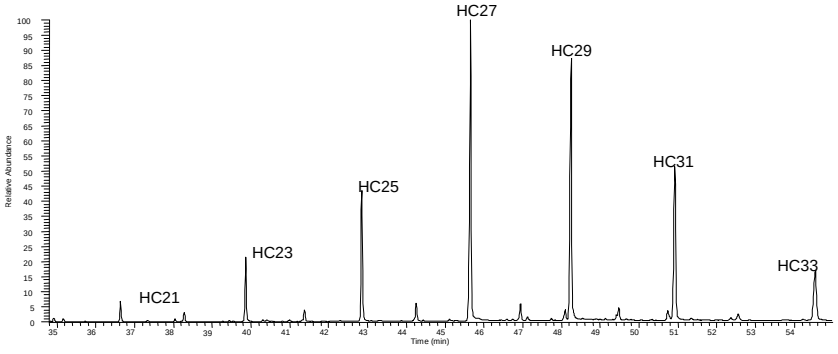


Figure I.13. Fragmentogramme (m/z = 71) de la distribution des hydrocarbures des lipides neutres de LB-17

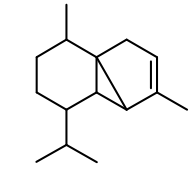
II.3. Les composés terpéniques

Les composés terpéniques constituent une part non négligeable des lipides du compost. Les sesquiterpènes sont présents uniquement en début de compostage tandis que les di- et triterpènes sont observés tout au long du compostage.

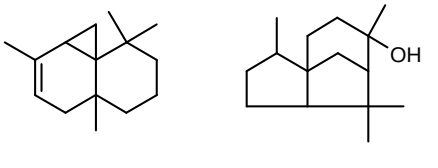
Ces composés sont généralement caractéristiques d'une origine végétale. Les diterpènes proviennent généralement des végétaux angiospermes tandis que les triterpènes des gymnospermes (conifères). Globalement, les terpènes des angiospermes constituent la majeure partie des composés identifiés. Ces composés sont particulièrement intéressants car absents du sol étudié dans le cadre des incubations et de l'essai au champ, ils pourront servir de marqueurs du compost lors du suivi de l'évolution de la MO anthropique dans le sol.

II.3.1. Les composés sesquiterpéniques

Les composés sesquiterpéniques identifiés dans les composts LB-17, B5-13 et B5-35 sont représentés figure I.14. Ces sesquiterpènes sont caractéristiques des conifères.



nom	α-cubébène	cadina-1,4-diène	cadina-10-èn-5-one
compost	B5-13	B5-35	LB-17



nom	thujopsène	cédrol	torreyol
compost	B5-13	LB-17 et B5-35	B5-35

Figure I.14. Structure des sesquiterpènes observés

II.3.2. Les composés diterpéniques

Les diterpènes identifiés dans les lipides au cours du compostage sont principalement caractéristiques des végétaux angiospermes. Nous les avons classés selon leur structure : isoprénoïdes, dicycliques, tricycliques et tricycliques aromatiques. Les mécanismes de fragmentation en spectrométrie de masse sont adaptés de Audier *et al.* (1964, 1965) et Enzell et Ryhage (1965).

a. Diterpènes isoprénoïdes

Les composés identifiés sont présentés sur la figure I.15.

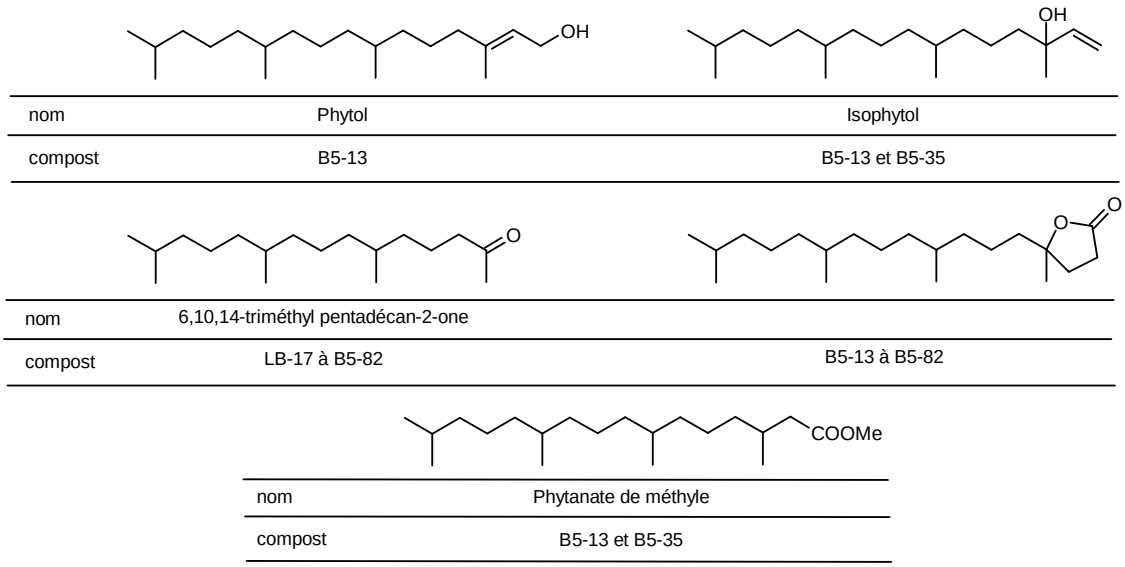


Figure I.15. Structures des diterpènes isoprénoïdes

Le phytol et l'isophytol sont différenciés en GC-MS par leur temps de rétention et leur spectre de masse (figure I.16). Le réarrangement du phytol en isophytol a été mis en évidence dans des sédiments marins mais le mécanisme n'est pas encore connu (Brooks et Maxwell, 1974 ; Rontani *et al.,* 1999).

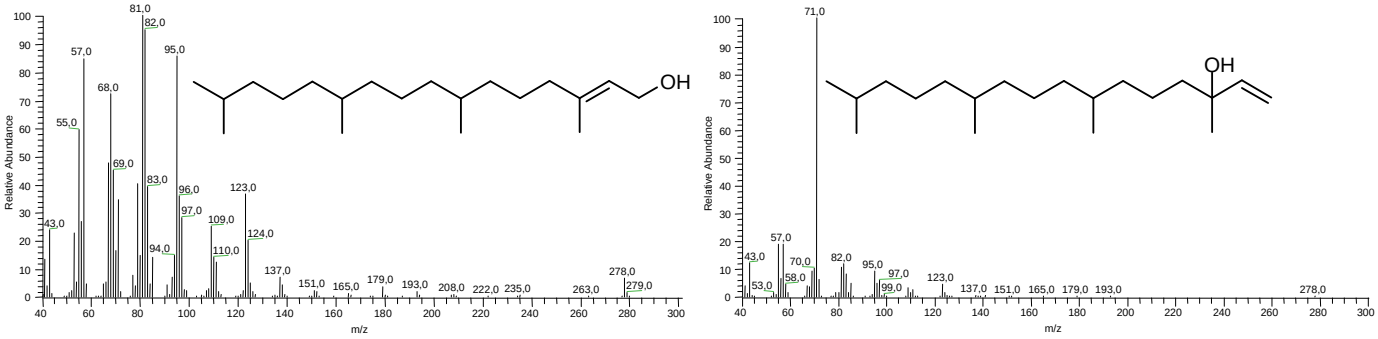
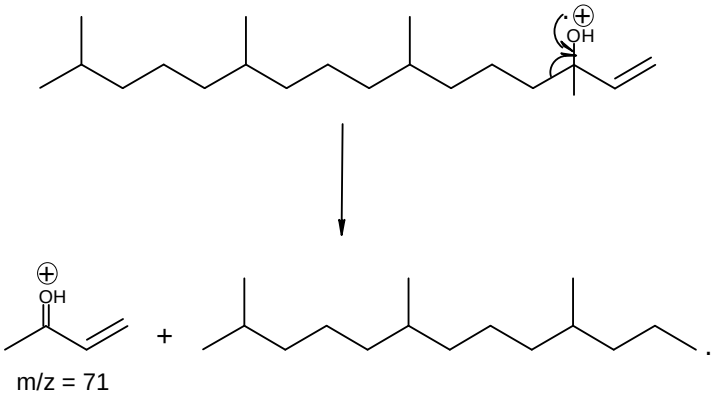


Figure I.16 Spectres de masse du phytol et de l'isophytol observés respectivement dans les composts B5-13 et B5-35

Le fragment m/z = 71 observé dans le spectre de l'isophytol correspond au produit de la β-scission (figure I.17).



m/z = 71

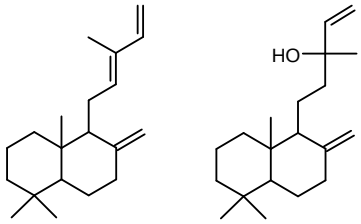
Figure I.17. Mécanisme de formation du fragment m/z = 71 obtenu dans le spectre de masse de l'isophytol

La cétone isoprénoïde en C_{18} provient de la dégradation microbienne du phytol (Brooks et Maxwell, 1974). L'acide phytanique est un acide gras issu des aliments. Il provient de la dégradation de la chlorophylle et on le retrouve donc dans les végétaux et les aliments provenant des animaux herbivores (viande, lait, …).

b. Diterpènes dicycliques

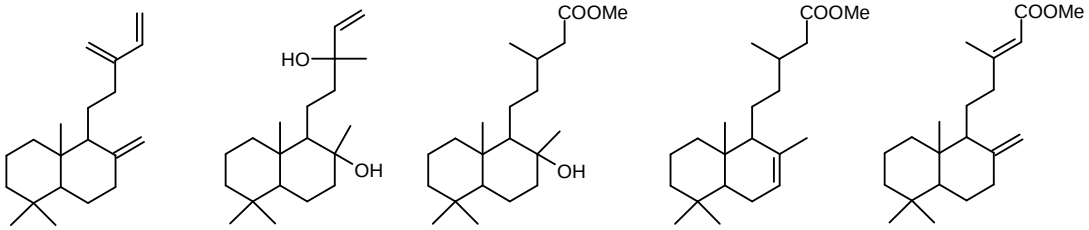
Les diterpènes bicycliques identifiés sont classés en fonction de leur origine (angiospermes ou gymnospermes) et représentés sur la figure I.18.

Diterpènes gymnospermes



nom	Biformène	Manool
compost	B5-35	B5-13 et B5-61

Diterpènes angiospermes



nom		Sclaréol	Méthyl labdanoate	Méthyl cativate	Méthyl copalate
compost	B5-61	LB-17 et B5-13	B5-13	B5-13	B5-13 et B5-35

Figure I.18. Structure des diterpènes dicycliques identifiés au cours du compostage

Le spectre de masse du manool et les principaux fragments caractéristiques sont présentés sur la figure I.19.

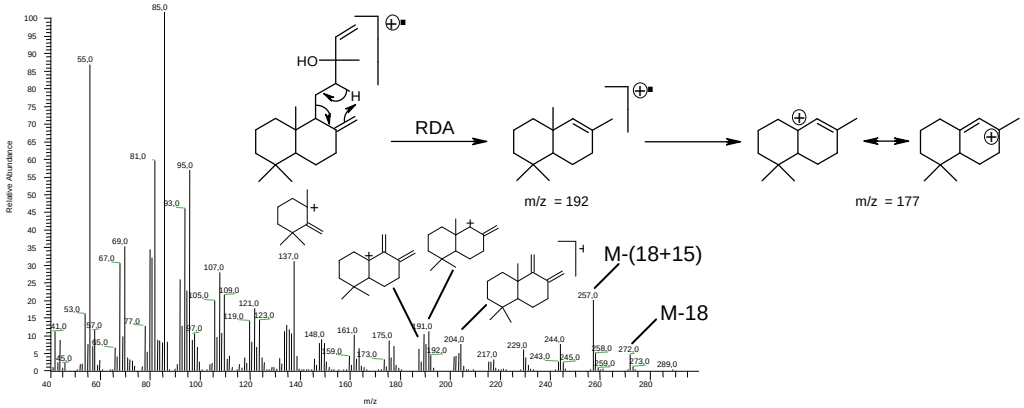


Figure I.19. Spectre de masse et fragments caractéristiques du manool

Les figures I.20 et I.21 représentent les spectres de masse des acides labdanoliques et cativiques identifiés sous forme d'esters méthyliques.

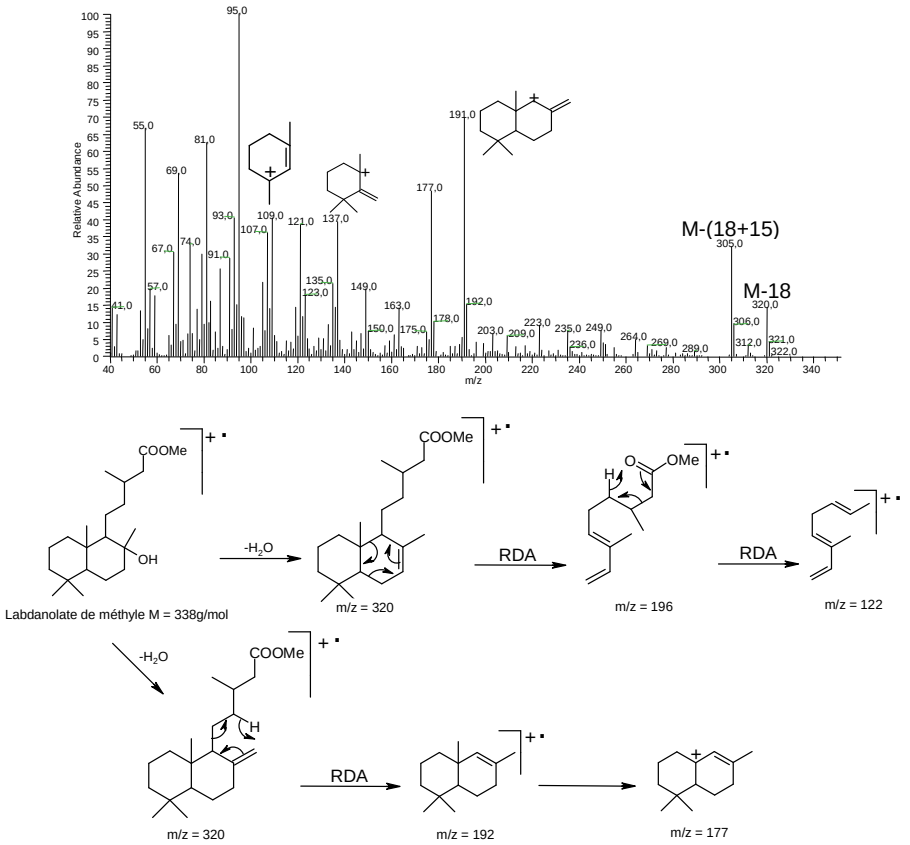


Figure I.20. Spectre de masse et principales coupure du labdanolate de méthyle

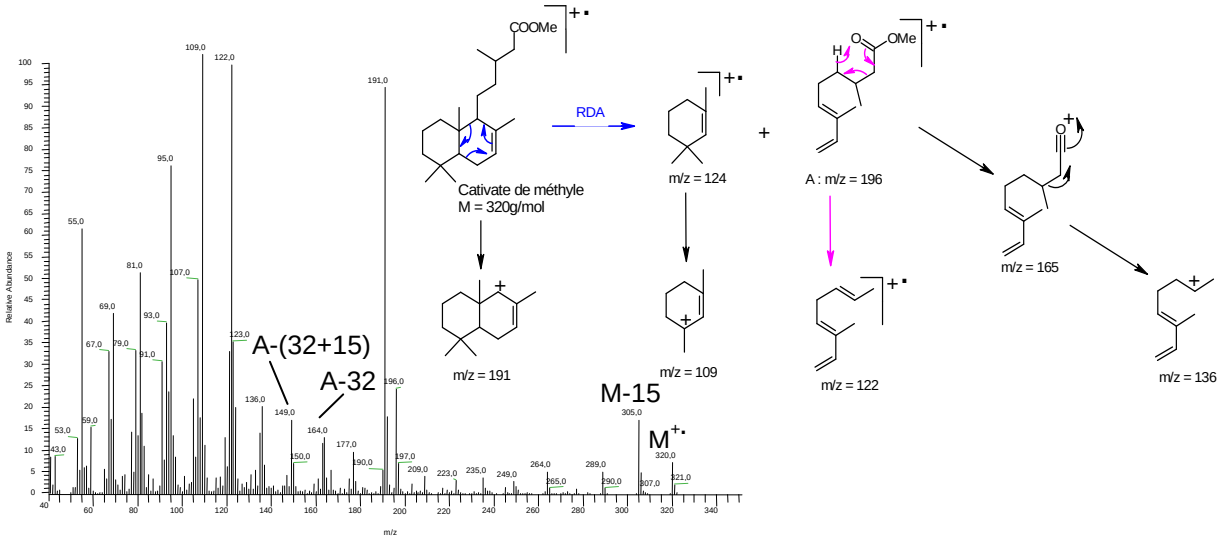
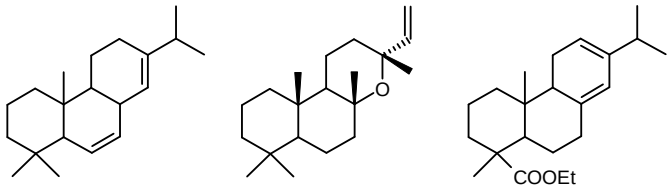


Figure I.21. Spectre de masse et principales coupures du cativate de méthyle

c. Diterpènes tricycliques

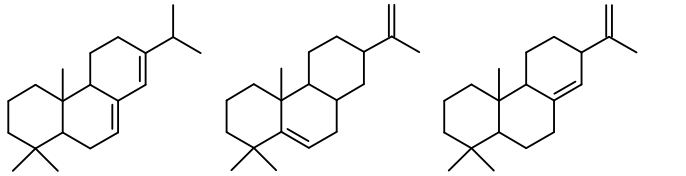
Trois diterpènes caractéristiques des conifères ont été identifiés en début de compostage : le cupressène, l'oxyde de manoyle et le lévopimarate d'éthyle (figure I.22).



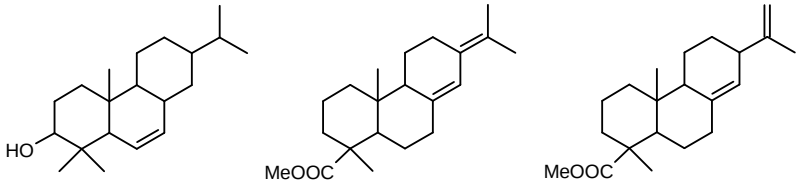
nom	Cupressène	Oxyde de manoyle	Lavopimarate d'éthyle
compost	B5-13 à B5-61	B5-13 et B5-35	LB-17 et B5-13

Figure I.22. Structure des diterpènes tricycliques caractéristiques des conifères

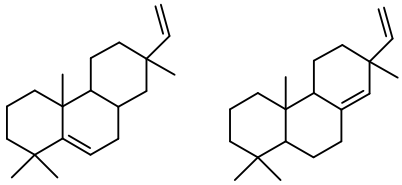
Les autres diterpènes dicycliques observés dérivent de l'abiétane et du pimaradane et sont caractéristiques des végétaux angiospermes (figure I.23).



nom	Abiéta-7,9-diène	Abiéta-5,15-diène	Abiéta-8,15-diène
compost	B5-35	LB-17 à B5-35	B5-35



nom	Abiéta-6-èn-3-ol	Néoabietic méthyl ester	Abiéta-8,15-dièn ic methyl ester
compost	B5-35 à B5-82	B5-35	B5-35



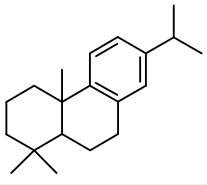
nom	Pimara-5,15-diène	Pimara-8,15-diène
compost	LB-17 à B5-35 et L5-04-195	B5-61

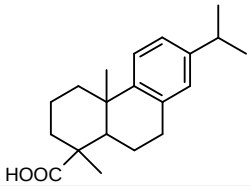
Figure I.23. Structure des diterpènes tricycliques caractéristiques des angiospermes observés dans le compost

d. Diterpènes tricycliques aromatiques

Les diterpènes tricycliques aromatiques représentent la majorité des diterpènes identifiés tout au long du compostage et dans le compost L5-04-195. Le noyau aromatique leur confère une plus grande résistance à la biodégradation. Les composés identifiés sont présentés sur la figure I.24.

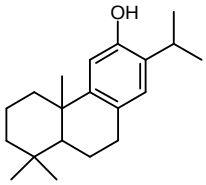
Diterpènes tricycliques aromatiques d'origine angiosperme

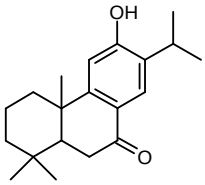


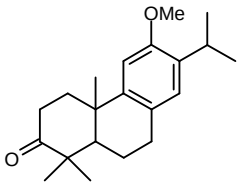


nom	Déhydroabiétane	Acide déhydroabiétique
compost	LB-17, B5-35 et L5-04-195	B5-13

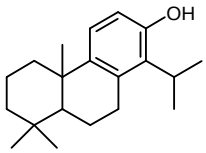
Diterpènes tricycliques aromatiques d'origine gymnosperme

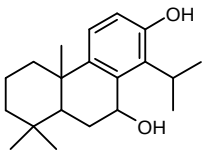


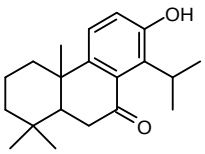




nom	Ferruginol	Sugiol	Ether méthylique de kinokione
compost	B5-61	B5-13, B5-35 et B5-82	B5-35 à L5-04-195







nom	Totarol	7-hydrototarol	Totarol-7-one
compost	LB-17 à L5-04-195	B5-13, B5-82 et L5-04-195	B5-61

Figure I.24. Structure des diterpènes tricycliques aromatiques observés au cours du compostage

Les spectres de masse de ces composés varient selon que le composé est oxydé ou non. Ainsi le déhydroabiétane, dont le spectre de masse est présenté sur la figure I.25, le ferruginol et le totarol conduiront aux mêmes mécanismes de fragmentations (figure I.26) alors que le sugiol (figure I.27), le 7-hydroxytotarol (figure I.28) et le totarol-7-one (figure I.29) présenteront des mécanismes de fragmentation différents.

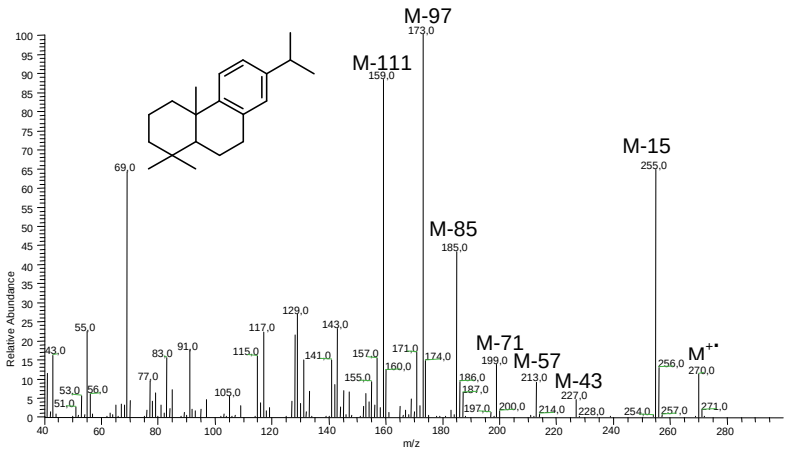


Figure I.25. Spectre de masse du déhydroabiétane identifié dans le compost LB-17

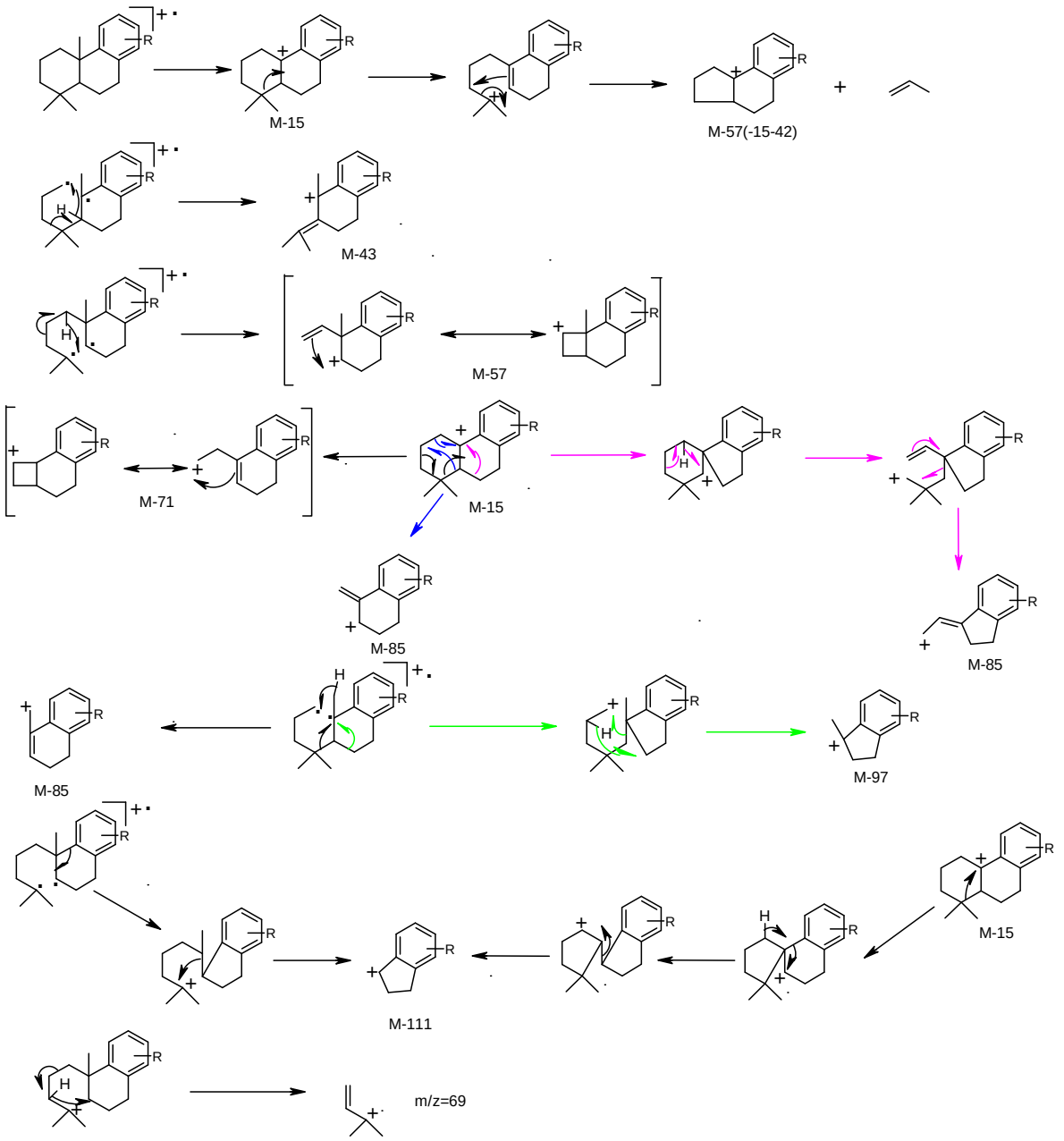


Figure I.26. Principales fragmentations des diterpènes aromatiques non oxydés

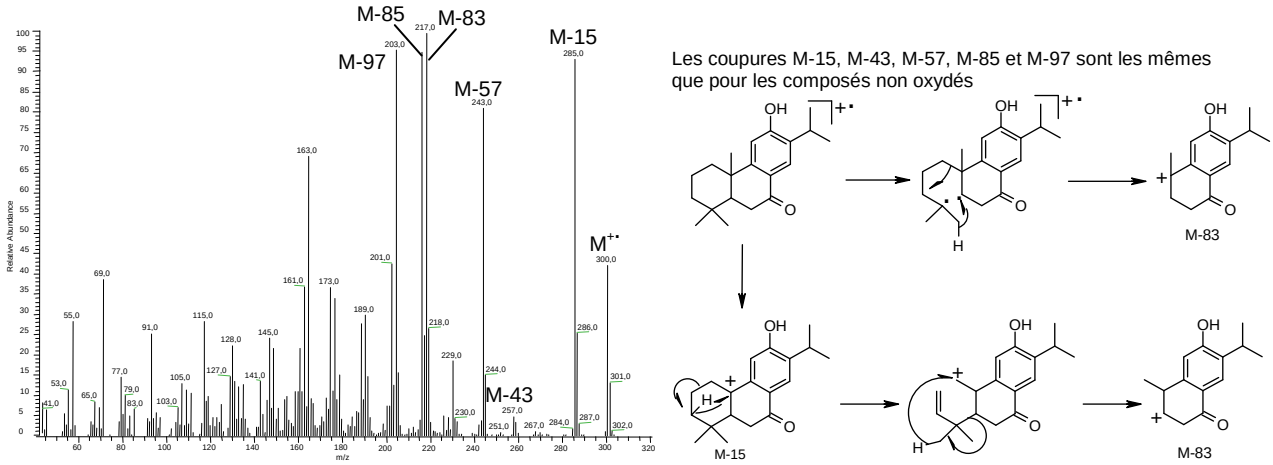


Figure I.27. Spectre de masse et coupures caractéristiques du sugiol observés dans le compost B5-35

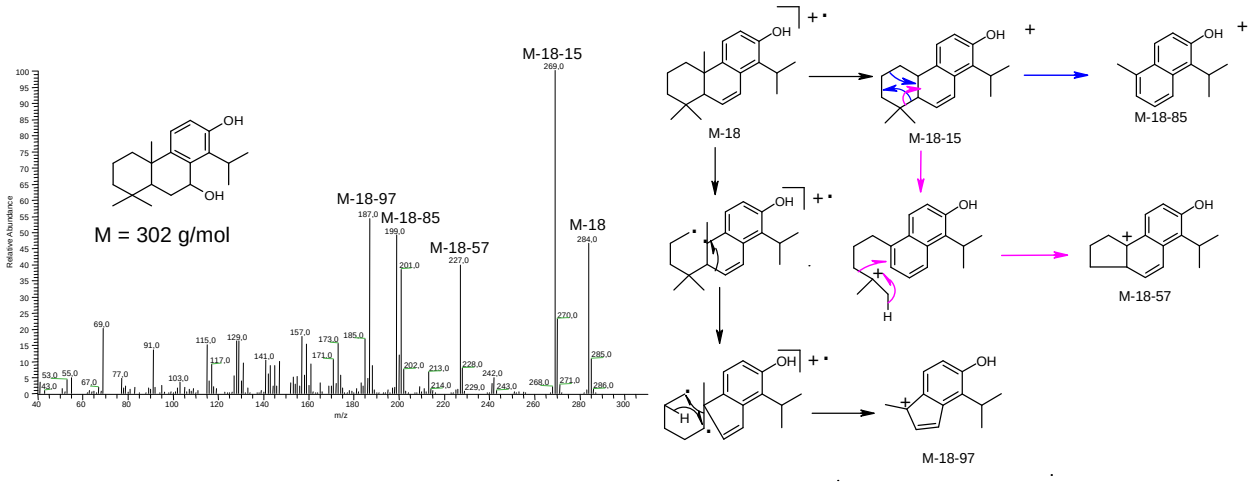


Figure I.28. Spectre de masse et coupures caractéristiques du 7-hydroxytotarol observé dans le compost final L5-04

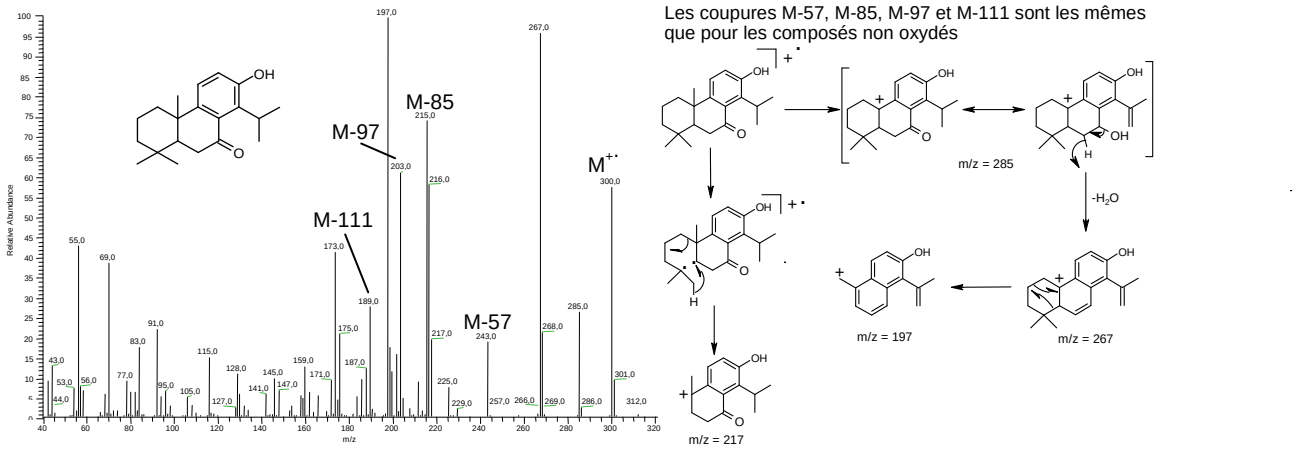


Figure I.29. Spectre de masse et coupures caractéristiques du totarol-7-one observé dans le compost B5-61

La totarol-7-one est un produit d'oxydation biologique du totarol. Il s'agit d'une oxydation en position benzylique qui ressemble à un processus chimique.

II.3.3. Les composés triterpéniques

Différents composés triterpéniques ont été observés au cours du compostage. Nous les avons classés suivant le motif du squelette carboné en cinq familles de triterpènes : les dérivés du cycloarténol, les stéroïdes, les lupanes, les hopanes et les dérivés de l'oléanane (figure I.30).

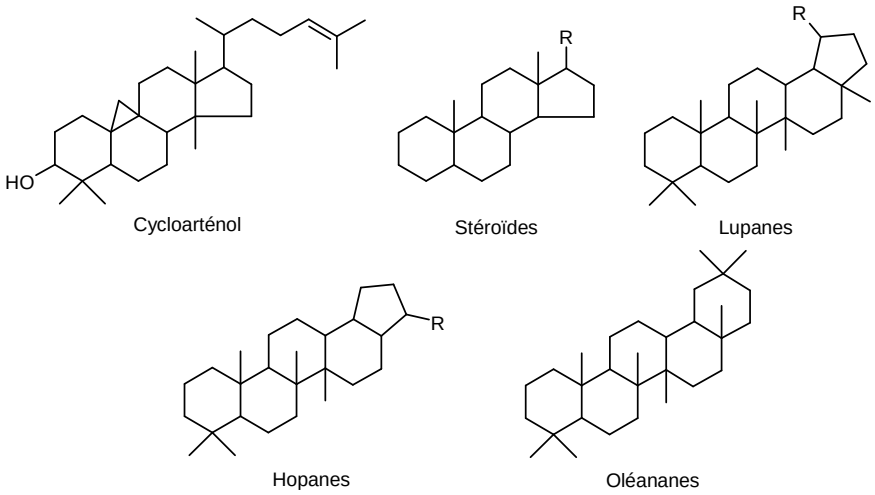


Figure I.30. Structure du squelette des cinq familles de triterpènes observées

a. Famille du cycloarténol

Le cycloarténol est un produit issu de la cyclisation du squalène dans les plantes. Tous les stérols végétaux (phytostérols) dérivent du cycloarténol.

Le 24-méthylène-cycloarténol et la cétone correspondante (figure I.31), dérivés du cycloarténol, ont été identifiés dans le compost B5-35. Seul l'alcool est présent dans le compost B5-82.

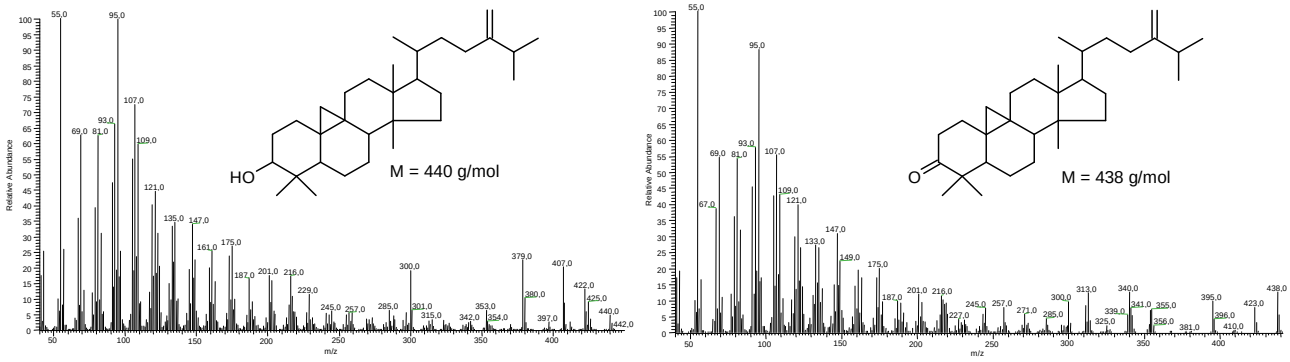


Figure I.31. Spectres de masses du 24-méthylène-cycloartenol et de la 24-méthylène-cycloarténone observés dans le compost B5-35

b. Les stéroïdes

Le β-sitostérol (24-éthylcholestérol), le stigmastadiène et la stigmastadiénone sont observés tout au long du compostage. Le β-sitostérol est caractéristique des végétaux supérieurs, le stigmastadiène provient de sa déshydratation (figure I.32). L'alcool a été identifié à partir du 13ème jour de compostage et jusqu'à 82 jours tandis que le diène est observé dans tous les composts sauf le B5-13.

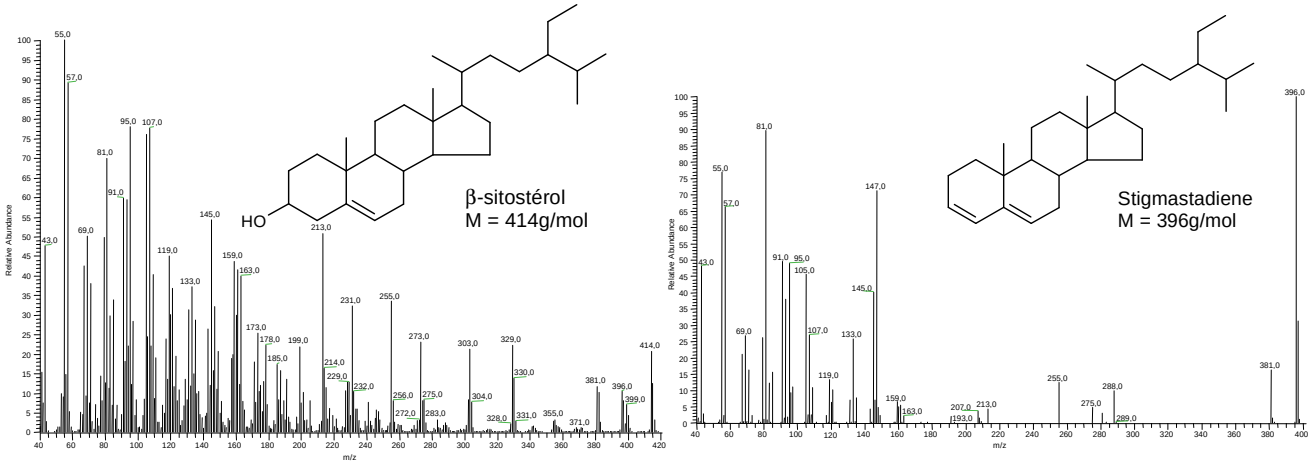


Figure I.32. Spectres de masse du β-sitostérol et du stigmastadiène

La stigmastadiènone, produit de dégradation (deshydratation et oxydation) du β-sitostérol, représentée sur le figure I.33, a été observée dans les lipides après 13 jours de compostage et jusqu'au compost final L5-04.

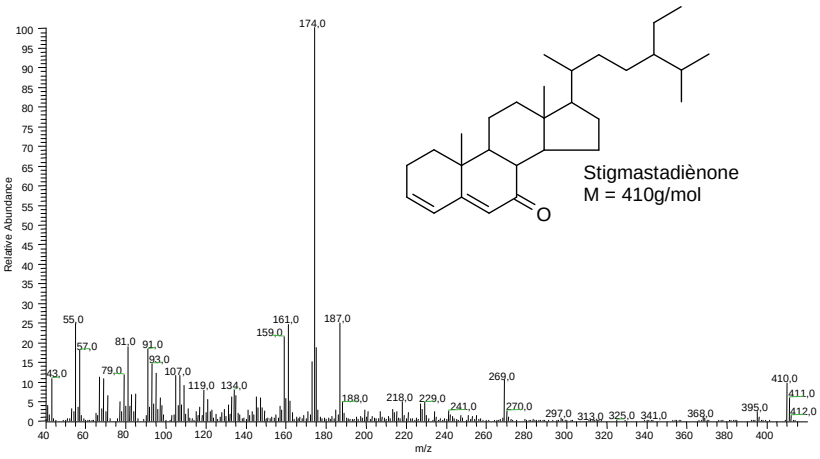


Figure I.33. Spectre de masse de la stigmastadiènone

La quantité relative de ce composé augmente avec la maturité par rapport au β-sitostérol ce qui rend possible son utilisation comme marqueur de maturité du compost. Le tableau I.7 montre l'évolution du rapport des proportions relatives du β-sitostérol par rapport à la stigmastadiènone. Le rapport diminue fortement entre 13 et 35 jours de compostage pour atteindre une valeur proche de 0 à maturité (figure I.34). **Le suivi de ces deux composés au cours du compostage peut servir d'évaluation de la maturité de compost de déchets verts et bio-déchets**.

Tableau I.7. Rapport des proportions du β-sitostérol (alcool) par rapport à la stigmastadiènone (cétone)

	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
Alcool/Cétone1	/	8.5	0.4	0.4	0.1	0

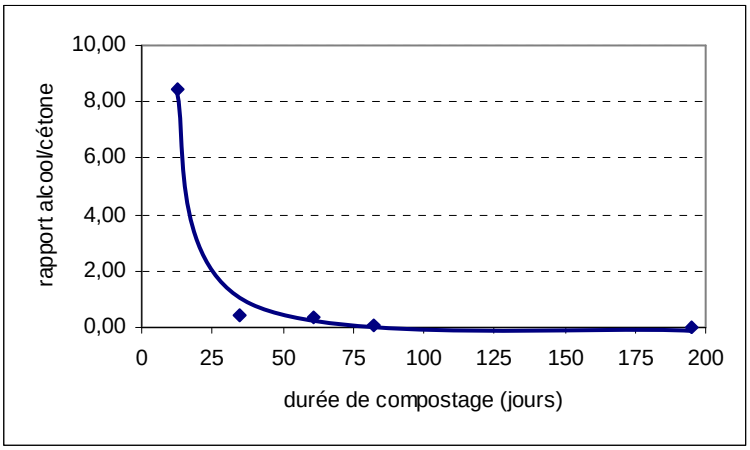


Figure I.34. Évolution du rapport β-sitostérol/stigmastadiènone (alcool/cétone1)

Il est intéressant de noter que le cholestérol (figure I.35), seul triterpène tétracyclique à la fois d'origine animale et végétale, est rapidement biodégradé et n'est plus détecté après 35 jours de compostage contrairement aux campestérol et stigmastérol (figure I.35), d'origine végétale, qui sont observés jusqu'à un stade plus avancé du compostage (B5-82).

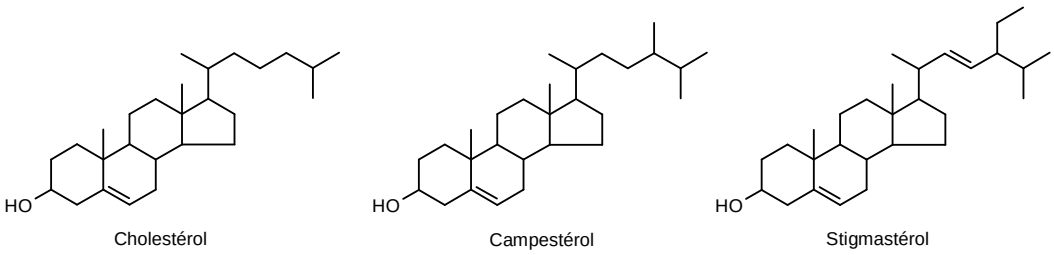


Figure I.35. Structure des stérols observés

Le cholestadiène et le campestadiène, identifiés dans le compost B5-61, sont des produits de déshydratation du cholestérol et du campestérol (figure I.36).

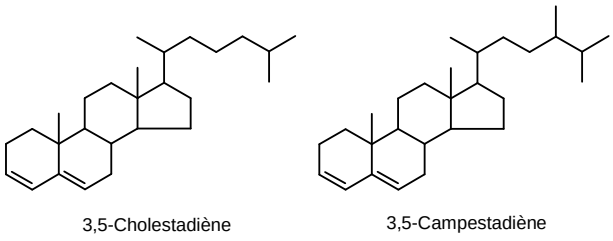
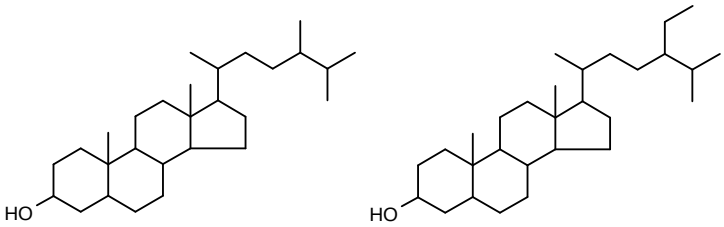


Figure I.36. Structure du cholestadiène et du campestadiène observés dans le compost B5-61

L'ergostanol et le β-sitostanol ont été identifiés respectivement dans les composts B5-82 et L5-04-195 (figure I.37). Ces produits d'hydrogénation des stérols correspondants témoignent d'un milieu réducteur donc d'une faible activité biologique ce qui semble en contradiction avec les produits d'oxydation (stigmastadiènone) observés par ailleurs.



Ergostanol β-Sitostanol

Figure I.37. Structure des stanols observés

c. Les lupanes

Le lupéol et son produit d'oxydation, la lupénone, (figure I.38) ont été observés jusqu'à un stade avancé de compostage (82 jours). Les lupanes sont considérés comme des marqueurs de flores d'angiospermes.

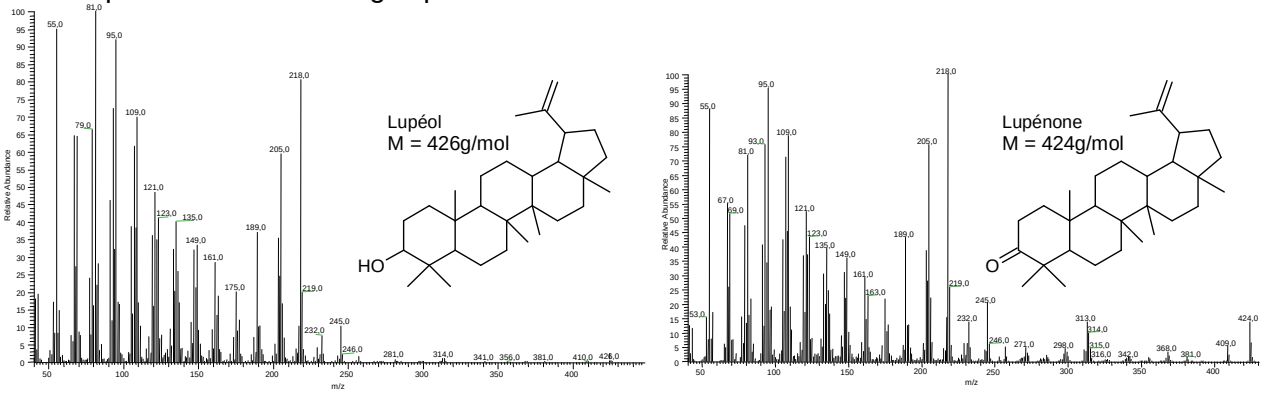
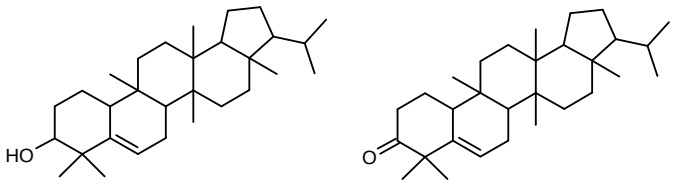


Figure I.38. Spectres de masse du lupéol et de la lupénone

Le simiarénol est détecté à partir du 13ème jour de compostage jusqu'au compost final et la simiarénone dans le compost B5-35 (figure I.39).



Simiarenol Simiarenone

Figure I.39. Structure du simiarénol et de la simiarénone

d. Les hopanes

Des composés hopanoïques ont été identifiés dans le compost L5-04-195 : un ester en C_{32} et une série de hopanes allant du C_{29} au C_{32}.

Les dérivés hopanoïques, qui jouent le rôle de renforçateur membranaire chez les organismes procaryotes (Ourisson et Rohmer, 1992), proviennent essentiellement du bactériohopanetétrol et de l'aminobactériohopanetriol (figure I.40). Toutefois, les composés ayant un nombre de carbone inférieur ou égal à 30 ont aussi été observés dans les végétaux supérieurs (Ourrisson et Albrecht, 1992).

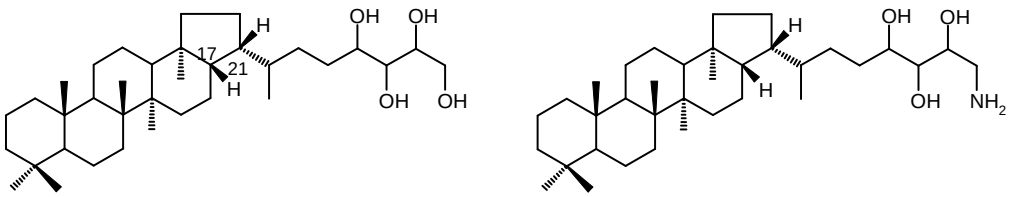


Figure I.40. Structure du Bactériohopanetétrol et de l'Aminobactériohopanetriol

Dans les sols, la chaîne latérale subit des modifications plus ou moins importantes pour donner, entre autres, des acides et des hydrocarbures.

La configuration naturelle de ces composés est 17β(H), 21β(H). Dans les sédiments, leur maturation au cours de la diagenèse conduit à la formation des isomères thermodynamiquement plus stable : αβ et βα (figure I.41) (Van Dorsselaer *et al.*, 1977 ; Ourisson *et al.*, 1979).

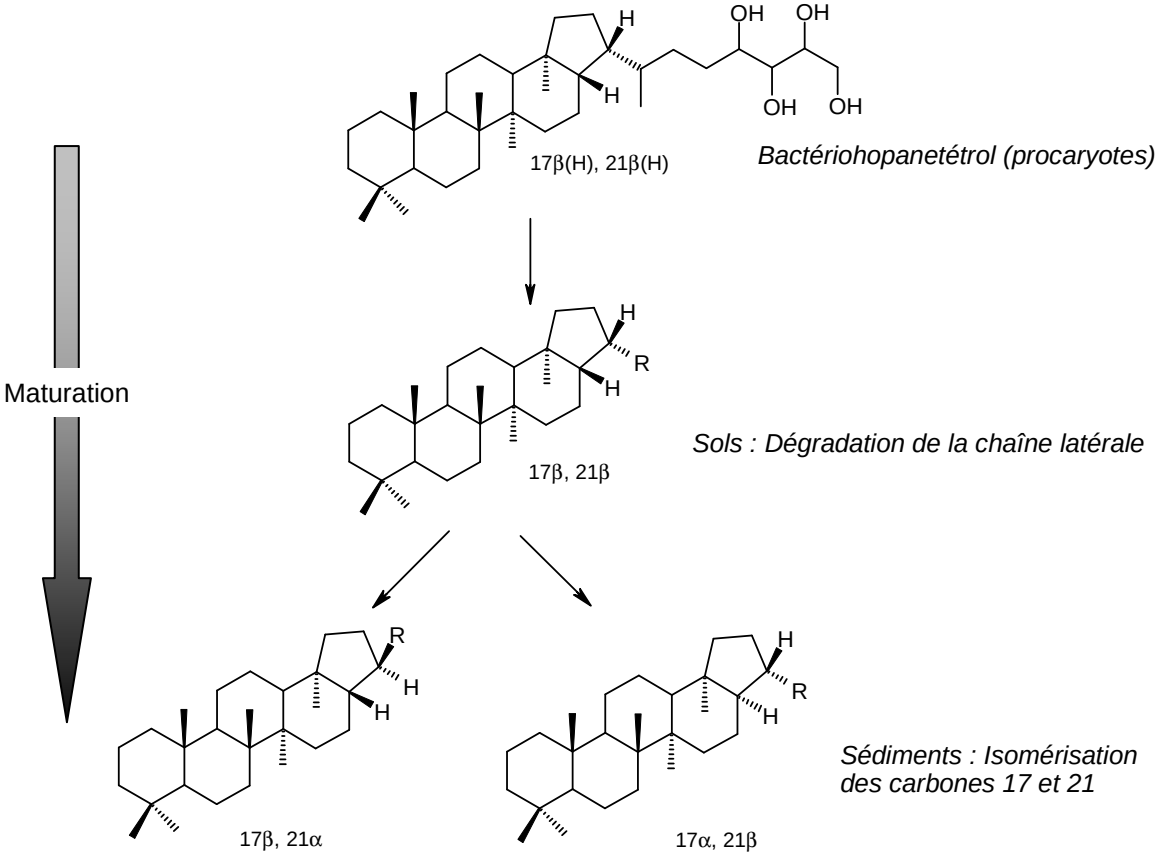
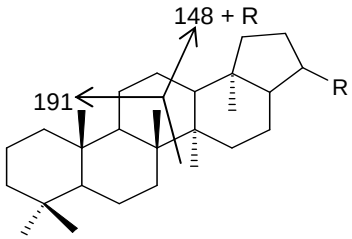


Figure I.41. Transformation des hopanes dans les sédiments

Les esters hopanoïques et les hopanes sont identifiés par leur spectre de masse, en particulier les pics caractéristiques m/z = 191 et m/z = 148 + R.



R : $C_6H_{11}O_2$ (C_{32})
M = 484 g/mol
148 + R = 263

R : C_2H_5 (C_{29})
M = 398g/mol
148 + R = 177

R : C_3H_7 (C_{30})
M = 412 g/mol
148 + R = 191

R : C_4H_9 (C_{31})
M = 426 g/mol
148 + R = 205

R : C_5H_{11} (C_{32})
M = 440 g/mol
148 + R = 219

La configuration est déterminée en calculant le rapport des intensités des pics m/z = 148 + R sur m/z = 191.

Dans le cas de l'ester hopanoïque (C_{32}), ce rapport est supérieur à 1 ce qui implique une configuration 17β(H), 21β(H), logique pour une matière organique récente (figure I.42).

Figure I.42. Spectre de masse de l'ester hopanoïque en C_{32} identifié dans le compost L5-04-195

Ce rapport ne peut pas être déterminé pour le hopane en C_{30}, compte tenu que son fragment caractéristique m/z = 191. Dans le cas des hopanes en C_{29}, C_{31} et C_{32}, le rapport du fragment m/z = 148 + R sur celui m/z = 191 inférieur à 0,5 indique une configuration 17α(H), 21β(H) (figure I.43).

La présence d'isomères 17α(H), 21β(H) a déjà été observée dans des sols non pollués et dans des tourbes acides (Ries-Kautt et Albrecht, 1989 ; Schwoerer, 1998 ; Guignard, 2001). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer leur présence. L'isomérisation des biohopanes bactériens peut ne pas être spécifique aux sédiments anciens mais intervenir rapidement (prédiagenèse) si les conditions sont favorables, par des processus abiotiques d'isomérisation éventuellement catalysés par la matière minérale. Il est également possible que les isomères de configuration 17α(H), 21β(H) soient naturels, issus de certaines souches bactériennes spécifiques.

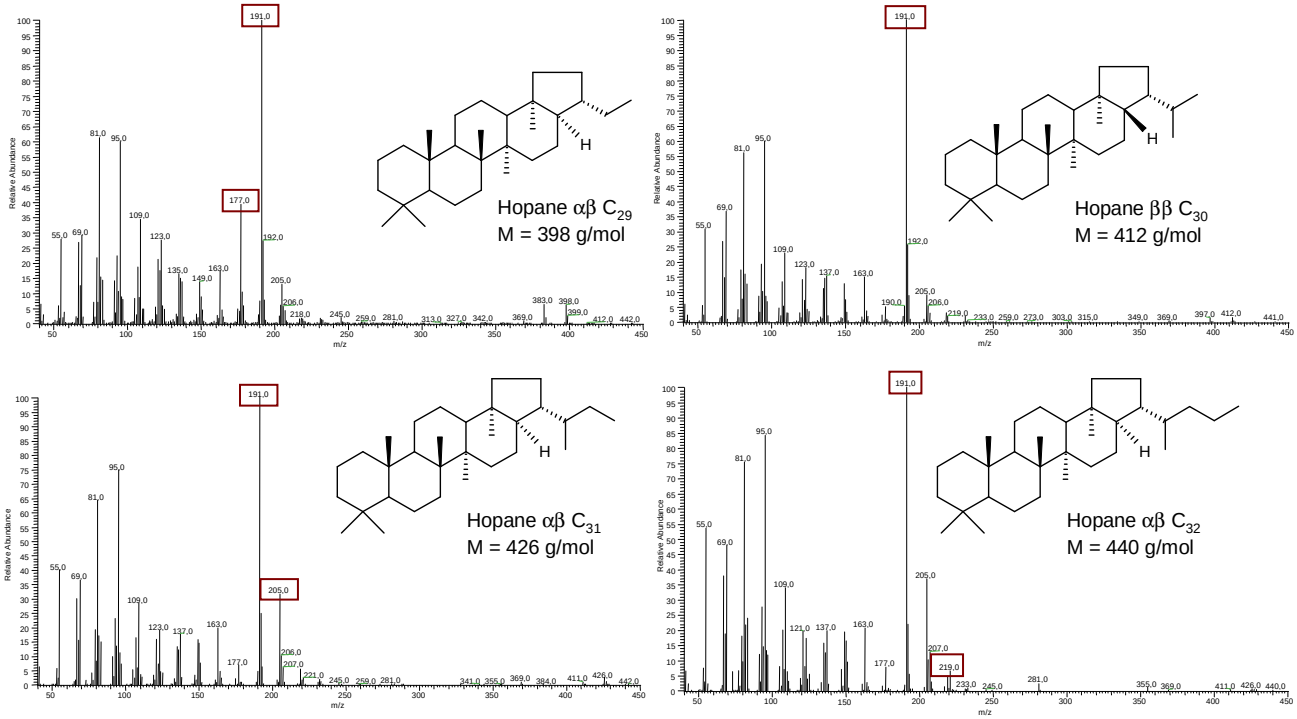


Figure I.43. Spectres de masse des hopanes identifiés dans le compost L5-04-195

e. Les oléananes

La structure de l'oléanane est la structure triterpénique la plus répandue dans les angiospermes. Les composés dérivés de l'oléane ci-dessous ont été identifiés (figure I.44).

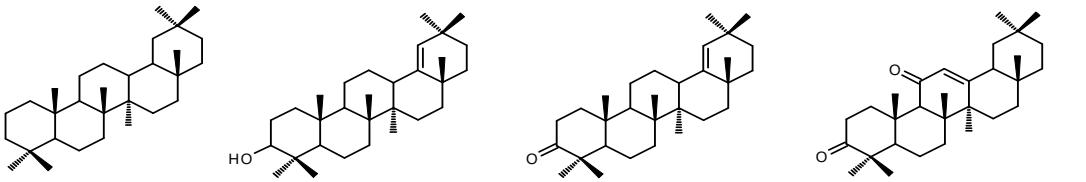


Figure I.44. Structure de l'oléane et de ses dérivés identifiés

L'oléanane n'est identifié que dans le compost LB-17, il est d'origine végétale. Son produit d'oxydation, le germinacol, a été observé jusqu'à 82 jours de compostage. L'oléan-18-èn-3-one produit d'oxydation de l'alcool est détecté à 35 jours et la dicétone à 82 jours.

Des dérivés de l'oléane réarrangé ont été identifiés. Les molécules de type friédélane sont les plus représentées alors que ce sont les structures qui nécessitent le plus grand nombre de transferts de groupements méthylés par rapport au taraxérane.

La friedeline a été observée tout au long du compostage et l'alcool correspondant, le A-friedo-oléan-3-ol, a été observé dans le compost B5-61 (figure I.45).

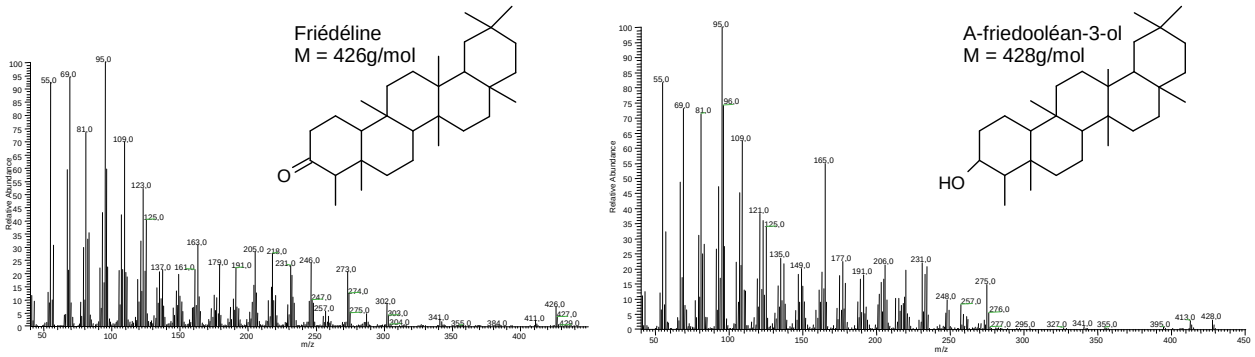
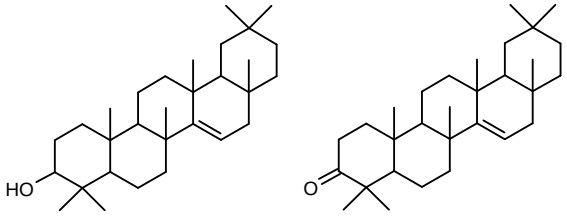


Figure I.45. Spectres de masse de la friédéline et du A-friedo-oléan-3-ol

Le taraxerol et son produit d'oxydation bactérienne, la taraxérone, ont été identifiés dans les composts B5-35 et B5-82 (figure I.46).



Taraxérol Taraxérone

Figure I.46. Structure du taraxérol et de la taraxérone

Les α- et β- amyrines sont différenciées en GC-MS par leurs temps de rétention et par leurs spectres de masse (différence d'intensité entre les fragments m/z=189 et m/z=203, figure I.47). Ces deux composés sont caractéristiques d'une origine angiosperme.

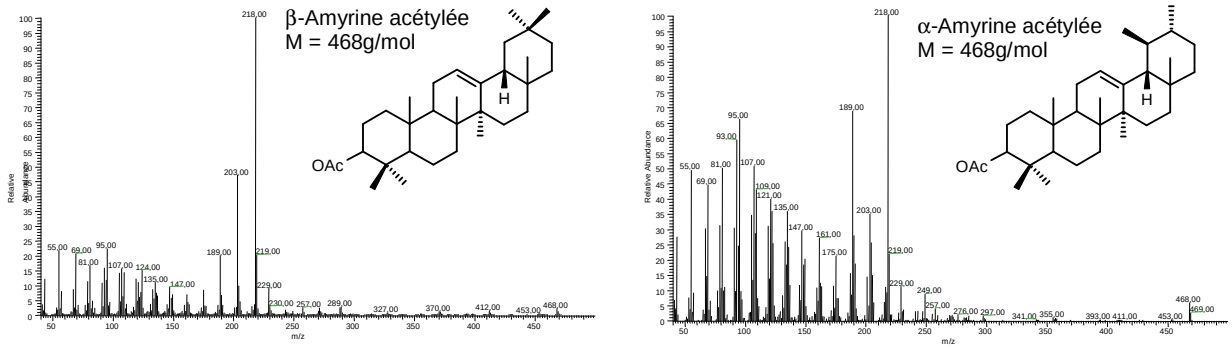


Figure I.47. Spectres de masse de la β- et l'α- amyrine acétylée

La β-amyrine est présente tout au long du compostage alors que la forme α apparaît après 35 jours de compostage. Cette différence peut s'expliquer par la chaîne biosynthétiques conduisant à ces composés présentés figure I.48. En effet la β-amyrine est directement obtenue à partir du cation oléanyle alors que la forme α passe par l'intermédiaire du cation ursanyle. Nous avons aussi observé la forme oxydée (cétone) de la β-amyrine tout au long du compostage.

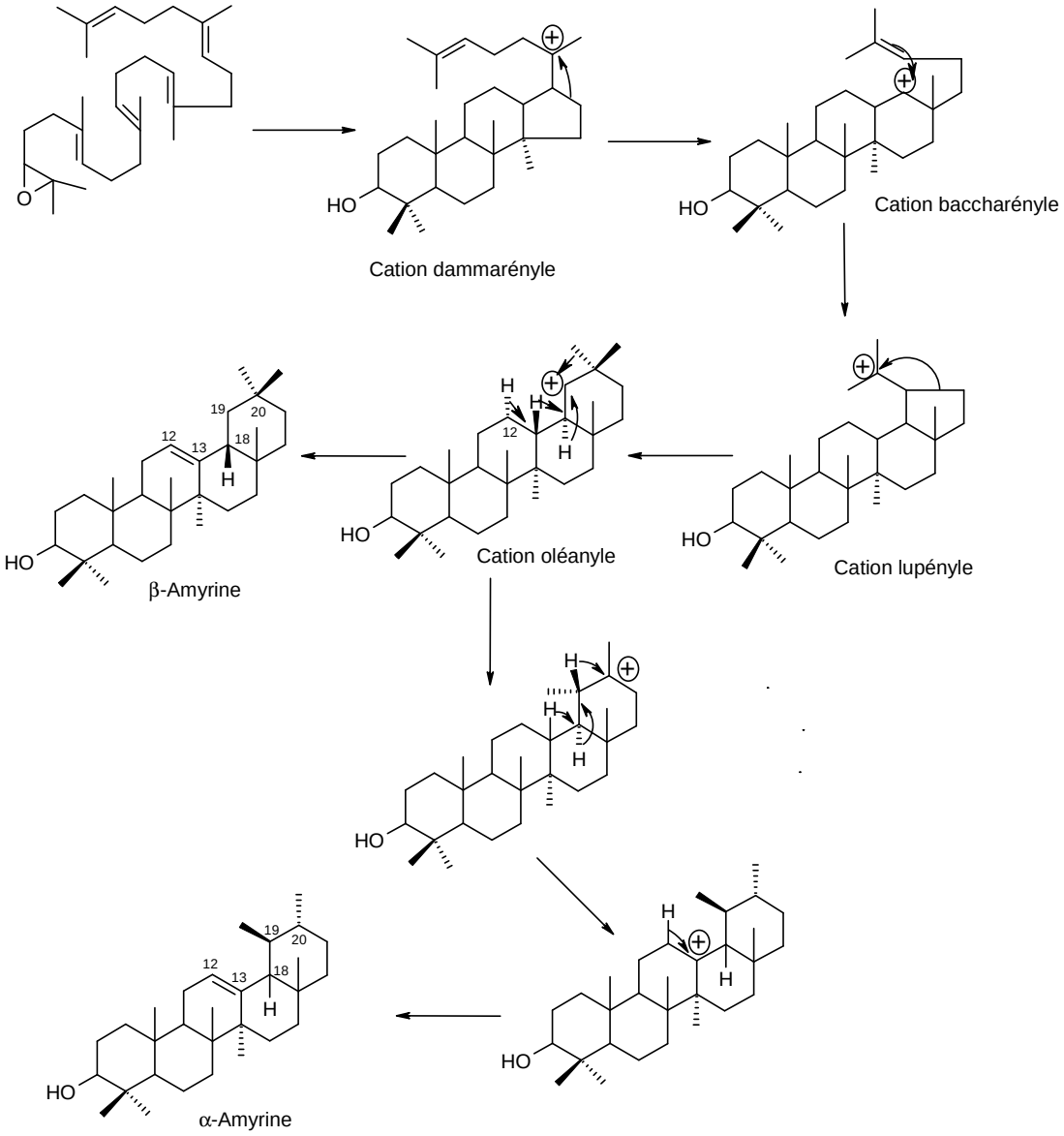


Figure I.48. Chaînes biosynthétiques conduisant aux α- et β-amyrines à partir de l'époxysqualène (Mahato et Sen, 1997)

La quantité de la cétone provenant de l'oxydation bactérienne de la β-amyrine augmente au cours du compostage aux dépens de l'alcool. Le rapport de la forme alcool sur la forme cétone, présenté dans le tableau I.8 et sur la figure I.49, diminue de manière importante entre 13 et 35 jours puis il se stabilise à une valeur proche de 0.5 indiquant que la β-amyrénone est observé dans des proportions deux fois plus importantes que l'alcool en fin de compostage.

Tableau I.8. Rapport des proportions de la β-amyrine (alcool) par rapport à la β-amyrénone (cétone)

	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
Alcool/Cétone2	/	238	0.6	0.3	0.6	0.6

Le suivi de ces deux composés au cours du compostage peut servir d'évaluation de la maturité de compost de déchets verts et bio-déchets.

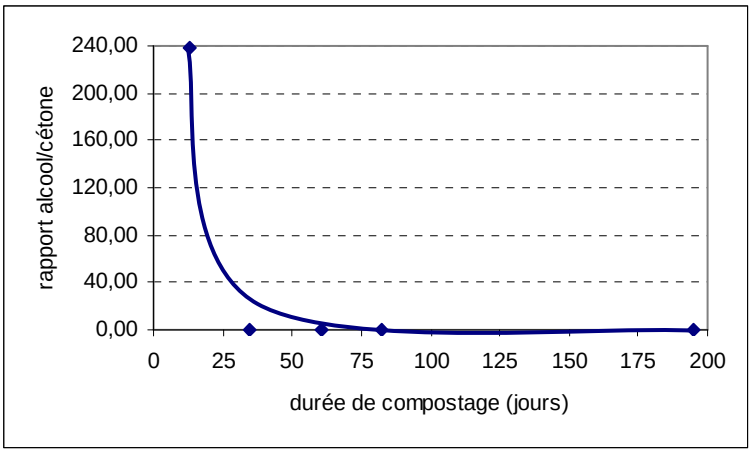


Figure I.49. Évolution du rapport β-amyrine/β-amyrénone (alcool/cétone 2)

II.4. Les acides gras

L'analyse des fractions acide et polaire a mis en évidence la présence de différents composés acides.

La distribution d'acides gras, identifiés sous forme d'esters méthyliques, est bimodale (figure I.50). Dans le mode court les acides en C_{16} et C_{18} sont ubiquistes et les composés iso- et antéiso- (i, a) en C_{15} et C_{17} ainsi que les insaturés $C_{18:1}$ et $C_{18:2}$ indiquent une origine bactérienne. Le mode long (C_{20}-C_{32}) majoritairement pair est caractéristique d'une origine végétale.

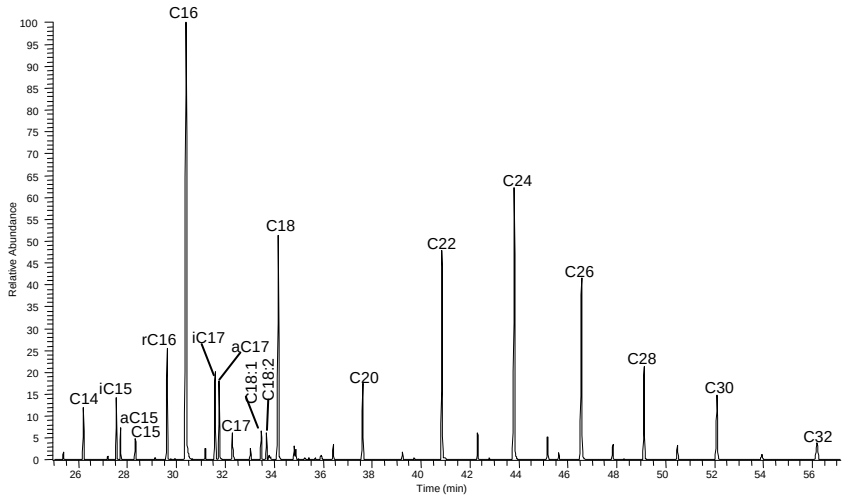


Figure I.50. Fragmentogramme (m/z = 74) de la distribution des acides gras identifiés sous forme d'esters méthyliques dans les lipides acides de L5-04-195

Le calcul de l'indice CPI_a (Carbon Preferential Index) permet de caractériser l'évolution des distributions des acides gras végétaux (tableau I.9, figure I.51).

Il est défini par l'équation suivante :

$$CPI_a = \frac{\sum(C20 - C32)_{Pairs}}{\sum(C21 - C31)_{Impairs}}$$

Tableau I.9. Évolution du CPI_a au cours du compostage

	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
CPI_a	12.2	11.2	10.1	7.5	10.2	7.4

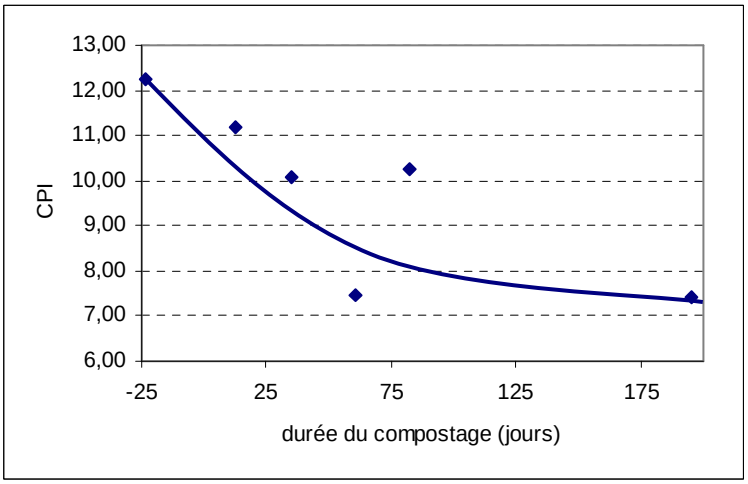


Figure I.51. Évolution du CPI_a au cours du compostage

L'indice CPI_a diminue et se stabilise avec la maturité du compost indiquant que le caractère végétal des acides gras est moins marqué. Cette évolution était prévisible compte tenu que les microorganismes colonisent le milieu et dégradent les composés organiques.

L'indice CPI_a peut donc être utilisé comme critère d'évaluation de la maturité du compost.

En début de compostage (LB-17, B5-13 et B5-35) des séries d'α-hydroxyacides ont été identifiées après dérivation sous leur forme acétylées et méthylées. Dans le cas des échantillons LB-17 et B5-35, le mode long (C_{22} au C_{26}) n'a pas de parité marquée alors que dans l'échantillon B5-13, le mode long (C_{20} au C_{26}) est majoritairement pair. Ces composés sont exclusivement bactériens et proviennent de l'oxydation des acides gras végétaux par les microorganismes (Eglinton *et al.*, 1968 ; Cranwell, 1984). Leur présence dans ces échantillons est logique car les composts ont été prélevés durant la phase thermophile du compostage, qui est la phase au cours de laquelle les microorganismes sont le plus actifs.

Des diacides linéaires sont identifiés sous formes de diesters méthyliques dans tous les composts excepté dans B5-13, ils peuvent avoir deux origines : végétale ou oxydation des monoacides correspondants. La distribution bimodale présente un mode court C_{16} au C_{18} et un mode long C_{20} au C_{29} majoritairement impair d'origine végétale excepté dans le compost L5-04-195 ou le mode long est majoritairement pair. Toutefois cette distribution très proche de celle des monoacides plaide en faveur d'une oxydation de ces derniers.

III. Conclusion

Les lipides du compost représentent la fraction la plus accessible (et la plus facilement analysable) donc probablement la plus facilement biodégradable de la MO, leur étude est donc très intéressante. Les lipides sont en effet à la fois des marqueurs d'origine mais aussi d'évolution de la MO. L'activité bactérienne est visible dans cette fraction par les produits d'oxydation.

Le suivi des quantités des différentes familles de composés identifiés traduit l'activité biologique au cours du compostage. En effet, la quantité d'hydrocarbures, de terpènes isoprénoïques et de diterpènes diminue fortement en début de compostage. De la même manière la quantité de monoacides gras observés diminue alors que celle en diacides augmente. Les distributions de ces deux familles (mode long pair) confirment l'ω-oxydation microbienne des monoacides en diacides.

Les hydrocarbures sont identifiés du C_{21} au C_{33} et sont majoritairement pairs ce qui est caractéristique d'une origine végétale. Les composés terpéniques observés sont principalement d'origine végétale avec les diterpènes caractéristiques des angiospermes et les triterpènes, des gymnospermes. L'origine végétale est confirmée par la distribution en acide gras : mode long majoritairement pair.

La présence de terpènes oxydés et des acides gras ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} et insaturés en C_{16} et C_{18} indique une contribution bactérienne.

La stigmastadiènone et la β-amyrénone sont les produits de l'oxydation bactérienne du β-sitostérol et de la β-amyrine. L'évolution des rapports des proportions relatives de l'alcool par rapport à la cétone diminue fortement entre 13 et 35 jours de compostage pour atteindre respectivement une valeur proche de 0 et 0.6 à maturité. **Le suivi de ces quatre composés au cours du compostage peut servir d'évaluation de la maturité de compost de déchets verts et bio-déchets**.

Le calcul de l'indice CPI dans le cas du mode long des acides gras met en évidence une diminution de la contribution végétale au cours du compostage. En effet, l'indice CPI_a diminue puis se stabilise après 2 mois. **L'indice CPI_a peut donc servir de critère d'évaluation de la maturité d'un compost de déchets verts et bio-déchets.**

Le tableau I.10 regroupe l'évolution des nouveaux critères d'évaluation de la maturité du compost mis en évidence lors de l'analyse des lipides.

Tableau I.10. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire des lipides du compost étudié

Critère de maturité	Tendance	Temps de stabilisation	Valeur caractéristique
Quantité de lipides	Diminution	2 mois	15000 ppm
Alcool/cétone1	Diminution	2 mois	Proche de 0
Alcool/cétone2	Diminution	2 mois	0.6
CPI_a	Diminution	2 mois	7.5

Les triterpènes tétra- et pentacycliques présentent l'avantage d'une probable plus grande résistance dans le milieu, y compris dans les sols, par rapport aux autres composés aliphatiques. Lors du suivi de l'apport de compost sur un sol il sera intéressant de suivre l'incorporation de ces composés.

Chapitre III :

Étude des "substances humiques"

Les "substances humiques" constituent les fractions majoritaires de la MO des composts. Moins biodégradable que celui des lipides, ce compartiment augmente avec la maturité montrant la complexité de la MO. Après la caractérisation globale (analyse élémentaire, infrarouge et analyses thermiques), nous présenterons les résultats de la thermochimiolyse des "acides humiques" et des "humines".

I. Caractérisation globale

I.1. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des "substances humiques" sont présentés dans le tableau I.11.

Tableau I.11 Analyse élémentaire des "substances humiques" séchées à 105℃, exprimée en g/kg

Compost	Fractions	Quantités relatives (%)	C_{org}	N_{tot}	C_{org}/N_{tot}
LB-17	AH	11.0	379	27.9	13.6
	AF	7.7	28	2.14	13.1
	HU	58.3	274	10.5	26.1
B5-13	AH	13.4	256	25.2	10.2
	AF	7.8	55	3.09	17.8
	HU	57.4	285	13.1	21.8
B5-35	AH	15.6	406	44.9	9.0
	AF	5.8	31.1	3.15	9.9
	HU	51.1	225	12.8	17.6
B5-61	AH	23.1	414	49.4	8.4
	AF	8.3	28	2.88	9.7
	HU	57.3	203	10.6	19.2
B5-82	AH	26.6	376	44.1	8.5
	AF	7.3	24.7	2.66	9.3
	HU	46.6	172	10.6	16.2
L5-04-195	AH	33.0	369	49.4	7.5
	AF	8.3	5.28	0.72	7.3
	HU	45.2	131	8.86	14.8

Les "substances humiques" représentent plus de 80% de la MO des composts. Les "acides fulviques" sont présents en quantité relativement stable au cours du compost tandis que la proportion des "acides humiques" augmente au profit de "l'humine". L'analyse montre que les "acides humiques" sont deux fois plus riches en C_{org} que les "humines" sauf dans le cas du compost B5-13. De la même manière la quantité d'azote est sensiblement plus importante dans les "acides humiques", ce qui induit un rapport C/N des "acides humiques" inférieur à celui des "humines". Les "acides fulviques" représentent la fraction la moins riche en carbone organique et en azote. Toutefois le rapport C/N pour cette fraction est sensiblement comparable à celui obtenu pour les "acides humiques" excepté pour le compost B5-13.

I.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des "acides humiques" et des "humines" ont été réalisés en réflexion diffuse et sont reportés sur la figure ci-dessous (figure I.52).

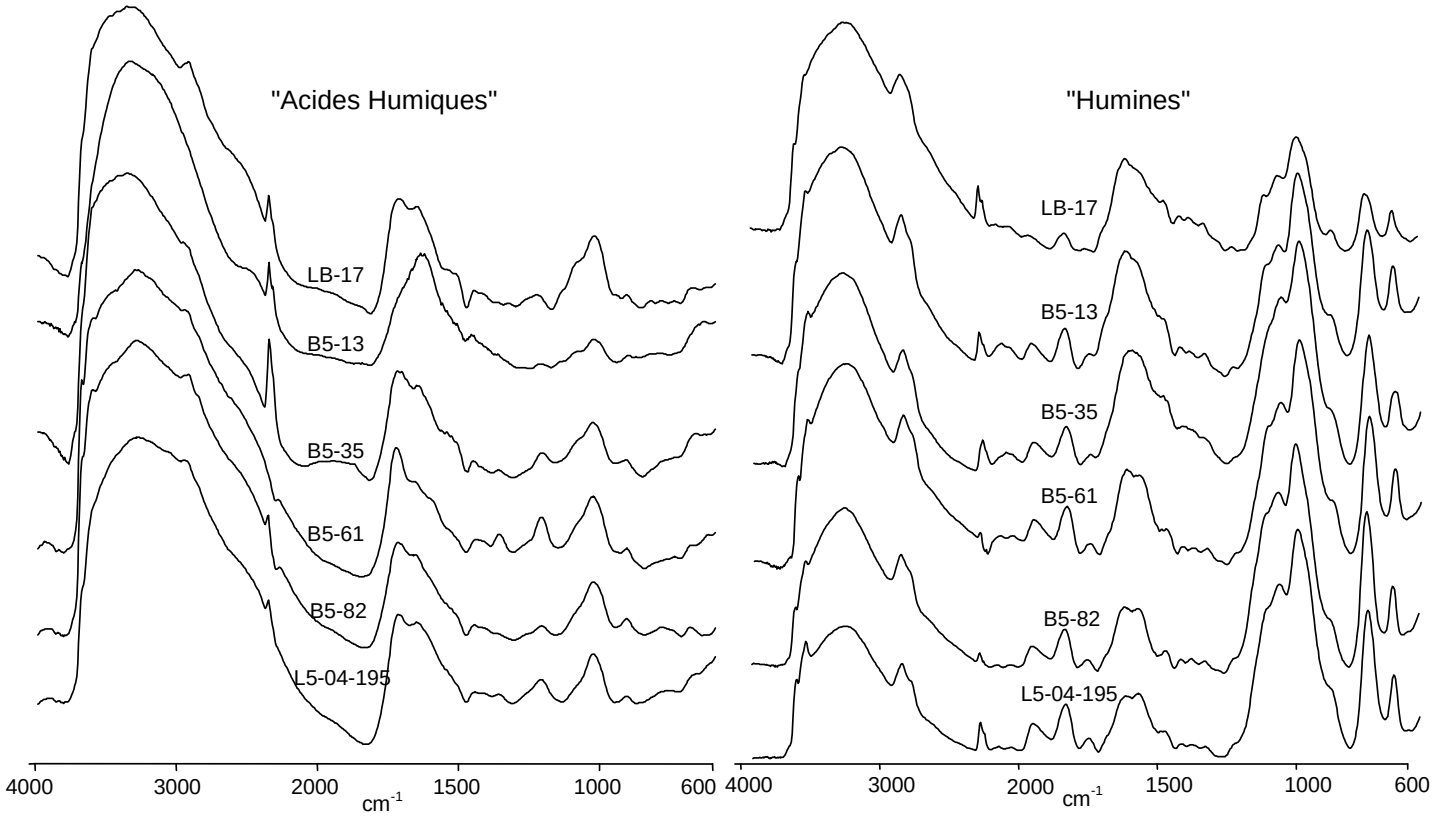


Figure I.52. Spectres infrarouge des substances humiques des composts

Les spectres IR des AH obtenus au cours du compostage sont assez proches. Les bandes observées dans tous les spectres correspondent aux fonctions alcools (3000 et 3600 cm^{-1}), aux structures aromatiques (1600 cm^{-1} et entre 600 et 900 cm^{-1}) et aliphatiques (2820 et 2950 cm^{-1}). Les bandes entre 1000 et 1250 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-O des fonctions éthers, alcools et des polysaccharides.

Les spectres IR des HU évoluent au cours du compostage. Une nette variation d'intensité relative des bandes OH et C-O apparaît au cours du compostage. Les rapports d'intensités des bandes relatives aux fonctions alcool et aux fonctions aliphatiques (C-H) par rapport à l'intensité de la bande relative aux fonctions éther (liaisons C-O) sont présentés dans le tableau I.12 et sur la figure I.53.

Tableau I.12. Valeur des rapports des intensités des bandes des alcools et des aliphatiques par rapport à la bande des éthers des spectres infrarouge des "humines".

Composts	C-H/C-O	O-H/C-O
LB-17	1.55	2.00
B5-13	0.79	1.13
B5-35	0.52	0.86
B5-61	0.67	0.89
B5-82	0.52	0.72
L5-04-195	0.41	0.58

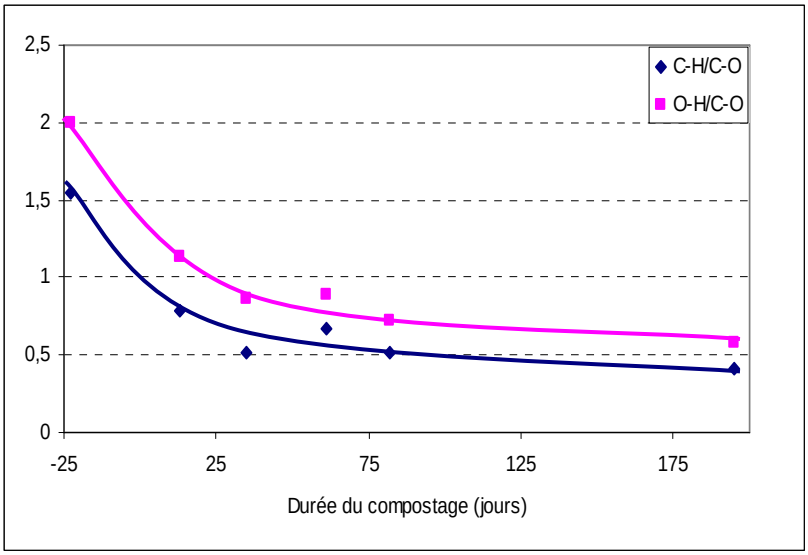


Figure I.53. Évolution des rapports des intensités des bandes relatives aux fonctions aliphatiques et alcools par rapport à celle des fonctions éthers dans les spectres infrarouge des "humines".

Les deux rapports diminuent avec l'avancement du compostage ce qui traduit l'oxydation de la MO des "humines". Ces évolutions sont en accord avec celles observées sur les spectres infrarouges des composts bruts. Il semblerait que la MO oxydée s'incorpore préférentiellement dans le compartiment "humines".

I.3. Analyses thermiques

Les taux de MO dans les "acides humiques" et les "humines" ont été déterminés par analyses thermiques réalisées sous atmosphère oxydante (figure I.54). Les phénomènes observés sur les courbes thermo-diffférentielles des "acides humiques" sont différentes de ceux observés pour les "humines" ou les composts bruts.

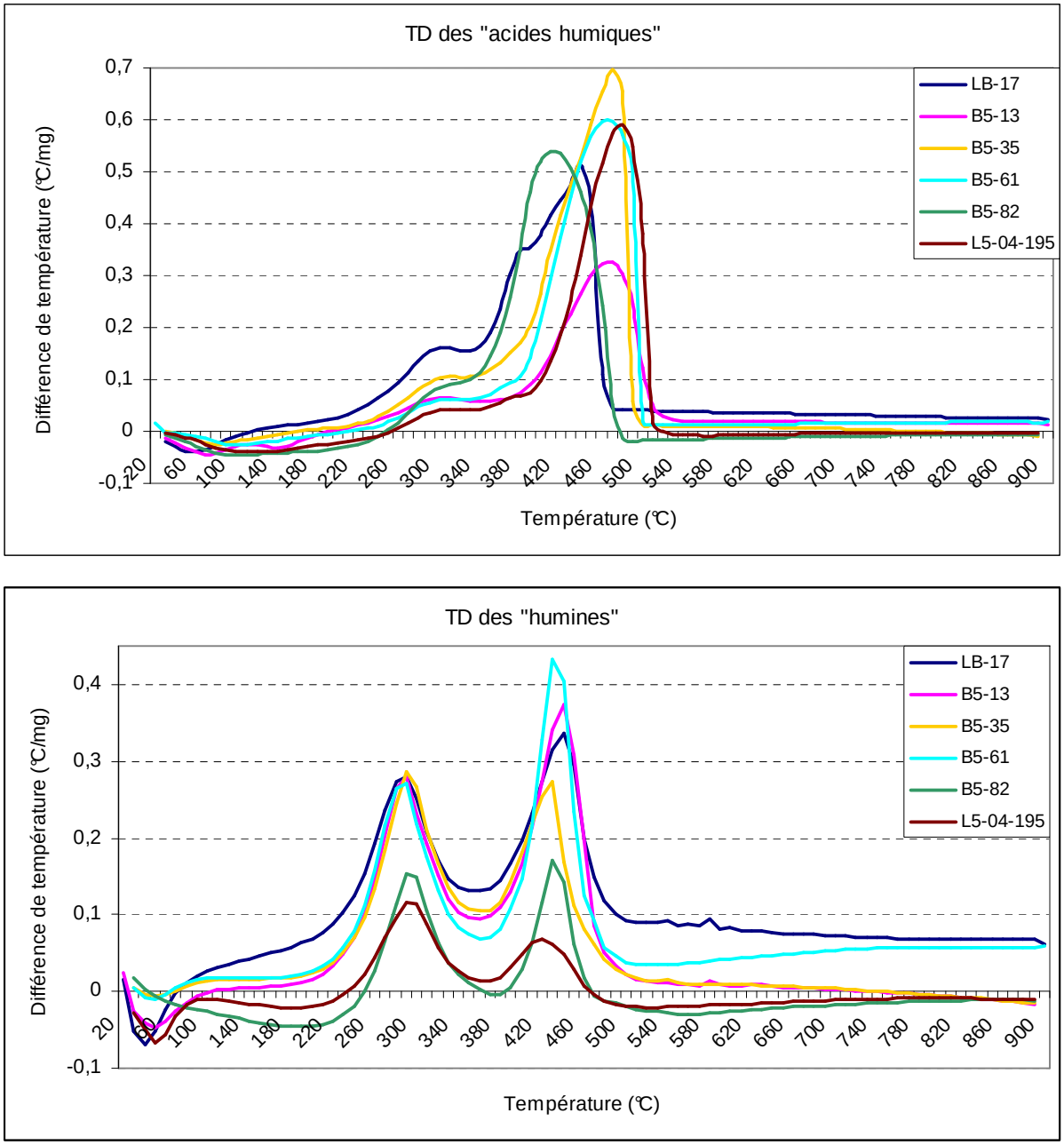


Figure I.54. ATD des "substances humiques" des composts

Le phénomène endothermique observé entre 25 et 200°C correspond à la déshydratation des échantillons. Entre 200 et 550°C, plusieurs exothermes peuvent apparaître. Dans le cas des composts bruts, ces deux exothermes correspondent à deux formes de MO : aliphatiques (250 – 350°C) et aromatiques moins volatils (400 – 550°C).

Dans le cas des "acides humiques", un seul exotherme est observé avec un maximum à 450°C. Les composés volatils sont donc absents des AH constitués exclusivement de MO aromatique plus complexe.

Les courbes thermo-différentielles de "l'humine" indiquent une structure plus aliphatique que celle des AH ce qui a déjà été observés par pyrolyse des substances

humiques des sédiments récents (Grasset, 1997 ; Guignard, 2001 ; Deport, 2002). Comme dans le cas des composts bruts, le rapport R_{ATD} permet d'observer l'évolution du caractère aliphatique ou aromatique de la MO (tableau I.13). Dans le cas des "humines" le rapport R_{ATD} est constant tout au long du compostage, la complexation de la MO que nous avons observée par infrarouge ne se traduit donc pas par une aromatisation mais plutôt par une fonctionnalisation de la MO.

Tableau I.13. Pertes de masse et domaines de température associés aux pics exothermiques observés dans les ATD des "humines". Valeur du rapport R_{ATD}.

Compost	150-550℃	150-350℃	350-550℃	Rapport R_{ATD}
LB-17	51.1	30.5	20.6	0.68
B5-13	49.7	28.7	21	0.73
B5-35	38.4	22.9	15.5	0.68
B5-61	41.9	23.7	18.2	0.77
B5-82	33	20.2	12.8	0.63
L5-04-195	20.2	11.9	8.3	0.70

II. Thermochimiolyse analytique

Les pyrogrammes des "acides humiques" et des "humines" (figure I.55) sont principalement constitués de monoacides et de diacides gras identifiés sous formes d'esters et de diesters méthyliques. Des composés aromatiques dérivés de la lignine (annexe 5) et des ω-méthoxyesters ont aussi été observés. La contribution ligneuse est plus importante dans le cas des "humines".

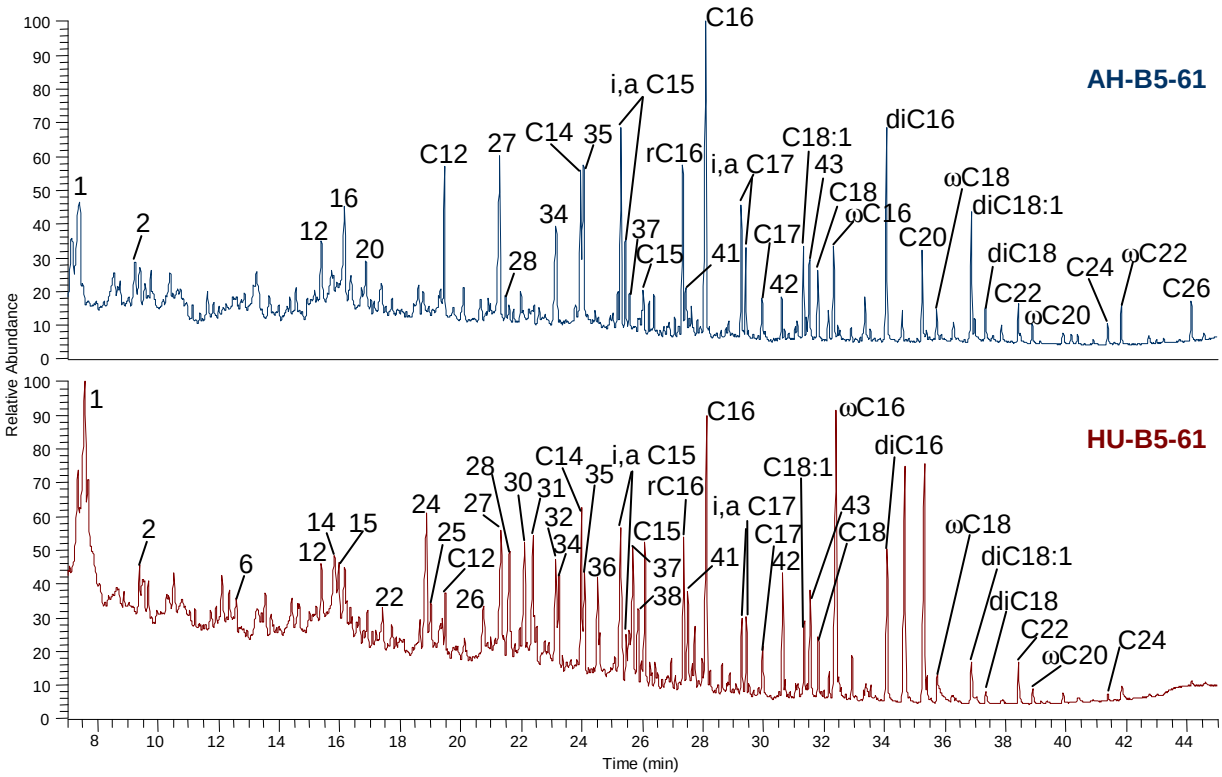


Figure I.55. Pyrogrammes des "substances humiques" du compost B5-61

Les acides gras sont identifiés dans la gamme allant du C_{12} au C_{28}. Les composés longs allant du C_{20} au C_{28} majoritairement pairs sont caractéristiques d'une origine végétale. Les composés ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} ainsi que les composés insaturés en C_{18} indiquent une contribution bactérienne. Le rapport des quantités relatives des acides ramifiés sur les linéaires correspondants obtenus par thermochimiolyse des "acides humiques" et des "humines" est reporté dans le tableau I.14.

Tableau I.14. Valeur du rapport des quantités d'acides ramifiés C_{15}, C_{16} et C_{17} sur celles des acides linéaires correspondant obtenu lors de la thermochimiolyse des "substances humiques".

Composts	AH	HU
LB-17	0.79	1.07
B5-13	0.65	1.85
B5-35	0.81	0.78
B5-61	1.93	2.14
B5-82	0.98	5.74
L5-04-195	1.07	0.85

Ce rapport évolue de façon aléatoire au cours du compostage, il ne suit pas de tendance précise. Les monoacides bactériens ne sont pas présents de façon claires dans la trame "humique", cela semble indiquer qu'il n'y a pas de lien direct entre les monoacides libérés lors de la pyrolyse des composts bruts et ceux libérés dans le cas des "substances humiques".

Les diacides saturés en C_{16}, C_{18} et C_{20} ainsi que le diacide insaturé en C_{18} ont été identifiés au cours du compostage. Le rapport di- sur monoacides est présenté dans le tableau I.15, il peut être considéré comme un indicateur d'activité microbienne.

Tableau I.15. Valeur du rapport des quantités des diacides gras sur celles des monoacides gras obtenu lors de la thermochimiolyse des "substances humiques".

Composts	AH	HU
LB-17	1.01	1.34
B5-13	1.55	1.00
B5-35	1.34	0.77
B5-61	0.50	1.59
B5-82	0.55	3.03
L5-04-195	0.49	0.90

Ce rapport évolue au cours du compostage uniquement dans le cas des "acides humiques" (figure I.56). Ce rapport diminue en début de compostage puis se stabilise après deux mois et demi. Cette évolution est différente de celle observé lors des pyrolyses des composts bruts. Cette différence tend à montrer qu'il n'y a pas d'humification dans le sens incorporation des monoacides ou diacides des lipides "libres" dans les "substances humiques".

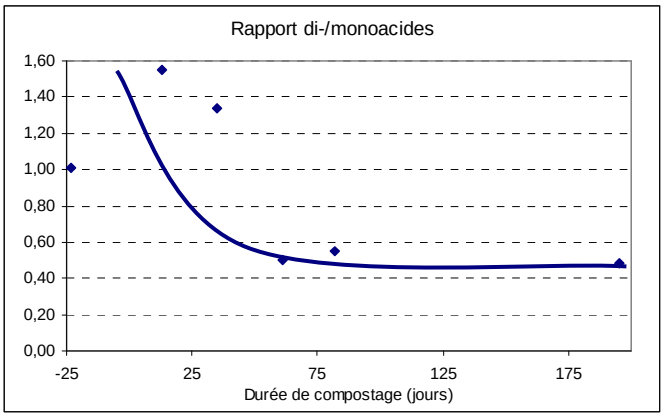


Figure I.56. Évolution du rapport di-/monoacides gras produits par pyrolyse des "acides humiques", au cours du compostage

III. Conclusion

L'analyse élémentaire des "substances humiques" des composts a montré que les "acides fulviques" sont le compartiment le moins riche en C_{org} tandis que les "acides humiques" sont le compartiment le plus riche. L'azote est présent en quantité plus importante dans les "acides humiques", ce qui induit un rapport C/N largement inférieur pour les "acides humiques" par rapport aux "humines" et aux "acides fulviques".

La caractérisation des "acides humiques" par spectroscopie infrarouge ne permet pas de mettre en évidence des modifications de la MO. Les spectres infrarouges des "humines" évoluent au cours du compostage. En effet, en début de compostage, la bande caractéristique des alcools domine le spectre, puis diminue nettement après 35 jours de compostage au profit de la bande des fonctions éther. Les rapports d'intensité des fonctions aliphatiques et alcools par rapport aux fonctions éther semblent donc être des indicateurs de l'évolution de la MO. Ces rapports diminuent avec la maturité pour se stabiliser après 80 jours de compostage, ce qui traduit l'oxydation de la MO des "humines".

Les analyses thermiques des AH et HU ont montré que la MO de ces deux fractions est différente. Les AH sont constitués exclusivement de MO aromatique peu volatile tandis que les HU sont plus aliphatiques.

La thermochimiolyse en présence de TMAH des AH et HU a mis en évidence la présence de composés ligneux, d'acides gras bactériens (ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} et insaturé en C_{18}) et végétaux (mode long pair) identifiés sous formes d'esters méthyliques, ainsi que des diacides identifiés eux aussi sous formes de diesters méthyliques. Les HU semblent plus riches en composés ligneux que les AH ce qui indiquerait que la MO des HU est moins biodégradable que celle des AH.

Le rapport R_{py} (acides ramifiés / linéaires correspondants) n'évolue pas suivant une tendance précise au cours du compostage dans les "substances humiques". Au contraire ce

rapport augmentait puis se stabilisait dans les composts bruts. Ces différentes tendances montrent que les acides bactériens ne sont pas incorporés dans les SH.

Le rapport di-/monoacides dans les HU ne suit pas non plus de tendance. Dans le cas des AH, ce rapport diminue contrairement à ce qui avait été observé dans le cas du compost brut, puis se stabilise après deux mois de compostage. Ceci indique que l'humification ne fait pas intervenir l'incorporation des monoacides ou diacides dans les AH. D'autre part ce rapport peut être considéré comme un critère de maturité.

Les différences entre les "substances humiques" et le compost brut semblent montrer que la biodégradation de la MO des composts est un processus plus favorable que l'incorporation de cette MO dans les "substances humiques".

Chapitre IV :

Minéralisation en conditions contrôlées

La minéralisation d'un compost est représentative de sa biodégradabilité et constitue donc un bon critère d'évaluation de la maturité. Trois composts de maturités différentes ont été sélectionnés : deux composts immatures B5-13 et B5-35 et un compost mature B5-82. D'après le test d'auto-échauffement, les composts B5-13 et B5-35 correspondent à des composts frais de classe III et le compost B5-82 à un compost mature de classe V.

Le sol utilisé provient de l'ORE de Lusignan, il s'agit d'un sol limoneux dont les caractéristiques seront présentées dans le chapitre I de la partie II. Les composts B5-13, B5-35 et B5-82 ont été apportés à raison de 54 T/ha ce qui correspond respectivement à un apport de 16, 14 et 12 T/ha de C_{org}.

I. Suivi de la minéralisation du carbone

La quantité de carbone minéralisée est déterminée par piégeage du dioxyde de carbone dans de la soude (1 M) et dosage de cette dernière par une solution d'acide chlorhydrique (1 M).

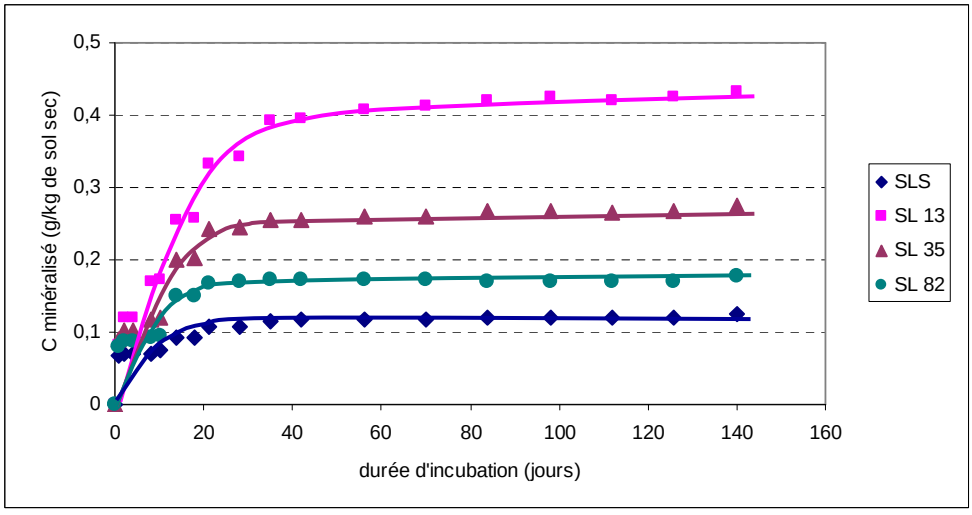


Figure I.57. Évolution de la minéralisation du carbone au cours des incubations

L'apport de compost immature (B5-13 et B5-35) sur le sol augmente sensiblement le taux de minéralisation par rapport à l'apport d'un compost mature (B5-82), l'activité de la microflore du sol étant probablement stimulée. D'autre part la MO immature est plus facilement minéralisable. Le palier de minéralisation est de ce fait plus long à atteindre dans le cas du compost immature (42 jours) que dans le cas des composts mûrs ou du sol témoin (25 jours) (figure I.57).

L'impact direct de chacun des composts sur la minéralisation est plus visible sur la figure I.58 où la quantité de carbone minéralisée est exprimée en fonction du COT.

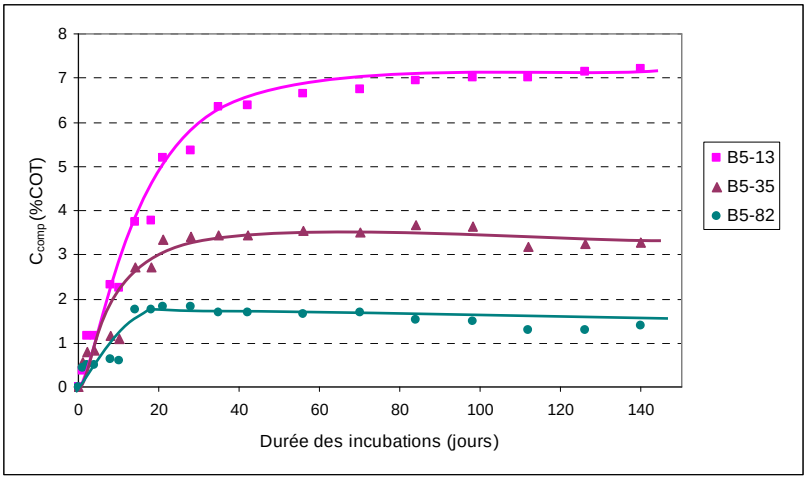


Figure I.58. Évolution de la minéralisation du carbone des composts au cours des incubations exprimée en fonction du C_{org} total de chaque compost

La quantité de dioxyde de carbone produit diminue avec la maturité car la quantité de composés biodégradables diminue. Le compost le moins mature est le plus fortement minéralisé bien que cette minéralisation ne concerne que 8% du COT. Cette quantité de carbone (8%) pour un compost de biodéchets et de déchets verts de classe III (test d'auto-échauffement) est surprenante pour un tel compost. On pouvait en effet s'attendre à des quantités de carbone minéralisée largement supérieures, de l'ordre de 15% (Francou, 2003).

II. Suivi de la minéralisation de l'azote

L'azote minéralisé est suivi sous ses deux formes : ions ammoniums et ions nitrates. Les ions ammoniums sont dosés par distillation Kjeldhal et les ions nitrates par absorption UV à 230 et 275 nm suivant le calcul $A(NO_3) = A(230nm) – 1.37 * A(275nm)$.

Aucune trace d'ion ammonium n'a été détectée lors du dosage par distillation Kjeldhal, nous pouvons donc dire que l'azote n'est minéralisé que sous la forme d'ions nitrates. Les courbes de minéralisations sont présentées en mg d'azote minéralisé par kg de matière sèche (figure I.59).

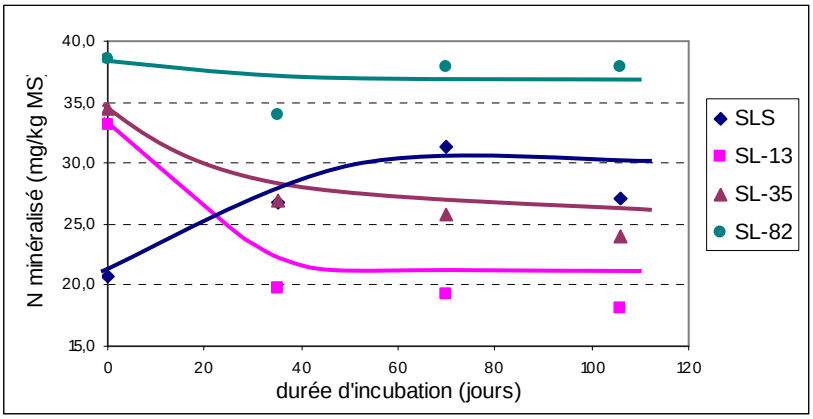


Figure I.59. Évolution de la minéralisation de l'azote au cours des incubations

Les échantillons de sol additionnés de compost peu mature (B5-13, B5-35) minéralisent moins que le sol seul car les incubations sont réalisées en conditions d'azote limitant. L'azote du compost est probablement utilisé par la microflore du sol. L'azote n'est pas minéralisé dans le cas du compost mature (B5-82).

III. Conclusion

La minéralisation du carbone et de l'azote sont effectivement de bons critères d'évaluation de la maturité d'un compost. Il apparaît de plus, de manière évidente que l'apport de compost à un impact immédiat sur l'activité biologique du sol en stimulant la microflore et en lui apportant des nutriments.

Chapitre V :

Synthèse des résultats obtenus

Conclusions

La caractérisation globale du compost a montré que celui-ci peut être considéré comme mature après deux mois et demi de compostage. En effet, les différents paramètres physico-chimiques (pH, test d'auto-échauffement, taux de MO, C_{org}, rapport C/N, rapport AH/AF) se stabilisent à des valeurs que l'on peut considérer comme caractéristiques d'un compost de bio-déchets et déchets verts mature (tableau I.16).

Tableau I.16. Évolution des critères physico-chimiques d'évaluation de la maturité de notre compost de déchets verts et de bio-déchets

Critère de maturité	Tendance	Valeur seuil
MO	Diminution	350 g/kg
C_{org}	Diminution	200 g/kg
Rapport C/N	Diminution	11
pH	Augmentation	8.6
AH / AF	Augmentation	4

Nous avons caractérisé la MO des composts par analyses thermiques sous atmosphères oxydante (air) et inerte (argon). Les analyses réalisées sous atmosphère oxydante montrent que la MO des composts est constituée de composés "volatils" essentiellement aliphatiques (carbohydrates) et de composés aromatiques de plus haut poids moléculaire. Les proportions relatives de ces deux formes de MO évoluent au cours du compostage. Ainsi le calcul du rapport R_{ATD} des pertes de masse associées aux composés aromatiques sur celles associés aux composés aliphatiques évolue avec le compostage. **Ce rapport R_{ATD} augmente en début de compostage puis se stabilise après de mois et demi de compostage à une valeur de 0.7.**

L'analyse des composés volatils des composts par thermodésorption a montré qu'après deux mois de compostage, ces composés n'étaient plus présents en quantité suffisante pour être détectés. Les composés identifiés jusqu'à deux mois de compostage

sont principalement des diterpènes. Quelques monoterpènes et sesquiterpènes ont été identifiés en début de compostage.

La thermochimiolyse en présence de TMAH a mis en évidence deux liens entre la structure moléculaire des composts et l'évolution de la maturité. Ces composts sont constitués de composés aromatiques dérivés de la lignine, de dérivés azotés, de motifs furanosiques, d'acides et de diacides identifiés respectivement sous forme d'esters et de diesters méthyliques. Les acides ont une double origine : bactérienne (composés ramifiés et insaturés) et végétale (mode long pair). **Le calcul du rapport des proportions des composés ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} par rapport aux composés linéaires correspondants augmente puis se stabilise au cours du compostage. De même le rapport de la quantité de diacides par rapport aux monoacides augmente puis se stabilise avec la maturité**. L'évolution du rapport di-/monoacides nous renseigne sur l'origine des diacides et privilégie l'oxydation bactérienne en position ω des monoacides.

Par comparaison avec les résultats obtenus sur le compost L3-04 qui a servi lors de l'essai au champ, nous avons pu attribuer à ces rapports des valeurs caractéristiques d'un compost de bio-déchets et de déchets verts mature (tableau I.17).

Tableau I.17. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire d'un compost de déchets verts et de bio-déchets

Critère de maturité	Tendance	Temps de stabilisation	Valeur caractéristique
R_{ATD}	Augmentation	2 mois	0.7
Ramifiés/linéaires	Augmentation	2 mois	1
Di-/monoacides	Augmentation	2 mois	0.8

Nous nous ensuite sommes intéressés à l'étude des lipides, qui constituent un compartiment de la MO particulièrement sensible à la biodégradation. La quantité de lipides extraits diminue fortement en début de compostage puis se stabilise après deux mois. Après extraction, les lipides ont été séparés en fractions neutre, acide et polaire. Les quantités de composés neutres et acides sont stables tout au long du compostage alors que la quantité des composés polaires diminue. Ces composés polaires sont vraisemblablement biotransformés au cours du processus de compostage.

L'étude structurale a mis en évidence des composés caractéristiques d'une contribution végétale (hydrocarbures long impairs, acides gras long pairs, sesqui-, di- et triterpènes) et d'une contribution bactérienne (acides gras ramifiés et insaturés, hopanes).

Le suivi des quantités des différentes familles de composés identifiés traduit l'activité biologique au cours du compostage. En effet, la quantité d'hydrocarbures, de terpènes isoprénoïques et de diterpènes diminue fortement en début de compostage. De la même manière la quantité de monoacides observés diminue alors que celle en diacides augmente.

Les distributions de ces deux familles (mode long pairs) confirme l'oxydation microbienne des monoacides en diacides.

La stigmastadiènone et la β-amyrinone sont les produits de l'oxydation bactérienne du β-sitostérol et de la β-amyrine. L'évolution des rapports des proportions relatives de l'alcool par rapport à la cétone diminue fortement entre 13 et 35 jours de compostage pour atteindre respectivement une valeur proche de 0 et 0.6 à maturité. **Le suivi de ces quatre composés au cours du compostage peut servir d'évaluation de la maturité de compost de déchets verts et bio-déchets**.

Le calcul de l'indice CPI dans le cas du mode long des acides gras met en évidence une diminution de la contribution végétale au cours du compostage. En effet, l'indice CPI_a diminue puis se stabilise après 2 mois. **L'indice CPI_a peut donc servir de critère d'évaluation de la maturité d'un compost de déchets verts et biodéchets.**

Le tableau I.18 regroupe l'évolution des nouveaux critères d'évaluation de la maturité du compost mis en évidence lors de l'analyse des lipides.

Tableau I.18. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire des lipides du compost

Critère de maturité	Tendance	Temps de stabilisation	Valeur caractéristique
Quantité de lipides	Diminution	2 mois	15000 ppm
Alcool/cétone1	Diminution	2 mois	Proche de 0
Alcool/cétone2	Diminution	2 mois	0.6
CPI_a	Diminution	2 mois	7.5

La caractérisation à l'échelle moléculaire des composts s'est poursuivie par l'étude des "substances humiques". L'analyse élémentaire des "substances humiques" a montré que les "acides humiques" sont le compartiment le plus riche en C_{org} et en azote total et les "acides fulviques" sont les plus pauvres en C_{org}. Le rapport C/N diminue avec la maturité du compost dans le cas des "acides humiques". La spectroscopie infrarouge des "acides humiques" ne montre pas de modifications importantes de la MO au contraire des "humines". La bande caractéristique des fonctions alcools, majoritaire en début de compostage, diminue au profit de la bande correspondant aux fonctions éther au fur et à mesure du compostage. La MO des "humines" semble se complexifier au cours du compostage.

L'analyse thermique des "acides humiques" a montré que la MO est présente sous une seule forme essentiellement aromatique (un seul phénomène exothermique à 450°C) alors que dans le cas des "humines", la MO est présente sous deux formes. Toutefois, contrairement aux composts bruts, le rapport R_{ATD} calculé dans le cas des "humines" est stable tout au long du compostage.

La thermochimiolyse des "substances humiques" montre une plus grande variété de composés ligneux dans le cas des "humines" que dans celui des "acides humiques". Des

acides gras et des diacides gras ont été identifiés sous forme d'esters et de diesters méthyliques. Les acides gras identifiés ont une double origine bactérienne et végétale. Le rapport des acides ramifiés/liénaires calculé pour chaque "substance humique", n'évolue pas au cours du compostage. Le rapport di-/monoacides n'évolue pas dans le cas des "humines" alors qu'il diminue puis se stabilise dans le cas des "acides humiques".

Nous pouvons donc en conclure que la biotransformation de la MO des composts est favorisée par rapport à son incorporation au sein des "substances humiques".

La minéralisation du carbone et de l'azote de trois composts de maturité différente a été suivie en conditions contrôlées avec un sol limoneux peu riche en MO. Les composts matures étant moins riches en composés biodégradables, ils minéralisent peu. Le suivi de la minéralisation de l'azote a mis en évidence son utilisation par la faune lors de l'apport de compost peu mature.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée au suivi moléculaire de la modélisation en conditions contrôlées, de l'apport de composts de maturités différentes sur un sol instable ainsi qu'au suivi de l'apport de compost dans des conditions agronomiques sur un sol cultivé peu stable.

Partie 2 :

EFFET A LONG TERME D'UN APPORT DE COMPOST SUR LES PROPRIETES D'UN SOL

Chapitre I : Modélisation en conditions controlées ***118***

I. Caractéristique du sol témoin 118
I.1. Caractérisation globale 118
I.2. Fractionnement granulométrique 119
II. Fractionnement de la matière organique des sols témoins et amendés 120
III. Étude des lipides 121
III.1. Lipides du sol témoin 122
III.2. Suivi des lipides 127
IV. Étude des substances humiques 128
IV.1. Caractérisation globale 128
IV.2. Thermochimiolyse 130
V. Conclusion 133

Chapitre II : Évolution globale de la matière organique ***134***

I. Caractérisation globale 134
I.1. Analyse élémentaire 134
I.2. Analyses thermiques 135
II. Spectroscopie Infrarouge 136
III. Fractionnement granulométrique de la MO 138
IV. Mesure de la stabilité structurale 140
V. Fractionnement chimique de la MO 141
VI Conclusion 142

Chapitre III : Étude des lipides ***144***

I. Fractionnement 144
II. Distribution des lipides simples 144
II.1. Quantités isolées 144
II.2. Composés présents dans le compost et le sol témoin 146
II.3. Marqueurs du compost identifiés après épandage 150
III Conclusion 155

Chapitre III : Étude des substances humiques ***157***

I. Caractérisation globale 157
I. 1. Analyse élémentaire 157
I. 2. Analyses thermiques 157
I. 3. Spectroscopie Infrarouge 159
II. Thermochimiolyse analytique 160
III Conclusion 164

Chapitre V : Synthèse des résultats obtenus – Conclusions ***165***

Chapitre I :

Modélisation en conditions contrôlées

Les incubations en conditions contrôlées ont été effectuées afin de compléter les données sur le suivi de la maturité du compost. Ces modélisations constituaient par ailleurs une étape préliminaire à l'étude de l'incorporation de la MO du compost dans un sol. Elles nous ont permis d'utiliser des composts de maturité différente en quantités plus importantes qu'au champ.

Les résultats de minéralisation sont présentés dans la partie 1, chapitre IV. Dans ce chapitre, après avoir caractérisé le sol utilisé pour les incubations, nous présenterons les résultats obtenus après 106 jours d'incubation d'un compost immature (B5-13) et d'un compost mature (B5-82).

I. Caractéristiques du sol témoin

Les incubations en conditions contrôlées sont effectuées avec un sol prélevé entre 0 et 20 cm sur le site de l'ORE (Observatoire Régional de l'Environnement) situé à l'INRA de Lusignan (86).

I. 1. Caractérisation globale

Le taux de matière organique, déterminé par analyses thermiques, entre 150℃ et 550℃ (figure II.1) est de 3.2%.

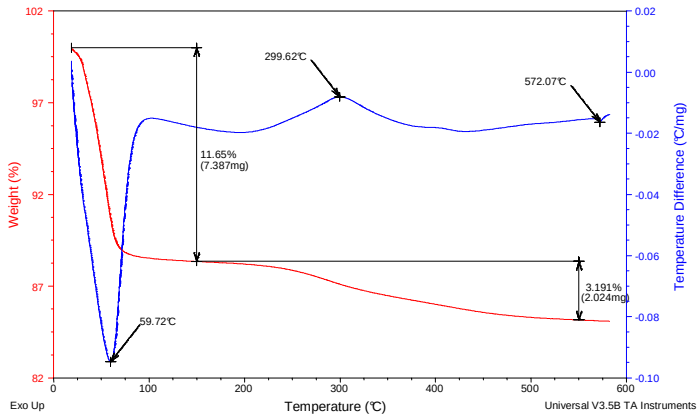


Figure II.1. Analyses thermiques du sol

La courbe obtenue par analyse thermique différentielle fait apparaître un seul pic exothermique contrairement au compost pour lequel deux pics étaient observés. Il est important de noter la présence à 570°C d'un pic endothermique correspondant à la déshydroxylation de minéraux (kaolinite).

Le sol utilisé est neutre avec un pH de 6.8. Les taux de carbone organique et d'azote total valent respectivement 12.2 g/kg et 1.23 g/kg, ce qui correspond à une valeur du rapport C/N de 9.91.

Le spectre infrarouge (figure II.2) est riche en bandes caractéristiques de minéraux, tels les silicates, alumino-silicates ou quartz (3620, 2000-1750, 1000 et 800-600 cm^{-1}), ce qui n'est pas surprenant compte-tenu du faible taux de matière organique. Nous observons aussi les bandes de vibration des fonctions alcools (3000-3400 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone d'alcènes et d'aromatiques (1700-1600 cm^{-1}) et simples liaisons carbone-oxygène d'éthers, d'alcools, et de polysaccharides (1100-1000 cm^{-1}).

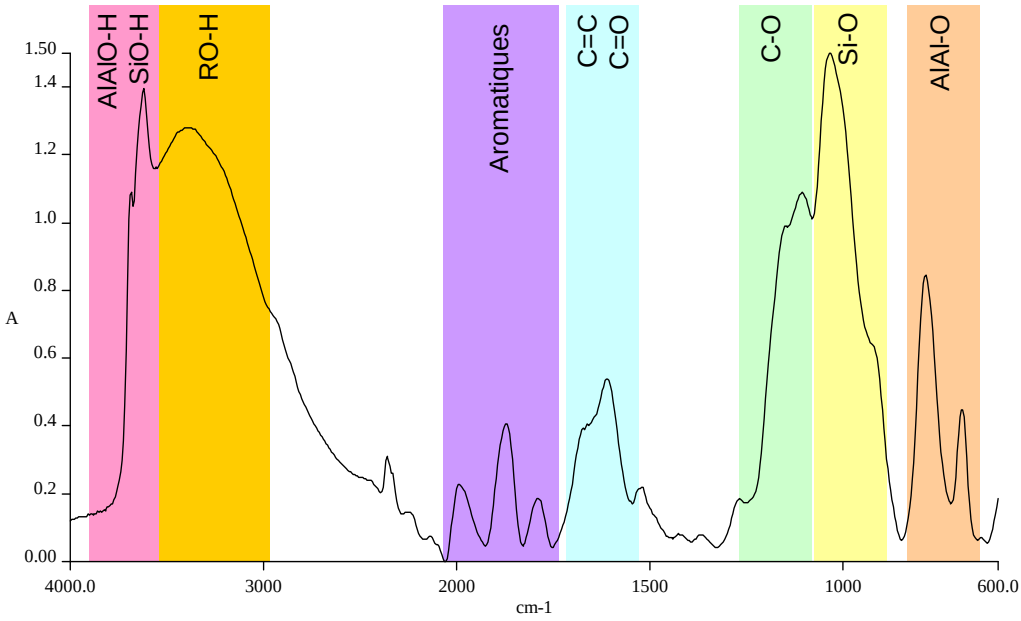


Figure II.2. Spectre Infrarouge du sol

I. 2. Fractionnement granulométrique

Nous avons réalisé un fractionnement granulométrique sans destruction de la matière organique du sol. Nous obtenons ainsi quatre fractions : les sables grossiers (>200µm) et fins (200-50µm), les limons (50-2µm) et les argiles (<2µm) (tableau II.1).

Tableau II.1. Répartition des fractions granulométrique

	> 200 µm	200 – 50 µm	50 – 2 µm	< 2 µm
m (g)	0.5445	0.5364	7.304	1.7047
% massique	5	5	73	17

La fraction 200 – 50 µm est le constituant majoritaire (73%) puis la fraction < 2 µm avec 17%. Ce sol présente une texture limoneuse en surface (figure II.3) et il est qualifié de sol lessivé peu stable.

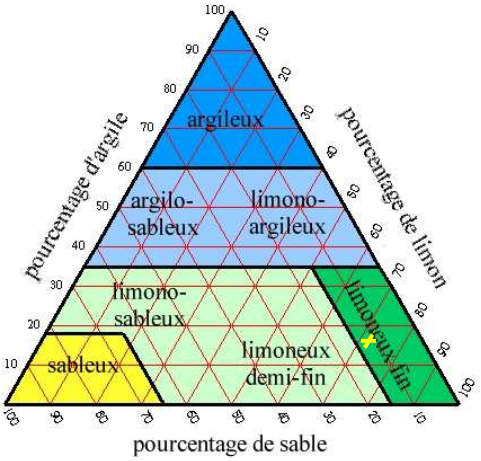


Figure II.3. Diagramme en triangle de la texture des sols

Dans un second temps, nous avons déterminé les taux de matière organique de chaque fraction (les hydrosolubles sont déterminés par différence et représentent la MO extraite lors de la dispersion des échantillons avec NaCl) pour connaître la répartition de la matière organique dans les fractions granulométriques (figure II.4).

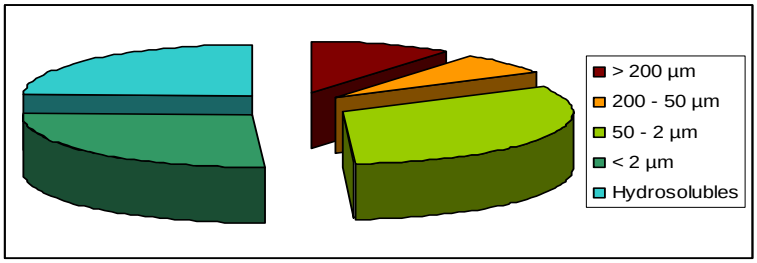


Figure II.4. Répartition de la matière organique dans les fractions granulométriques

Les fractions < 50 µm et les hydrosolubles sont les constituants majoritaires, ils représentent 83% de la matière organique du sol. Les fractions > 50 µm sont largement minoritaires. La quantité de fraction des hydrosolubles est anormalement élevée. En effet, la MO des fractions hydrosolubles de sol représente généralement moins de 10% de la MOT.

Le sol a ensuite été fractionné suivant le protocole IHSS pour étudier les lipides et les substances humiques. Les résultats seront présentés parallèlement à ceux obtenus pour les échantillons incubés.

II. Fractionnement de la matière organique des sols témoin et amendé

Les répartitions des quatre formes de MO pour le sol témoin, le [sol + compost B5-13] et le [sol + compost B5-82] sont présentées en quantité relative par rapport au C_{org} (figure II.5).

Après 106 jours d'incubation, l'apport de compost est encore visible. En effet, le [sol + B5-13], contient environ deux fois plus de C_{org} que le sol témoin. Au contraire dans le cas du [sol + B5-82], la quantité de C_{org} est très proche de celle du sol témoin. Après 106 jours d'incubation à 20°C, la répartition des différents compartiments du sol ayant reçu l'apport d'un compost mature (B5-82) est comparable à celle du sol témoin. L'apport de compost mature active donc la microflore de manière importante dès les premiers jours.

Les acides fulviques constituent la part la plus importante de la MO du sol témoin alors que dans le cas du [sol + B5-13] l'humine est le compartiment majoritaire. La quantité absolue des acides humiques augmente avec l'apport de compost : cette tendance est plus nette dans le cas du compost immature.

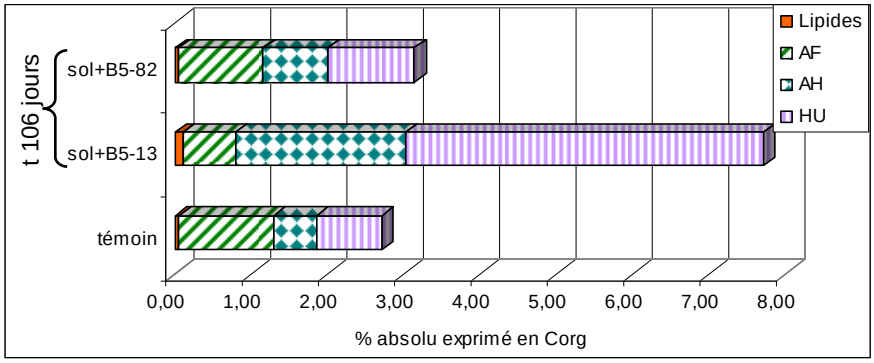


Figure II.5. Répartition absolue des quatre formes de MO du sol témoin et du sol + composts (B5-13 et B5-82) après 106 jours

Le calcul des proportions relatives de chacun des compartiments met en évidence des évolutions différentes (tableau II.2). En effet, la quantité absolue d'acides humiques augmentait avec l'apport de compost, alors que leur quantité relative diminue avec l'apport de compost. Les humines représentent le compartiment majoritaire quels que soient les échantillons.

Tableau II.2. Proportions relatives, exprimées en %, des différents compartiments de la MO

Echantillons	Lipides	AF vrais	AH vrais	HU vraie
Témoin	2	21.3	31.2	45.5
Sol + B5-13	1.3	8.4	26.7	63.6
Sol + B5-82	1.1	35.9	26.9	35.9

III. Étude des lipides

Dans un premier temps, nous présenterons l'étude des lipides du sol témoin puis dans la seconde partie nous présenterons les résultats obtenus lors du suivi des incubations.

III.1. Lipides du sol témoin

Pour faciliter l'analyse, les lipides sont préalablement séparés en fraction neutre, acide et polaire (figure II.6). Les composés présentant un caractère acide et surtout polaire sont majoritaires.

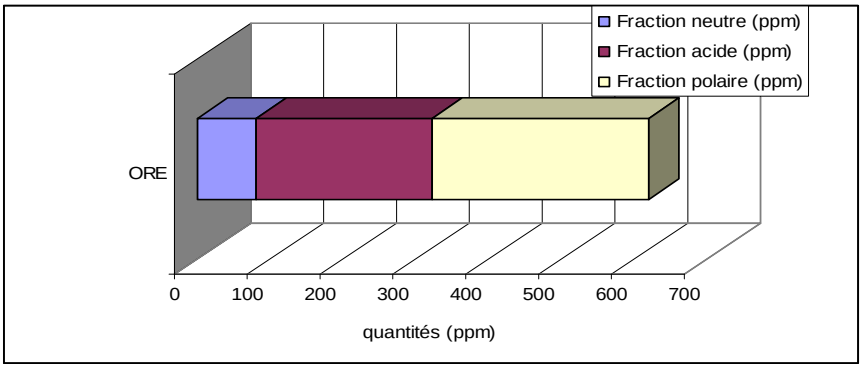


Figure II.6. Répartition des trois fractions des lipides

Ces trois fractions sont ensuite séparées plus finement : hydrocarbures linéaires et polycycliques, alcools, cétones, aldéhydes, hydroxyacides, acides et diacides.

III.1.1. Quantités isolées

Les quantités des principales classes de lipides isolés sont reportées dans le tableau II.3.

Après les lipides macromoléculaires, qui représentent les composés macromoléculaires non analysables directement par GC/MS, les hydrocarbures linéaires et les acides sont les constituants majoritaires des lipides. Les aldéhydes, qui sont des intermédiaires dans la formation des acides, sont présents en petite quantité. Les ω-hydroxyacides d'origine végétale sont présents en quantité plus importante que les α-hydroxyacides d'origine bactérienne. Des dérivés du menthol ont été identifiés mais leur présence n'est pas expliquée.

Tableau II.3. Quantités de lipides isolés

	%	ppm (mg/kg sol sec)
Hydrocarbures linéaires	10.8	66.9
Hopanes	0.6	3.6
Alcools	1.9	11.8
Aldéhydes	1.0	6.4
Cétones	3.1	19.2
Acides	11.3	70.4
Diacides	0.5	3.1
ω Hydroxyacides (HA)	3.0	18.4
α Hydroxyacides (HA)	2.0	12.6
Dérivés menthol	6.0	37.3
Non identifiés	9.4	58.3
Polaires	50.4	313.0
	100.0	621.0

Nous avons regroupé les lipides selon différentes familles et nous les avons représentés sur la figure II.7.

Après les hydrocarbures et les acides, les composés difonctionnalisés sont les plus abondants suivis des aldéhydes et des cétones, les alcools sont largement minoritaires. Les quantités importantes d'aldéhydes et de cétones peuvent s'expliquer par le fait que ce sont des intermédiaires dans la formation des acides à partir des hydrocarbures et des alcools.

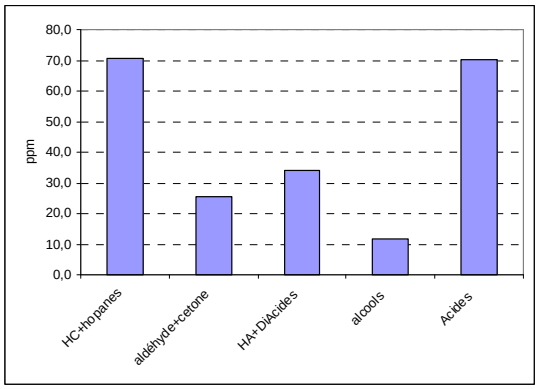


Figure II.7. Répartition des composés identifiés dans les lipides en fonction de leur groupement fonctionnels

III.1.2. Les hydrocarbures (70 ppm)

Des hydrocarbures linéaires allant du C_{18} au C_{33} ont été observés (figure II.8. La distribution est bimodale : le mode long (C_{23} à C_{33}) majoritairement impair est caractéristique d'une origine végétale. Le mode court allant du C_{18} au C_{22} sans parité marquée est plutôt caractéristique d'une origine bactérienne.

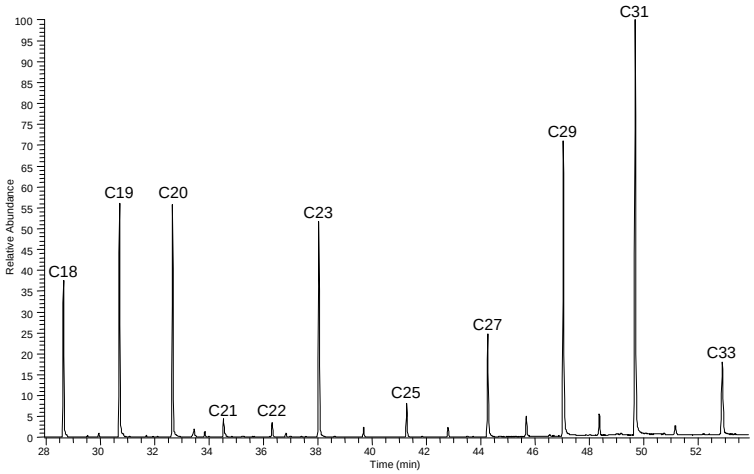


Figure II.8. Distribution des hydrocarbures linéaires identifiés

Un hopane en C_{28} de configuration 17α(H), 21β(H) a été identifié (figure II.9). Bien que considérés comme diagénétiques, ces composés peuvent être naturellement présents dans les sols ou provenir de l'isomérisation des biohopanes bactériens (pages 81-82).

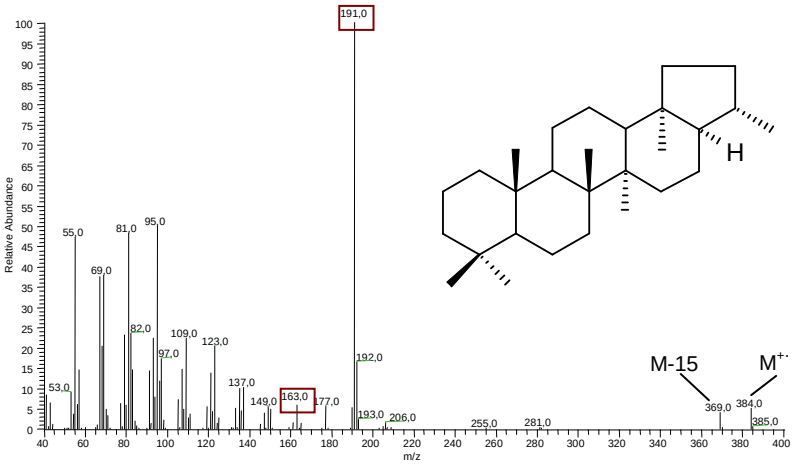


Figure II.9. Spectre de masse du hopane en C_{28}

III.1.3. Les alcools (12 ppm)

Les alcools aliphatiques observés dans les sols sont principalement issus des végétaux supérieurs. Ils possèdent plus de 22 atomes de carbone et sont majoritairement pairs avec des membres en C_{26} ou C_{28} très dominants. La distribution des alcools linéaires identifiée sous forme d'acétates est présentée sur la figure II.10. Ils sont observés dans la gamme C_{22} à C_{30} et sont très majoritairement pairs avec un maximum en C_{26}. Ils ont une origine végétale.

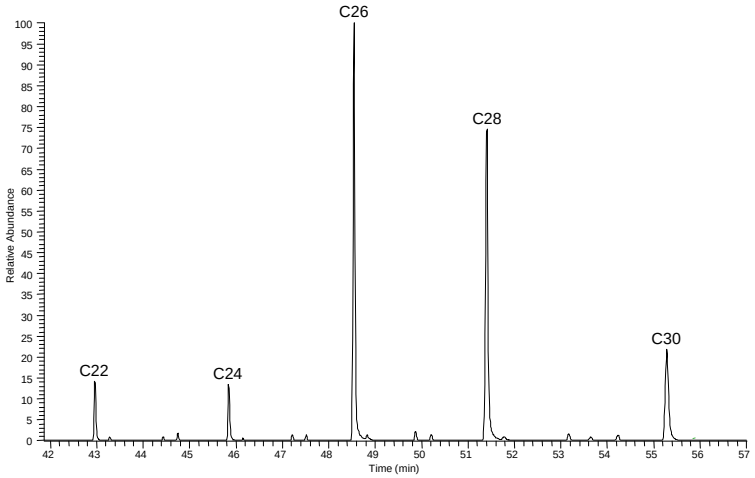


Figure II.10. Fragmentogramme (m/z = 61) de la distribution des alcools acétylés

III.1.4. Les aldéhydes (6 ppm)

Les aldéhydes ont été identifiés dans la gamme du C_{22} à C_{30}, ils sont très majoritairement pairs avec des maxima en C_{26} et C_{28}. Les aldéhydes sont présents en faibles quantités dans les cires des végétaux supérieurs (Kolattukudy, 1976). Dans les sols, ils sont issus en grande partie de l'oxydation des hydrocarbures ou des alcools. Ils représentent une étape éphémère dans les processus de dégradation et sont rapidement oxydés en acides.

III.1.5. Cétones (19ppm)

Les méthylcétones aliphatiques sont présentes dans la gamme allant du C_{23} au C_{33} (figure II.11).

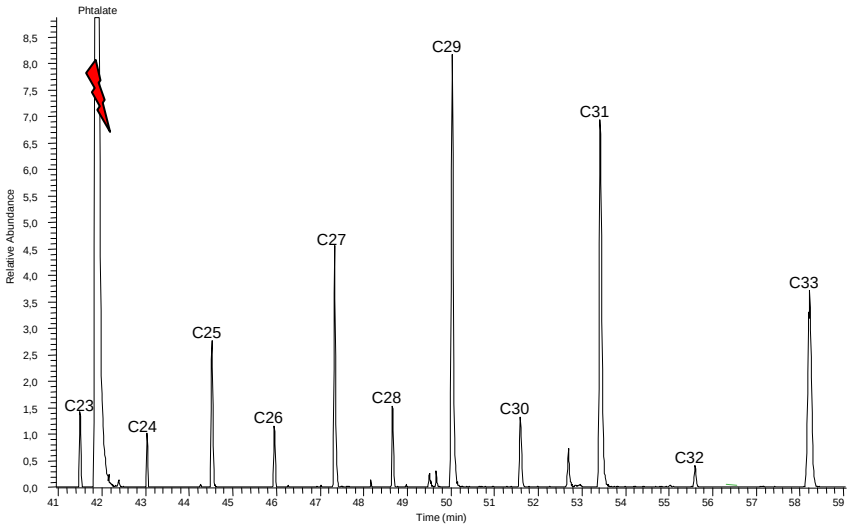


Figure II.11. Fragmentogramme (m/z = 58) illustrant la distribution des cétones méthyliques

Elles sont majoritairement impaires. La cétone isoprénoïde à 18 atomes de carbone (6,10,14-triméthylpentadécan-2-one) est également observée et elle provient vraisemblablement de la dégradation microbienne du phytol.

Les méthylcétones ne sont pas présentes dans les végétaux. Ce sont des intermédiaires précoces de la dégradation des hydrocarbures ou autres lipides dans les sols (Morisson, 1969). Une autre voie permettant d'expliquer la formation des méthylcétones est la β-oxydation des acides gras (généralement pairs) suivi de leur décarboxylation.

On observe la présence de cinq cétones stéroïdiques (figure II.12). Elles sont généralement issues de l'oxydation des alcools correspondants.

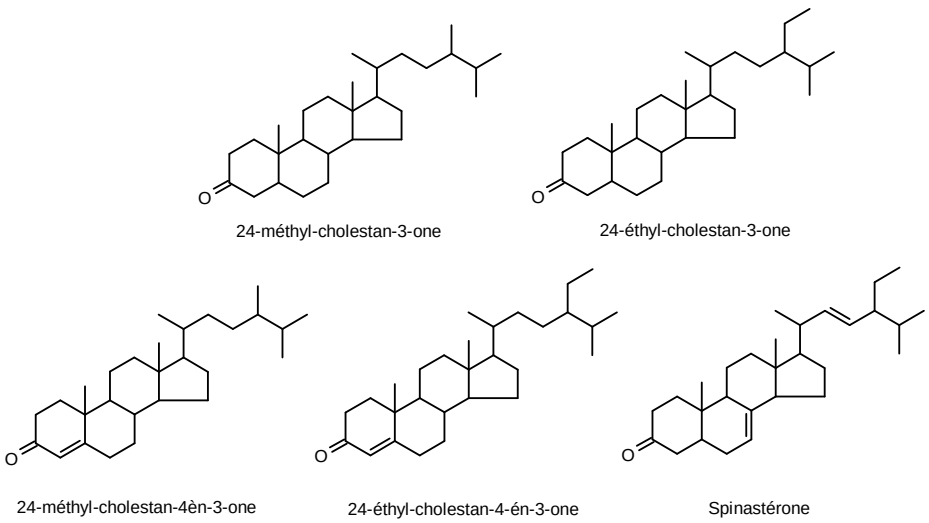


Figure II.12. Structure des cétones stéroidiques identifiées

III.1.6. Les acides (70ppm)

La distribution des acides gras est bimodale (figure II.13). Ils témoignent d'une origine bactérienne (composés ramifiés et insaturés) et végétale (végétaux supérieurs avec des composés longs).

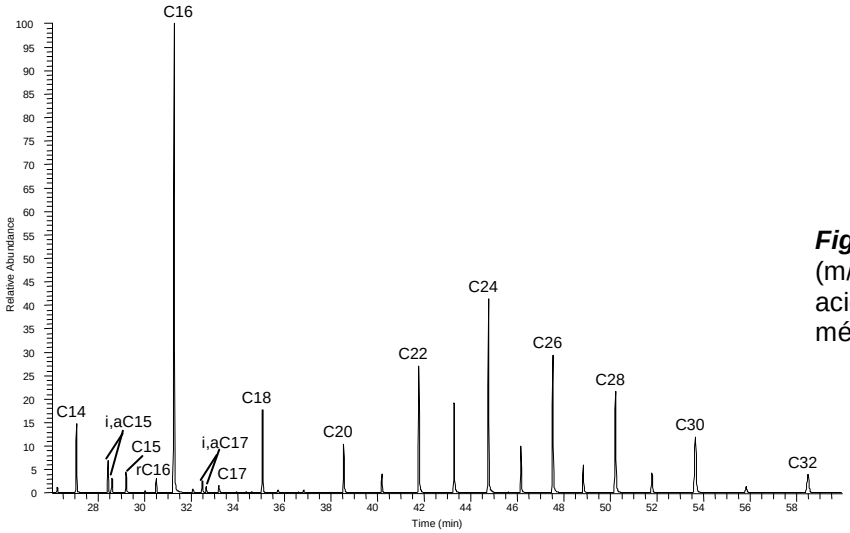


Figure II.13. Fragmentogramme (m/z = 74) de la distribution des acides observés sous formes méthyliques

La présence de deux α,ω–diacides en C_9 et C_{11} a été observée (diesters méthyliques). Ils résultent très probablement de l'oxydation d'acides gras insaturés.

Deux séries d'hydroxyacides ont été détectées après dérivation sous formes acétylées et méthylées (figure II.14).

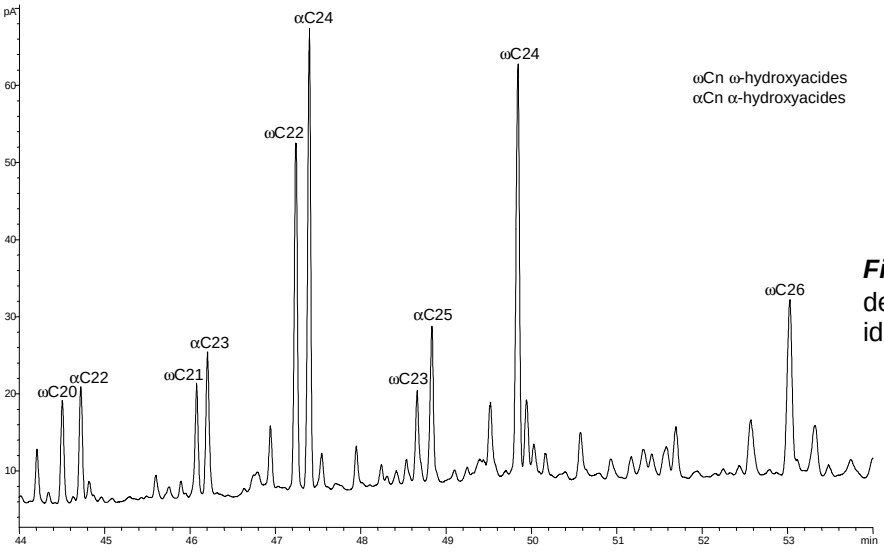


Figure II.14. Chromatogramme des α- et ω-hydroxyacides identifiés

Les ω-hydroxyacides, identifiés dans la gamme C_{20} à C_{26}, proviennent des cires cuticulaires, des cutines (C_{16} - C_{18}) et des subérines (C_{16} – C_{24}) des végétaux (Eglinton *et al.*, 1968 ; Kétola *et al.*, 1987). Ils peuvent également provenir de l'oxydation terminale des monoacides. Le mode long majoritairement pair indique une origine végétale.

Les α-hydroxyacides présents dans la gamme C_{22} à C_{25} sans parité marquée sont exclusivement microbiens. Ils proviennent de l'oxydation des acides gras végétaux par les microorganismes (Eglinton *et al.*, 1968 ; Cranwell, 1984).

III.1.7. Conclusion – Résumé

Les lipides du sol témoin sont essentiellement constitués d'hydrocarbures C_{23}-C_{33}, d'acides gras longs et d'alcools d'origine végétale. L'origine bactérienne a été mise en évidence par la présence des acides ramifiés iso et antéiso C_{15} et C_{17} et insaturés $C_{18:1}$ et $C_{18:2.}$ Les composés difonctionnalisés ont une double origine végétale (ω-hydroxyacides) et bactérienne (α-hydroxyacides). Nous avons aussi identifié un hopane en C_{28} de configuration αβ et des cétones stéroïdiques. Aucun diterpène n'a été identifié dans les lipides du sol, aussi lors des incubations nous nous intéresserons au suivi de l'incorporation de ces molécules et des triterpènes présents dans les composts et absents du sol.

III.2. Suivi des lipides

Du fait des petites quantités extraites (500 ppm pour le sol + B5-13 et 360 ppm pour le sol + B5-82), les lipides sont directement acétylés et méthylés avant d'être analysés par GC/MS. Les acides sont donc identifiés sous forme d'esters méthyliques et les alcools sous forme d'acétates (figure II.15).

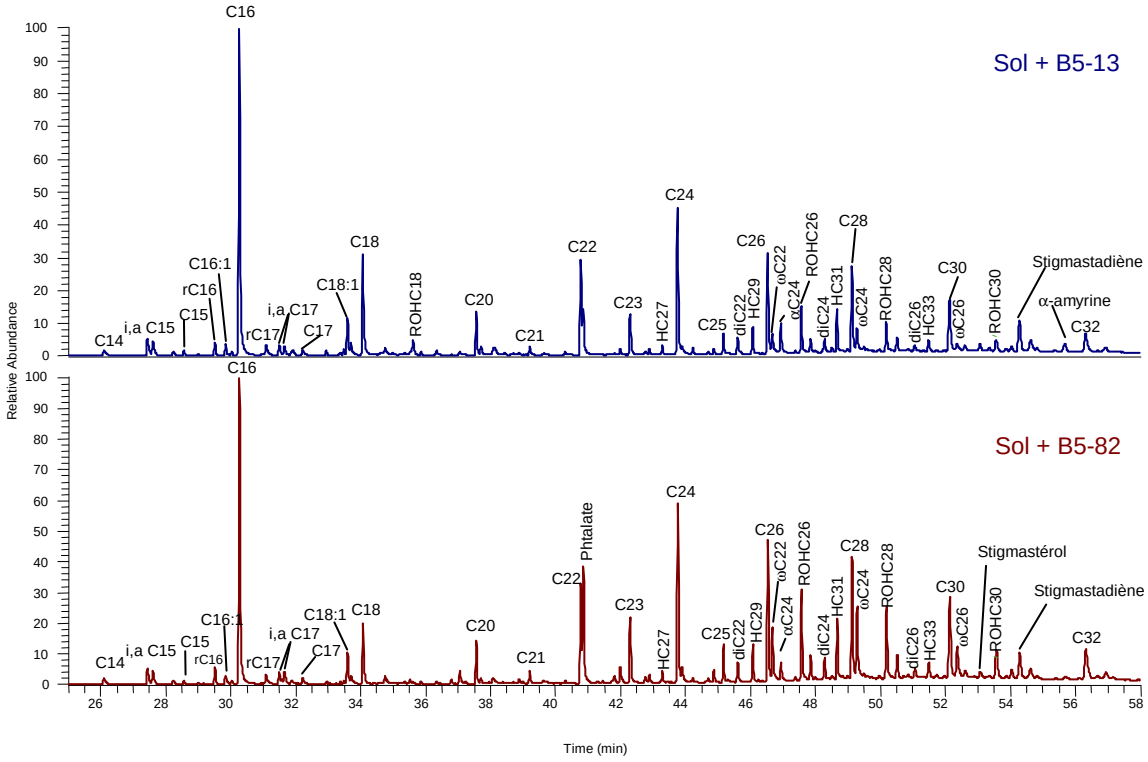


Figure II.15. CIT des lipides des sol + B5-13 et sol + B5-82 obtenus après 106 jours d'incubation

Les séries d'acides gras, d'hydrocarbures et d'alcool identiques sont identiques à celles identifiées dans le sol témoin.

Seuls deux α,ω-diacides en C_9 et C_{11} ont été identifiés dans le sol témoin. Après 106 jours d'incubation, une série de diacides du C_{22} au C_{26} majoritairement pairs apparait. Ces diacides proviennent certainement de l'oxydation microbienne des monoacides. Leur présence confirme que la présence du compost dynamise l'activité biologique du sol.

Des triterpènes, absents dans le sol témoin sont également observés : le stigmastadiène dans les deux échantillons après 106 jours d'incubation ainsi que l'α-amyrine dans le [sol + B5-13] et le stigmastérol dans le [sol + B5-13]. La présence de ces composés traduit l'incorporation de la MO du compost dans le sol.

IV. Étude des substances humiques

IV.1. Caractérisation globale

Les substances humiques représentent plus de 60% de la MO des sols. Elles ont été caractérisées par analyse élémentaire afin de déterminer les taux de C_{org} et d'azote total (tableau II.4).

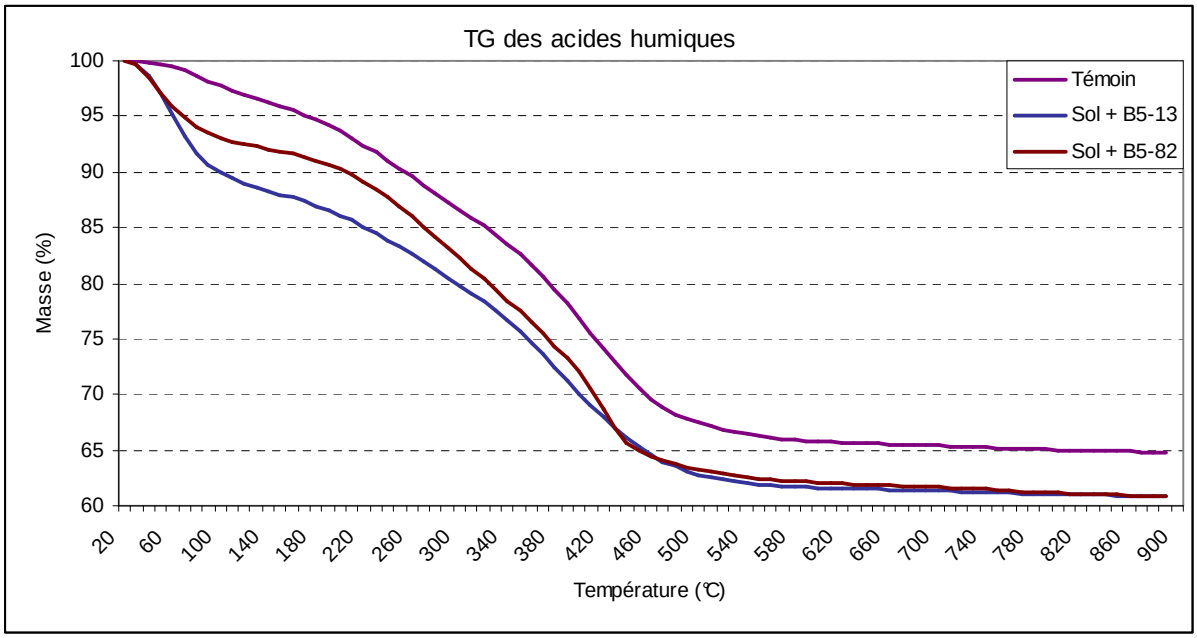
Tableau II.4. Quantités relatives (%), carbone organique, azote total (g/kg de SH sec) et taux de MO (%) des substances humiques

Échantillons	Acides humiques				Humines			
	Quantités relatives	C_{org}	N_{tot}	MO	Quantités relatives	C_{org}	N_{tot}	MO
Témoins	31.2	80.2	6.82	27.3	45.5	5.15	0.509	1.6
Sol + B5-13	26.7	91.9	9.52	26.5	63.9	7.89	0.547	2.6
Sol + B5-82	26.9	118	12	28.9	35.9	5.68	0.510	1.3

Le fractionnement IHSS met en évidence une plus grande quantité absolue d'acides humiques après 106 jours d'incubation dans le sol + B5-13 que dans le sol + B5-82. L'analyse élémentaire montre que les acides humiques du sol + B5-82 sont plus riches en C_{org} que ceux du sol + B5-13. Á l'inverse, les humines sont plus riches en C_{org} et présentent en quantité plus importante dans le sol + B5-13.

Les taux de MO des substances humiques ont été déterminés par analyses thermo-gravimétriques (figure II.16). Les tendances observées avec l'évolution du taux de C_{org} se confirment, les acides humiques du sol + B5-82 et les humines du sol + B5-13 sont les plus riches en MO.

L'apport de compost immature tend à augmenter la quantité de C_{org} insoluble.



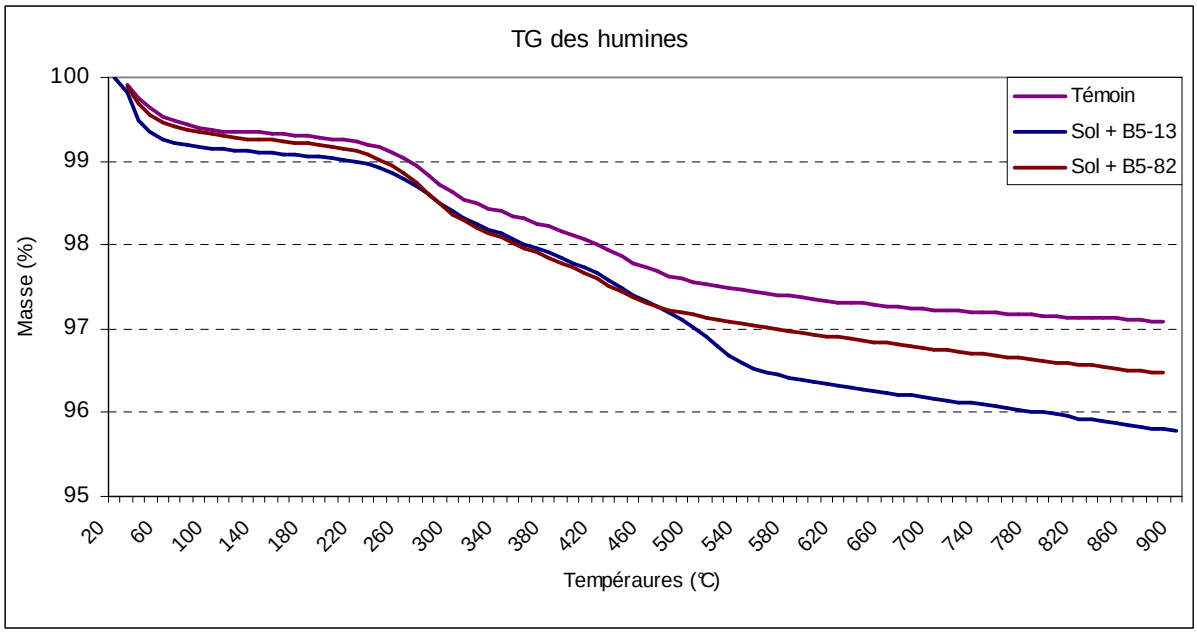


Figure II.16. Analyses thermo-gravimétriques des substances humiques du sol témoin, sol+B5-13 et sol+B5-82 après 106 jours d'incubation

Les spectres infrarouge des substances humiques sont présentés sur la figure II.17.

Les spectres des acides humiques après 106 jours d'incubation présentent les mêmes bandes caractéristiques : kaolinite et smectite (SiO-H et AlAlO-H, 3620 cm^{-1}), aromatiques (C=C, 1640 cm^{-1}) et Si-O (1030 cm^{-1}). La bande relative aux minéraux (SiO-H et AlAlO-H, smectite et kaolinite) est la plus importante dans les acides humiques du sol + B5-13, ce qui est en accord avec les résultats d'analyses élémentaires et thermiques qui montraient que cette fraction était moins riche en MO que les autres.

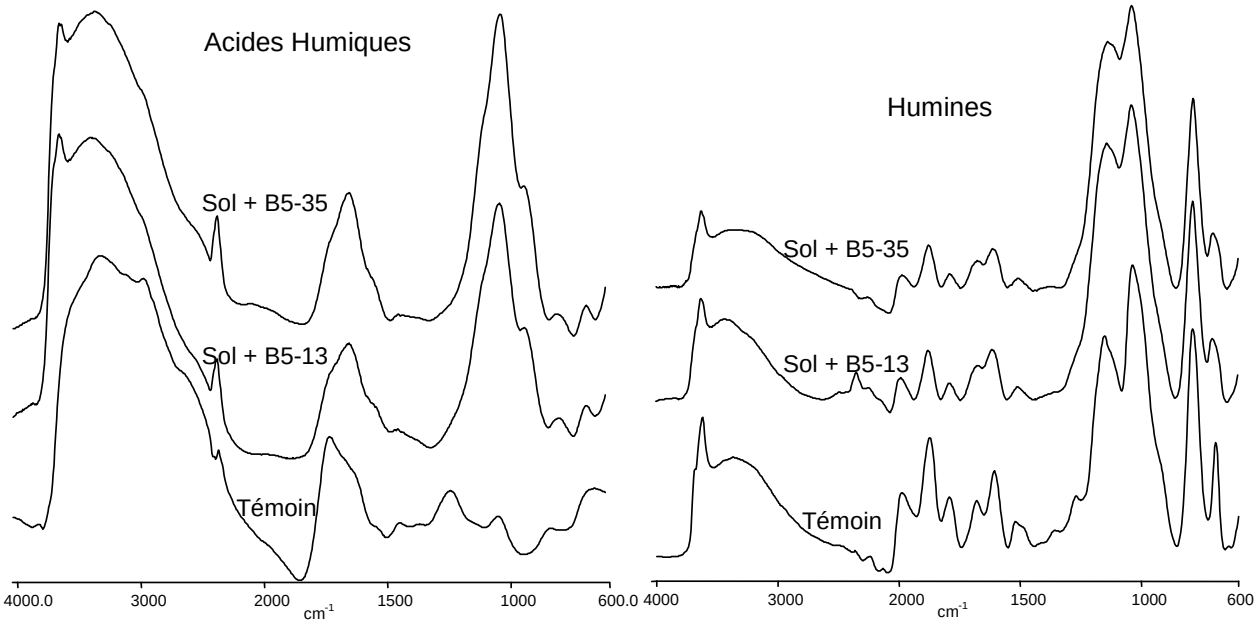


Figure II.17. Spectres infrarouge des substances humiques du sol témoin, sol+B5-13 et sol+B5-82 après 106 jours d'incubation

Tous les spectres des humines présentent les mêmes bandes caractéristiques : kaolinite et smectite (SiO-H et AlAlO-H, 3620 cm^{-1}), alcool (3000-3600 cm^{-1}), aromatiques (C=C, 700-900 et 1640 cm^{-1}) et éther (C-O, 1100 cm^{-1}). La bande relative aux alcools est moins intense après 106 jours d'incubation. La bande relative aux éthers est plus intense et moins définie après 106 jours.

IV.2. Thermochimiolyse

L'analyse par thermochimiolyse des acides humiques (figure II.18) met en évidence la présence de composés aromatiques dérivés de la lignine (tableau II.5), d'acides gras et de diacides sous formes d'esters et de diesters méthyliques. Les acides présentent une distribution bimodale classique avec les composés iso- et antéiso- en C_{15} et C_{17} d'origine bactérienne et avec le mode long (C_{20} – C_{24}) majoritairement pair d'origine végétale (végétaux supérieurs).

Tableau II.5. Composés identifiés lors des thermochimiolyses des substances humiques

n°	Nom	Origine	n°	Nom	Origine
1	N-méthyl-5-oxo-proline	Acide aminé	9	3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-2-propénoate de méthyle	Lignine
2	3,4-diméthoxystyrène	Lignine			
3	1,2,3-triméthoxybenzène	Lignine	10	3,4,5-triméthoxybenzoate de méthyle	Lignine
4	4-méthoxybenzoate de méthyle	Lignine			
5	3-méthoxy-4,7-diméthylisoindole	Lignine	11	3-(3,4-diméthoxyphényl)-2-propénoate de méthyle	Lignine
6	1,2-diméthoxy-3-propénylbenzène	Lignine			
7	3,4-diméthoxybenzoate de méthyle	Lignine	12	2,2-di(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane	Lignine
8	3,4,5-triméthoxyacétophénone	Lignine			

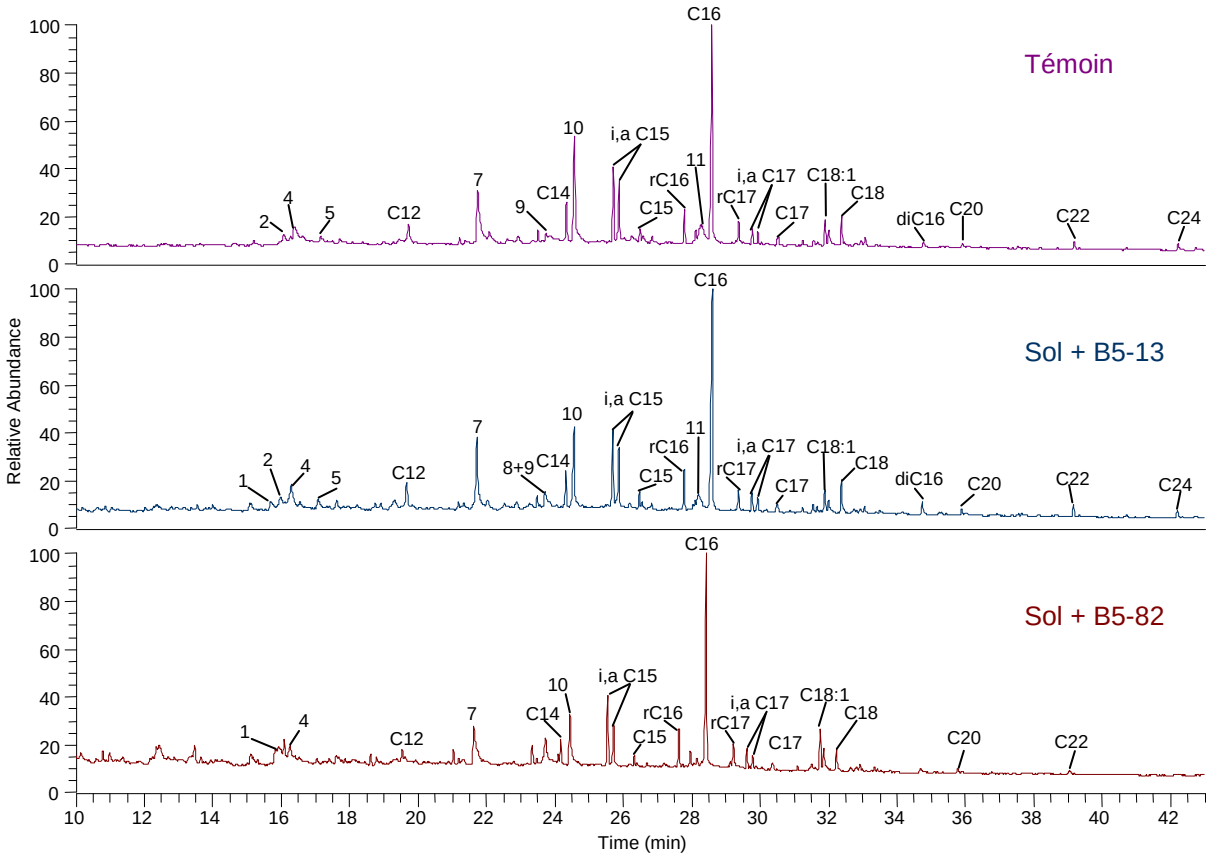


Figure II.18. Pyrogrammes des acides humiques du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation

Le calcul du rapport R_{py} de la quantité d'acides gras ramifiés sur les linéaires correspondants évolue (tableau II.6) Ce rapport augmente avec l'apport de compost ce qui traduit l'augmentation de l'activité biologique du sol suite à l'apport de compost. La diminution du rapport avec la maturité confirme que le compost mature contient de la MO plus stable.

Tableau II.6. Valeur du rapport R_{py} pour les acides humiques du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation

	Sol témoin	Sol + B5-13	Sol + B5-82
R_{py}	0.64	0.75	0.70

La thermochimiolyse des humines (figure II.19) met en évidence la présence de composés aromatiques dérivés de la lignine (tableau II.5), d'acides gras et de diacides (dérivés en esters méthyliques) et des ω-méthoxyesters

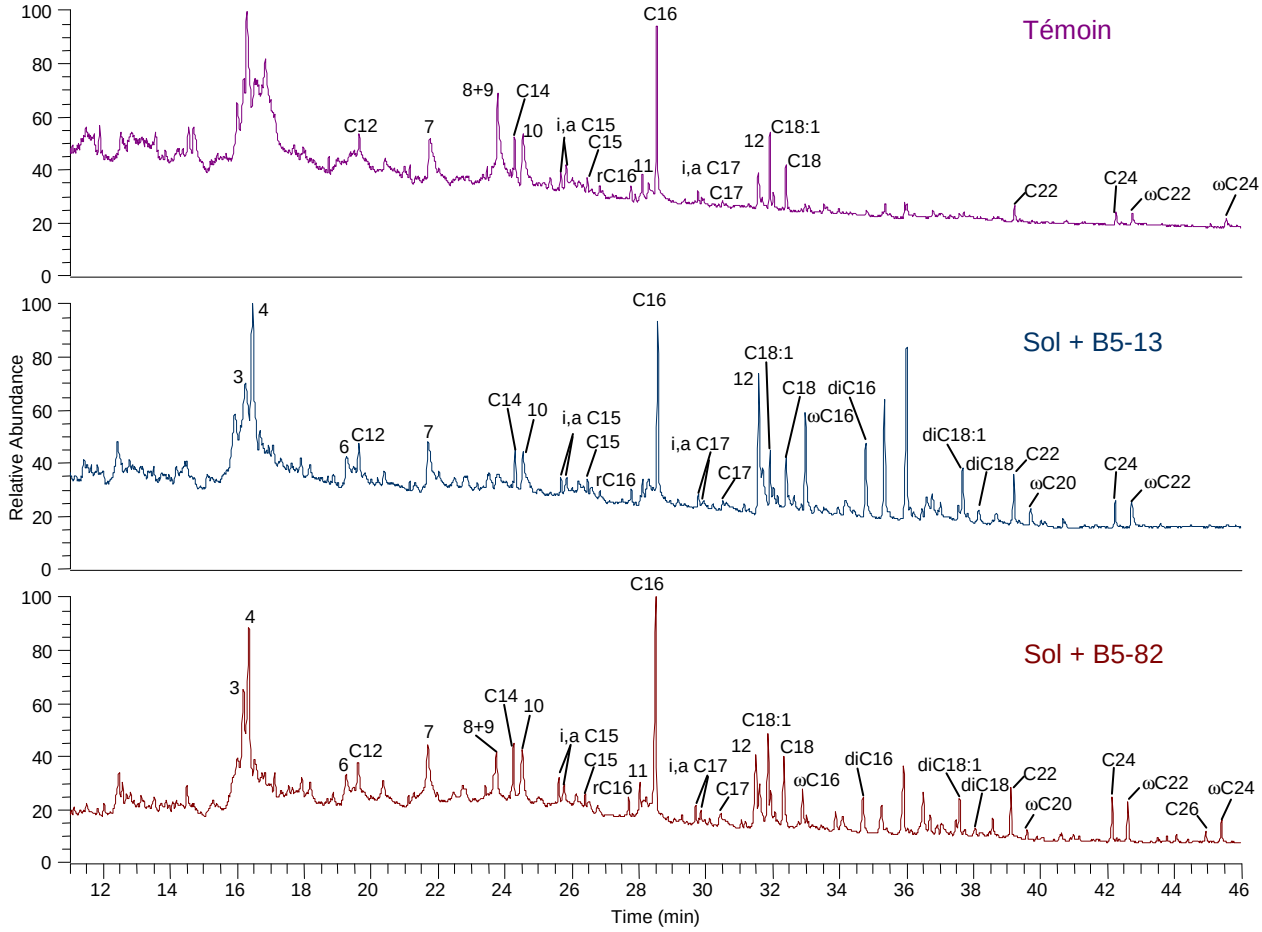


Figure II.19. Pyrogrammes des humines du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation

Les composés aromatiques dérivés de la lignine sont présents dans une plus grande diversité et en plus grande quantité dans les échantillons incubés. Les acides sont identifiés dans la gamme allant du C12 au C26 : les composés iso- et antéiso- en C_{15} et C_{17} indiquent une origine bactérienne et les composés longs (C_{20} – C_{26}) majoritairement pairs sont caractéristiques d'une origine végétale.

Les ω-méthoxyesters sont présents en plus grande quantité et avec une plus grande diversité dans les HU des échantillons incubés, ils sont exclusivement pairs et longs. Les composés en C_{22} et C_{24} sont identifiés dans le sol témoin. Dans les échantillons incubés les composés en C_{16}, C_{20} et C_{22} sont présent dans le compost B5-13 et les composés en C_{16} et du C_{20} au C_{24} dans le compost B5-82. Les ω-méthoxyesters longs sont vraisemblablement hérités des ω-hydroxyacides végétaux. Le groupement méthoxy en bout de chaîne peut provenir d'une fonction alcool libre ou liée par liaison ester ou éther au réseau macromoléculaire.

Les résultats du rapport R_{py} sont présentés dans le tableau II.7. Ce rapport est plus important dans le sol témoin que dans les échantillons incubés. Les valeurs obtenues sont largement inférieures à celles obtenues pour les acides humiques ce qui indiquerait que les

composés d'origine bactérienne s'incorporent préférentiellement dans les acides humiques que dans les humines.

Tableau II.7. Valeur du rapport R_{py} pour les humines du sol témoin, du sol+B5-13 et du sol+B5-82 après 106 jours d'incubation

	Sol témoin	Sol + B5-13	Sol + B5-82
R_{py}	0.50	0.41	0.41

V. Conclusion

L'horizon superficiel du sol de l'ORE est qualifié de sol lessivé, limoneux et peu stable. D'après le fractionnement IHSS, les acides fulviques constituent la part la plus importante de la MO du sol témoin alors que dans le cas du [sol + B5-13] l'humine est le compartiment majoritaire. La quantité absolue d'acides humiques augmente avec l'apport de compost : cette tendance est plus nette dans le cas de l'apport d'un compost immature. Les répartitions observées dans le cas du sol témoin et du sol incubés 106 jours avec le compost mature sont similaires.

Lors de l'analyse des lipides du sol témoin, nous avons mis en évidence la présence de composés d'origine végétale (hydrocarbures C_{23}-C_{33}, acides gras longs pairs, alcools et ω-hydroxyacides) et d'origine bactérienne (hydrocarbures C_{18}-C_{22}, acides i, a C_{15} et C_{17}, acides insaturés $C_{18:1}$ et $C_{18:2}$ et α-hydroxyacides).

Après 106 jours d'incubation, l'acide palmitique insaturé ($C_{16:1}$) a été observé ainsi qu'une série de diacides du C_{22} au C_{26} majoritairement pairs issus de l'oxydation microbienne des monoacides. Leur présence serait liée à la présence de compost qui dynamise l'activité biologique du sol (substrats facilement minéralisables).

La présence de stigmastadiène dans les deux échantillons après 106 jours d'incubation, de l'α-amyrine dans le [sol + B5-13] et du stigmastérol dans le [sol + B5-13] traduit l'incorporation de la MO du compost dans le sol.

L'analyse élémentaire des substances humiques montre que le C_{org} du sol incubé est localisé majoritairement dans les humines dans le cas du compost immature tandis que son taux est plus important dans les acides humiques pour le compost mature. L'évolution du rapport R_{py} lors de la thermochimiolyse des acides humiques met en évidence l'augmentation de l'activité biologique du sol après apport de compost. Cette augmentation est plus importante avec l'apport d'un compost immature.

Chapitre II :

Évolution globale de la matière organique

Les résultats encourageants obtenus lors des modélisations en conditions contrôlées ont permis d'appréhender la mise en place d'un essai au champ. L'essai agronomique va nous permettre de déterminer l'effet d'un apport de MO sur la stabilité structurale. Le sol ayant servi de support à cet essai est limoneux et qualifié de peu stable, il s'intègre parfaitement à cette étude. Dans un second temps, nous allons nous intéresser à caractériser les mécanismes d'humification par le suivi de l'évolution de la MO endogène et l'incorporation de la MO exogène.

Ainsi un amendement de 23 T de compost à l'hectare a été effectué sur une parcelle de 0.5 ha sur le site des Verrines de l'INRA de Lusignan (86). Après avoir caractérisé le compost et le sol témoin (CN, ATD/ATG, IR), nous avons étudié de la même façon le sol amendé afin d'observer l'influence de l'apport de MO. Tous ces échantillons seront ensuite fractionnés selon le protocole IHSS afin de réaliser une étude plus fine de la MO (chapitres III et IV).

I. Caractérisation globale

I. 1. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Analyses élémentaires du compost, du sol témoin et du sol amendé. Les résultats sont exprimés en g/kg de compost ou sol secs.

	L3-04	Témoin	Amendé			
			4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
C_{org}	204	21.6	27.8	24.5	24	25.9
N_{tot}	16.7	2.13	2.71	2.58	2.79	2.53
C/N	12.2	10.1	10.2	9.53	8.62	10.2
MO	352	37.3	48	42.5	41.5	44.8
pH	8	6.4	6	5.7	5.7	5.7

L'analyse élémentaire du sol témoin a été suivie tout au long de l'étude. Les taux de carbone organique et d'azote total ne varient pas au cours du temps indiquant que le témoin à 4 jours pourra servir de référence au cours de l'étude.

L'apport de compost se traduit dès 4 jours par une augmentation d'environ 28 % des taux de carbone organique, d'azote total et de MO.

Les taux de C_{org} et de MO diminuent et se stabilisent 7 mois après épandage tout en restant supérieurs à ceux du sol témoin. Le taux d'azote total augmente 4 jours après épandage puis reste stable. Ainsi le rapport C/N, dont les valeurs pour le sol témoin et le sol amendé sont très proches, diminue après 7 mois. Cette diminution traduit une immobilisation de l'azote dans le sol alors que le C_{org} est minéralisé.

Bien que le compost soit basique, le sol légèrement acide voit son pH diminuer ce qui est inattendu.

I.2. Analyses thermiques

Les taux de MO ont aussi été déterminés par les analyses thermo-gravimétriques sous atmosphère oxydante. La courbe thermo-gravimétrique du compost, présentée dans le chapitre I de la partie 1, indique un taux de MO de 32.9 %. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par analyse élémentaire.

Les courbes thermiques différentielles des sols sont différentes de celle du compost (figure II.20). Un seul phénomène exothermique est observé entre 150 et 350°C. Il est important de noter la présence de deux pics endothermiques à 450 et 570°C correspondant à la déshydroxylation de minéraux. L'endotherme caractéristique des carbonates (670°C) n'est pas observé.

Les taux de MO déterminés par thermo-gravimétrie sont reportés dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Comparaison des taux de MO déterminés par analyse élémentaire (AE, g/kg) et thermo-gravimétrie (TG, %) du sol témoin et du sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois.

	Témoin	Amendé			
		4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
AE	37.3	48	42.5	41.5	
TG	3.47	4.22	4.23	4.32	4.32

Comme dans le cas du compost, les résultats obtenus par analyses thermiques concordent avec ceux obtenus par analyses élémentaires.

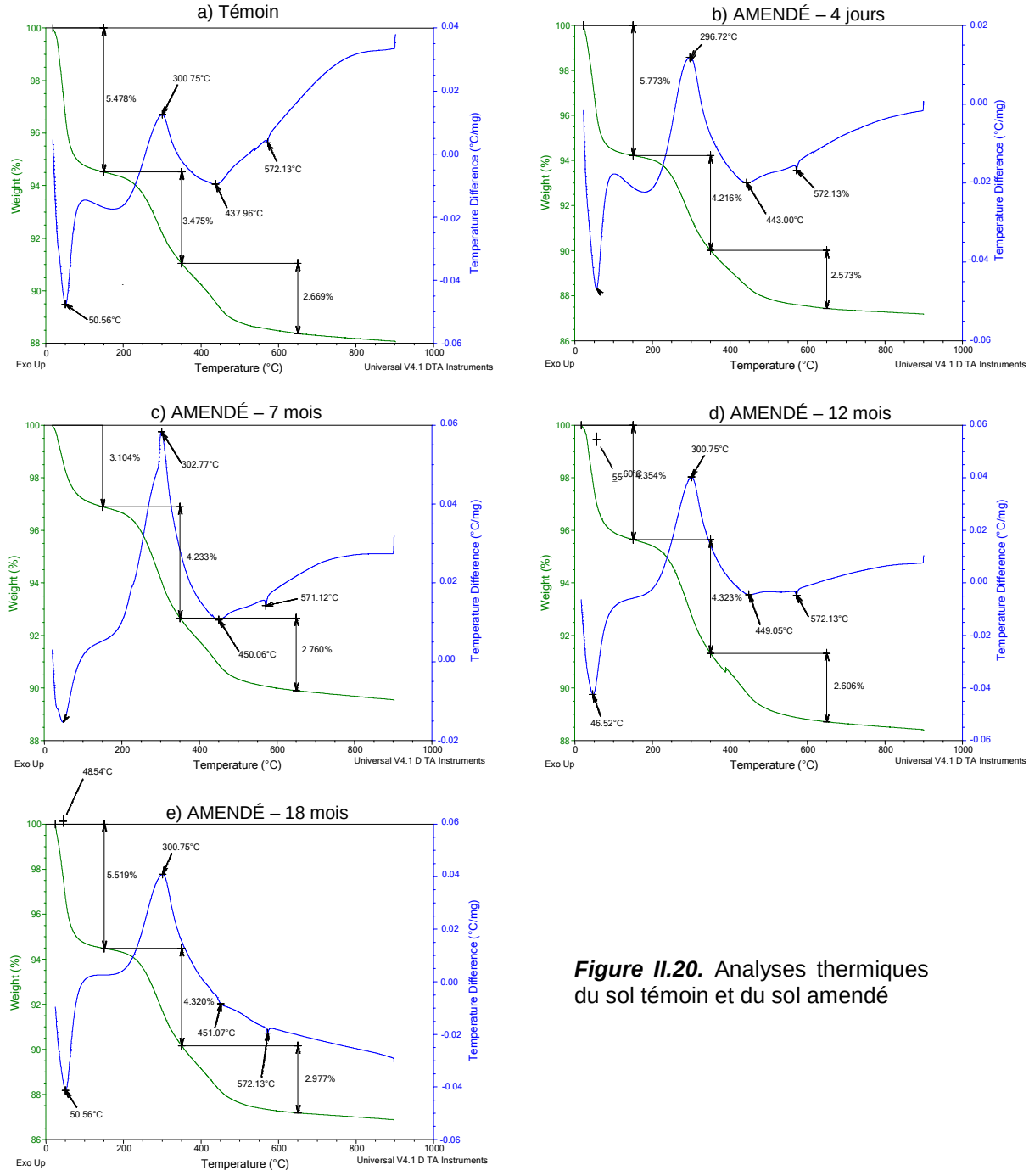


Figure II.20. Analyses thermiques du sol témoin et du sol amendé

II. Spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge du compost utilisé est présenté sur la figure II.21.

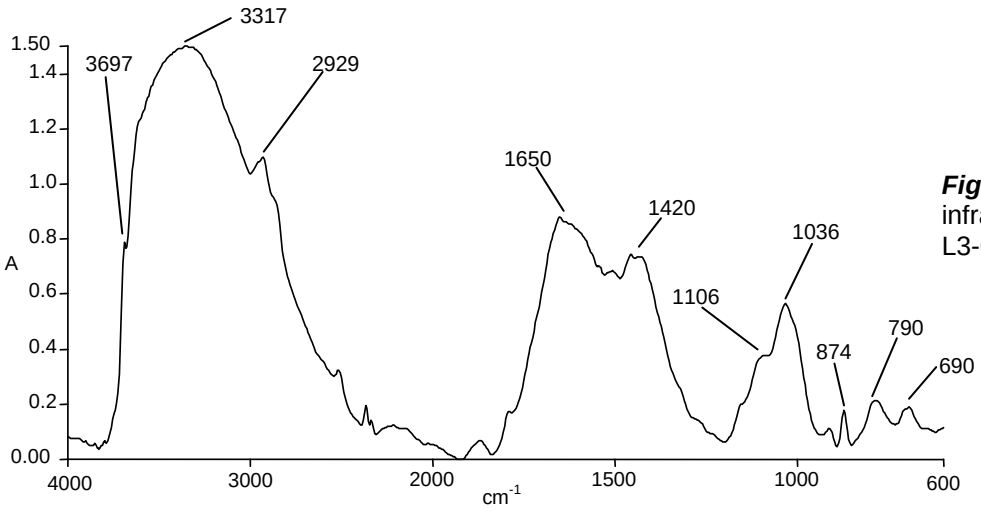


Figure II.21. Spectre infrarouge du compost L3-04

Les spectres infrarouge des échantillons de sol sont normalisés et présentés sur la figure II.22. Ils sont riches en bandes de vibration caractéristiques de minéraux, tels les silicates, alumino-silicates ou quartz (3620, 2000-1750, 1000 et 800-600 cm^{-1}), ce qui n'est pas surprenant compte-tenu du faible taux de matière organique. Les bandes relatives aux liaisons O-H (3000-3400 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone oléfiniques et aromatiques (1700-1600 cm^{-1}) et simples liaisons carbone-oxygène d'éthers, d'alcools, et de polysaccharides (1100-1000 cm^{-1}) sont aussi observées.

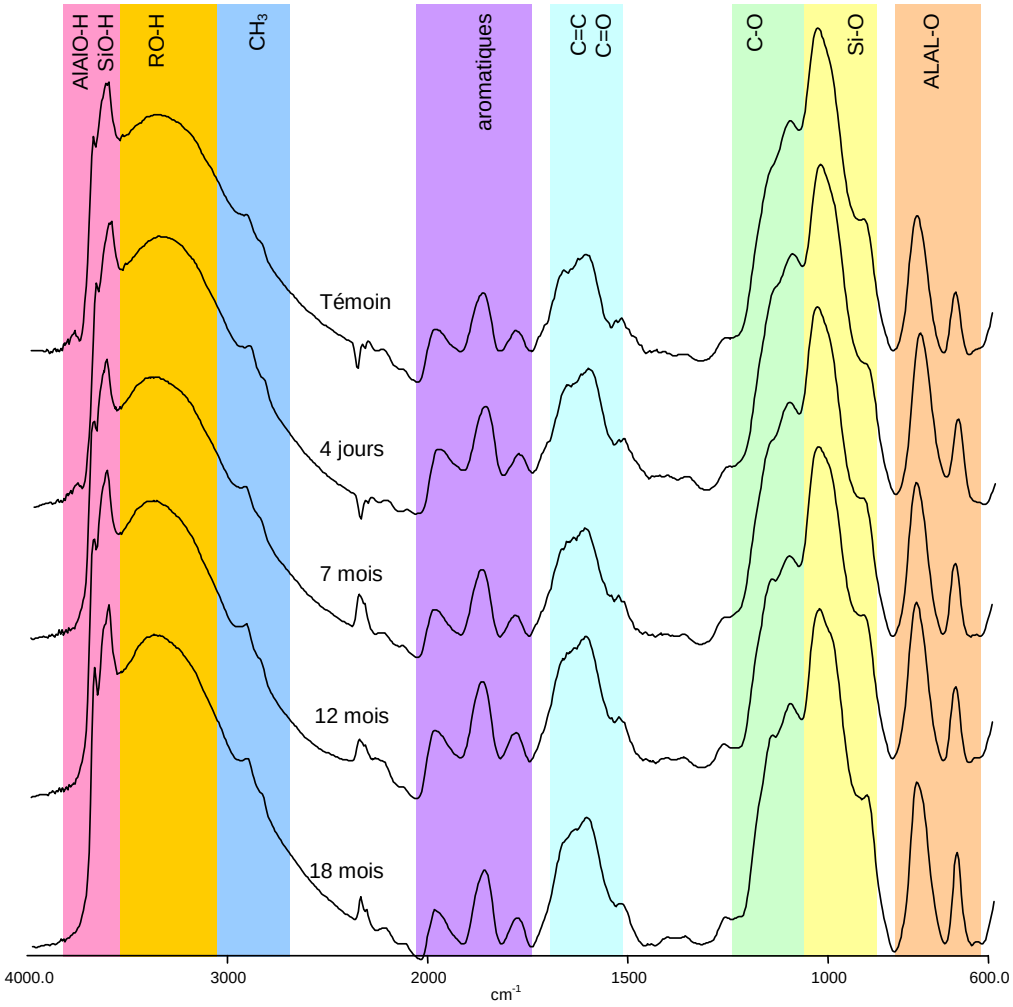


Figure II.22. Spectres infrarouge du sol témoin et du sol amendé à divers temps d'épandage

La superposition des spectres met en évidence une augmentation de la bande relative aux liaisons O-H après apport de compost. Ceci est probablement lié à une augmentation des fonctions acides. Cette évolution est suivie à l'aide du rapport R_{IR} défini comme étant le rapport de l'intensité de la bande relative aux liaisons O-H (3300 cm^{-1}) par rapport à celle de la bande des liaisons C-O (1100 cm^{-1}) (figure II.23).

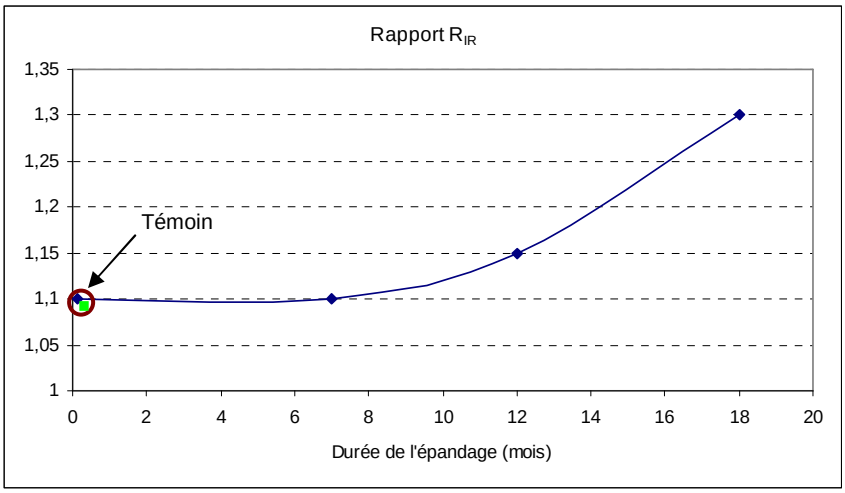


Figure II.23. Évolution du rapport R_{IR} après épandage

Ce rapport est stable jusqu'à 7 mois après l'épandage du compost puis il augmente traduisant l'oxydation de la MO du sol.

III. Fractionnement granulométrique de la MO

Le fractionnement granulométrique du sol en sables grossiers (>200 µm) et fins (200 – 50 µm), limons (50 – 2 µm) et argiles (<2 µm) a été réalisé (tableau II.10).

Tableau II.10. Répartition massique des fractions granulométriques du sol témoin et du sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois.

	Témoin	Amendé			
		4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
> 200 µm	9	8.8	8.7	9.0	8.3
200 – 50 µm	6.1	7.2	7.4	7.9	9.2
50 – 2 µm	65.1	65.8	65.4	72.5	70.8
< 2 µm	19.8	18.1	18.5	10.7	11.7

La fraction 50 – 2 µm représente la fraction majoritaire de tous les échantillons. Le témoin est plus riche en fraction < 2 µm (19%) qu'en fractions > 50 µm. Cette composition granulométrique est caractéristique d'une texture limoneuse (cf figure II.3). L'apport de compost se traduit par une diminution de la quantité de la fraction < 2 µm au profit de celle 50 – 2 µm tandis que la quantité de la fraction > 50 µm reste stable. Le compost étant riche en Mo figurée, nous aurions pu nous attendre à une augmentation de la proportion de la fraction > 200 µm.

La répartition de la matière organique dans les fractions granulométriques est différente, elle est représentée sur la figure II.24. La fraction hydrosoluble correspond à la quantité de MO extraite lors de la dispersion des échantillons avec NaCl.

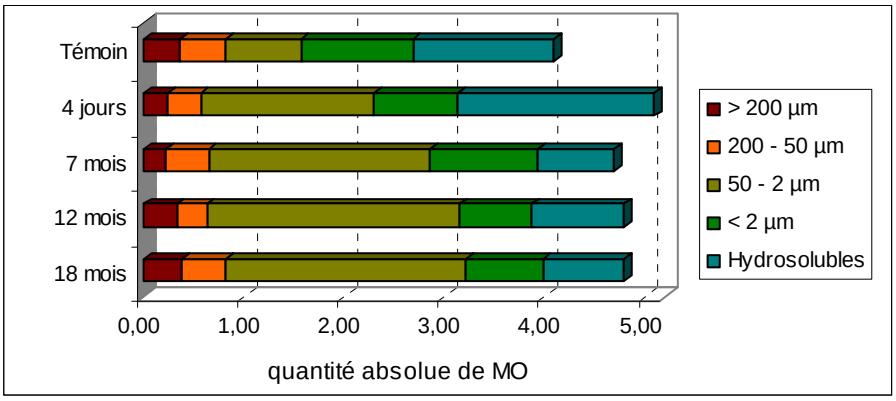


Figure II.24. Répartitions absolues de la MO dans les fractions granulométriques du sol témoin et du sol amendé

Dans le sol témoin, la MO est concentrée dans la fraction < 2 µm et les hydrosolubles. Quatre jours après apport de compost, cette répartition est différente. En effet, la quantité de MO dans la fraction 50 – 2 µm et la fraction hydrosoluble augmente de manière importante alors qu'elle reste stable dans les argiles et les sables. Après 7 mois, la quantité de MO dans la fraction 50 – 2 µm continue à augmenter alors qu'elle diminue dans la fraction hydrosoluble et qu'elle est stable dans les autres fractions. Au-delà de 12 mois après l'épandage, les répartitions se stabilisent.

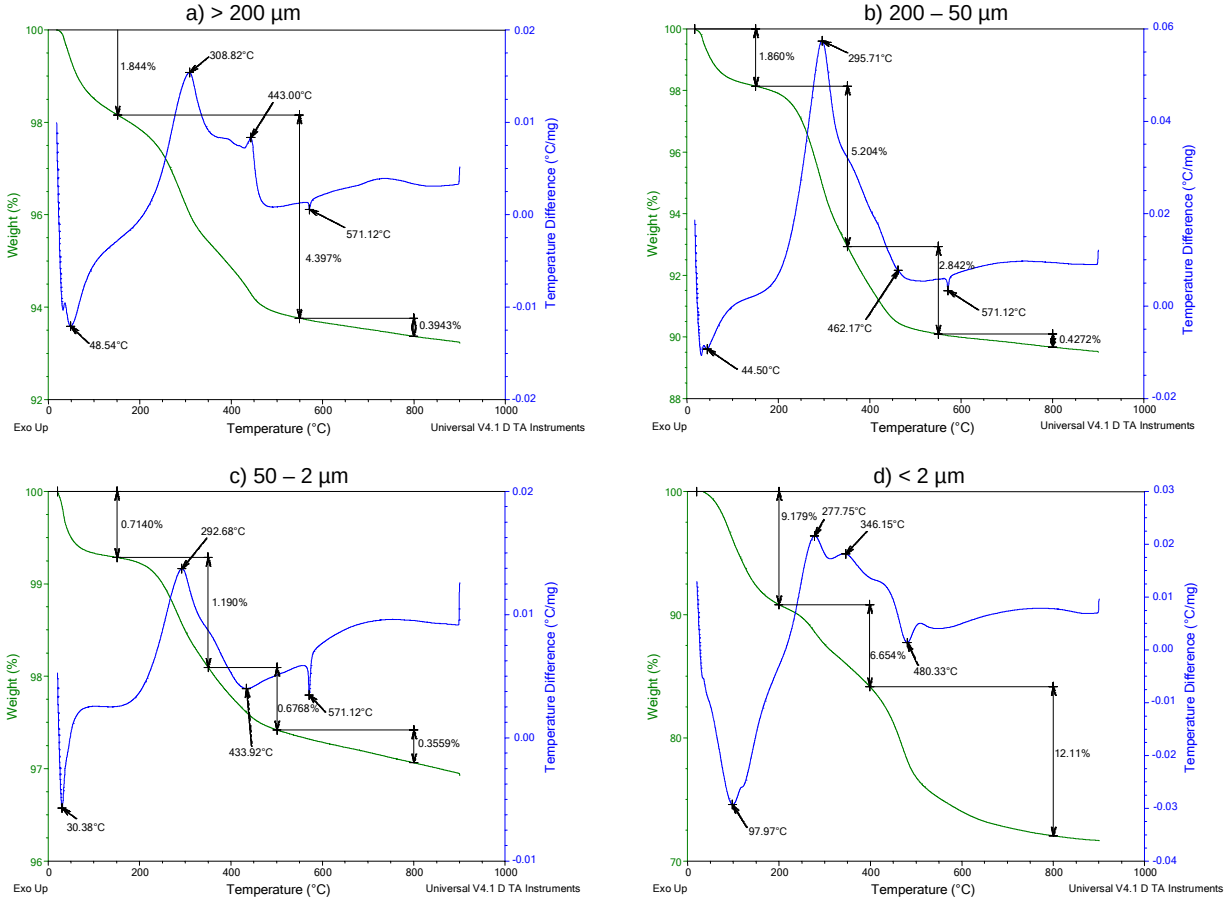


Figure II.25. Analyses thermiques des fractions granulométriques du sol témoin

L'apport de compost sur un sol limoneux ne modifie pas la répartition massique des fractions granulométriques, mais influence la répartition de la MO dans ces fractions. En effet, l'apport de compost se traduit par une concentration de la MO dans la fraction 50 – 2 µm. La MO présente dans la fraction granulométrique la plus grossière (> 50 µm) est constituée de MO figurée d'origine végétale fraîchement déposée et peu protégée physiquement (minéraux). Au contraire, la MO des fractions fines a subi un remaiement bactérien et se trouve protégée par les associations organo-minérale (Baldock *et al.*, 1997 ; Quénéa, 2004). En effet, les argiles ont la capacité de piéger et protéger la MO. Les analyses thermiques des fractions granulométriques ont montré que la kaolinite (phénomène endothermique à 570°C) était présente dans toutes l es fractions exceptée la fraction <2 µm (figure II.24). La fraction 2-50 µm étant la fraction la plus fine contenant de la kaolinite, cela peut expliquer que la MO se concentre dans cette fraction.

IV. Mesure de la stabilité structurale

La mesure de la stabilité structurale a été effectuée suivant la méthode de Le Bissonnais, normalisée depuis juin 2005. Il s'agit de la mesure de la stabilité des agrégats de sols permettant d'évaluer de la sensibilité à la battance et à l'érosion hydrique.

La méthode s'applique à une large gamme de matériaux, issus essentiellement des horizons travaillés des sols cultivés. La mesure porte sur les agrégats de 3 mm à 5 mm. Les échantillons ont été prélevés un an après l'épandage dans des conditions permettant la préparation du lit de semence. Les agrégats sont séparés en utilisant trois tailles de tamis : 5, 3.15 et 2 mm, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.11.

Tableau II.11. Répartition des agrégats du sol témoin et du sol amendé un an après l'épandage. Les résultats sont exprimés en kg de sol séché à l'air.

	Témoin	Amendé-12mois
> 5 mm	3.6 (30.8%)	1.8 (26.5%)
3 – 5 mm	1.8 (15.4%)	0.9 (13.2%)
2 – 3 mm	0.7 (6%)	0.4 (5.9%)
< 2 mm	5.6 (47.8%)	3.7 (54.4%)

Ces répartitions indiquent que les agrégats majoritaires du sol présentent un diamètre inférieur à 2 mm ce qui correspond à la fraction généralement utilisée pour la détermination des caractéristiques des sols. Cette fraction est plus importante dans le sol amendé que dans le témoin. **L'apport de compost se traduit par une diminution de la taille des agrégats.**

Les agrégats 3 – 5 mm ont ensuite subi les trois traitements de la méthode :

- Traitement 1 : humectation rapide par immersion dans l'eau,
- Traitement 2 : humectation lente par capillarité,
- Traitement 3 : désagrégation mécanique par agitation dans l'eau après immersion dans l'éthanol.

La figure II.26 regroupe les résultats du diamètre moyen pondéral après désagrégation (MWD) obtenus pour chaque traitement et la moyenne des trois traitements.

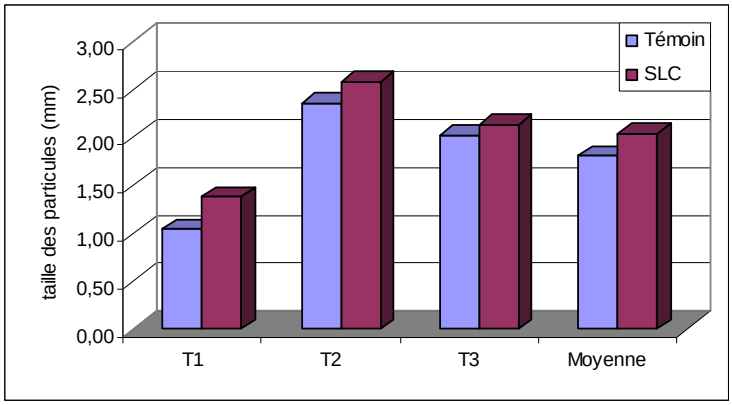


Figure II.26. Diamètre pondéral moyen obtenus pour le sol témoin et le sol amendé un an après épandage

Le traitement 1 est le plus destructeur tandis que le traitement 2 affecte peu les agrégats. La valeur moyenne de 1.81 obtenue pour les MWD qualifie le sol témoin de sol stable soumis à une battance occasionnelle et dont les risques dus au ruissellement et à l'érosion diffuse sont limités.

L'apport de compost se traduit par une nette augmentation du MWD obtenu pour le traitement 1. L'augmentation est moins importante pour les deux autres traitements. La valeur de 2.03 obtenue pour la moyenne des MWD indique que le sol amendé est très stable, soumis occasionnellement à la battance et que les risques liés au ruissellement et à l'érosion diffuse sont très faibles.

Un an après l'apport de compost, la stabilité du sol s'est améliorée.

V. Fractionnement IHSS de la MO

Le fractionnement de la matière organique a été réalisé selon le protocole IHSS. Les résultats sont exprimés en fonction du taux de carbone organique de chaque fraction La figure II.27 représente les quantités absolues des quatre formes de MO (lipides, acides fulviques et humiques et humine) et le tableau II.12 les répartitions relatives.

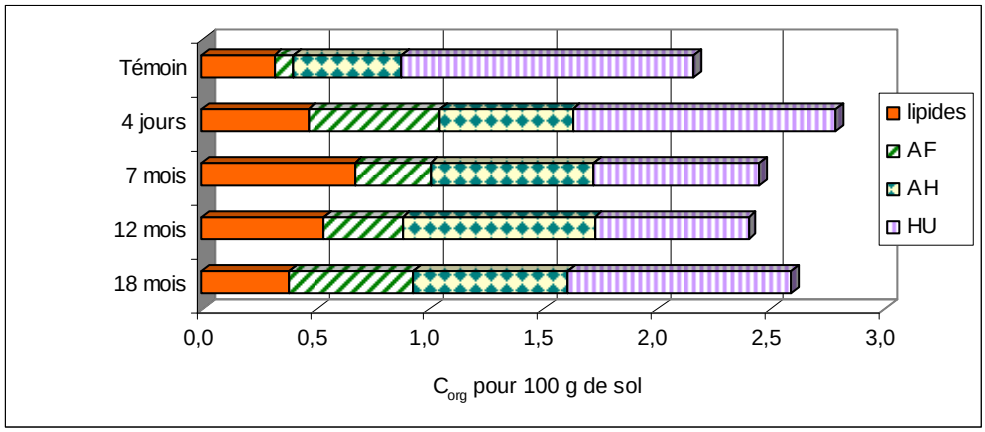


Figure II.27. Quantités absolues des quatre formes de MO obtenues lors du fractionnement IHSS des sols témoin et amendé

Tableau II.12. Proportions relatives (%) des quatre formes de MO du compost, du sol témoin et du sol amendé après 4 jours, 7, 12 et 18 mois. Les résultats sont exprimés en fonction du taux de C_{org}.

	L3-04	Témoin	Amendé			
			4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
Lipides	29.4	9.8	11.7	25.0	18.6	9.9
AF vrais	2.2	4.0	22.0	14.2	15.3	22.3
AH vrais	31.5	23.2	22.3	30.0	36.7	27.5
HU vraie	36.9	63	44.0	30.8	29.4	40.3

L'humine constitue le compartiment majoritaire de la MO dans le sol témoin et les acides fulviques en sont le compartiment minoritaire. Quatre jours après épandage la quantité d'humine diminue fortement au profit des lipides et des acides fulviques. Puis à 7 mois, la diminution de l'humine et des acides fulviques se fait au profit des lipides et des acides humiques ce qui traduit une incorporation de la MO du compost dans les SH du sol. Cette incorporation est observée de façon plus nette à 12 mois. En effet, la quantité des acides fulviques et de l'humine est stable alors que la quantité de lipides diminue au profit des acides humiques qui deviennent le compartiment majoritaire du sol. À 18 mois, les quantités de lipides et d'acides humiques ont fortement diminué et sont comparables à celles du sol témoin tandis que les quantités d'humine et d'acides fulviques ont augmenté. La répartition des différents compartiments après 18 mois tend à se rapprocher de celle du sol témoin.

VI. Conclusion

Un amendement de 23 T de compost par hectare a été réalisé sur une parcelle de 0.5 ha sur le site des Verrines (INRA, Lusignan 86). Cet apport s'est traduit après 4 jours par une augmentation des taux de C_{org}, d'azote total et de MO d'environ 28%. Les taux de C_{org} et

de MO diminuent jusqu'à 7 mois. Le rapport C/N diminue après 7 mois traduisant l'immobilisation de l'azote dans le sol après épandage.

La plus grande compléxité de la MO du compost par rapport à celle du sol est mise en avant par les deux exothermes observés par ATD.

L'oxydation de la MO est mise en évidence par le rapport des intensités des bandes relatives aux liaisons RO-H et C-O en IR.

La répartition de la MO dans les fractions granulométriques est modifiée après apport de compost. En effet, dans le témoin, la MO est concentrée dans la fraction < 2 µm, mais elle se concentre dans la fraction 2 – 50 µm dès 4 jours après épandage. Cela peut s'expliquer par le fait que la MO de fractions grossières (> 50 µm) est constituée de MO figurée d'origine végétale fraîchement déposée et peu protégée alors que celle contenue dans les fractions fines (< 50 µm) a subi un remaniement bactérien et se trouve protégé par les associations organo-minérales (Baldock *et al.*, 1997 ; Quénéa, 2004). Or, la fraction 2 – 50 µm est la plus riche en kaolinite.

Une mesure de la stabilité structurale a été effectuée un an après l'épandage selon la norme AFNOR NF X 31-515 établie par Le Bissonnais. L'apport de compost diminue la taille des agrégats. En effet, la proportion d'agrégats > 5 mm et 3 – 5 mm a diminué au profit des agrégats < 2 mm. L'apport de compost se traduit par une nette augmentation des MWD. **Un an après l'apport de compost, la stabilité du sol s'est améliorée (MWD = 1.81 pour le témoin et 2.03 pour le sol amendé) et les risques liés au ruissellement et à l'érosion diffuse sont très limités.**

Le fractionnement IHSS de la MO permet de mettre en évidence l'incorporation de la MO du compost au sol. En effet, l'humine constitue le compartiment majoritaire du sol témoin alors que douze mois après épandage, les acides humiques deviennent majoritaires. La proportion de lipides augmente fortement jusqu'à 7 mois puis elle se stabilise alors que la quantité d'humine diminue pour se stabiliser après 7 mois. La quantité d'acides humiques augmente de manière permanente jusqu'à 12 mois.

L'étude des lipides et des substances humiques devrait permettre de mettre en évidence cette incorporation de la MO. Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre III :

Étude des lipides

Les lipides constituant la fraction a priori la plus biodisponible, leur évolution après apport de compost peut nous apporter des informations sur l'influence de cette MO exogène sur l'activité biologique du sol.

Les résultats obtenus sur les lipides du compost (L3-04) seront présentés en même temps que ceux du sol témoin et amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois.

I. Fractionnement

Le compost amendé est beaucoup plus riche en lipides que le sol témoin. Pourtant 4 jours après l'apport de compost, la quantité de lipides est très peu modifiée. Cette quantité, relativement stable au cours des 7 premiers mois, augmente fortement entre 7 et 12 mois pour se stabiliser ensuite.

Les quantités de lipides extraites du compost amendé, des sols témoin et amendé sont regroupées dans le tableau II.13.

Tableau II.13. Quantité de lipides extraits (mg/kg de sol sec, ppm) du compost et des sols témoin et amendé.

	Compost	Témoin	Amendé			
			4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
Lipides totaux	11900	1373	1388	1445	1709	1774

II. Distribution des lipides simples

II.1. Quantités isolées

Lors du suivi des lipides, les différentes familles de composés ont été quantifiées en chromatographie en phase gazeuse par étalonnage interne. Les étalons employés sont la

10-nonadécanone pour les composés aliphatiques (hydrocarbures, esters naturels, acides …) et le cholestane pour les composés cycliques (stéroïdes, hopanes …).

Le compost beaucoup plus riche en lipides que le sol contient une proportion de composés macromoléculaires (fraction polaire) beaucoup plus importante (tableau II.14). Les lipides du compost sont donc plus stables et moins biodégradables que ceux du sol.

Tableau II.14. Répartition (%) des fractions neutre, acide et polaire du compost et des sols témoin et amendé.

	Compost	Témoin	Amendé			
			4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
Fraction neutre	13.4	21	33	10	7	11.5
Fraction acide	23.4	54	37	15.2	22	50
Fraction polaire	63.2	25	30	74.8	71	38.5

La figure II.28 regroupe l'évolution des différentes familles de composés identifiées dans le compost L3-04, le sol témoin et le sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois.

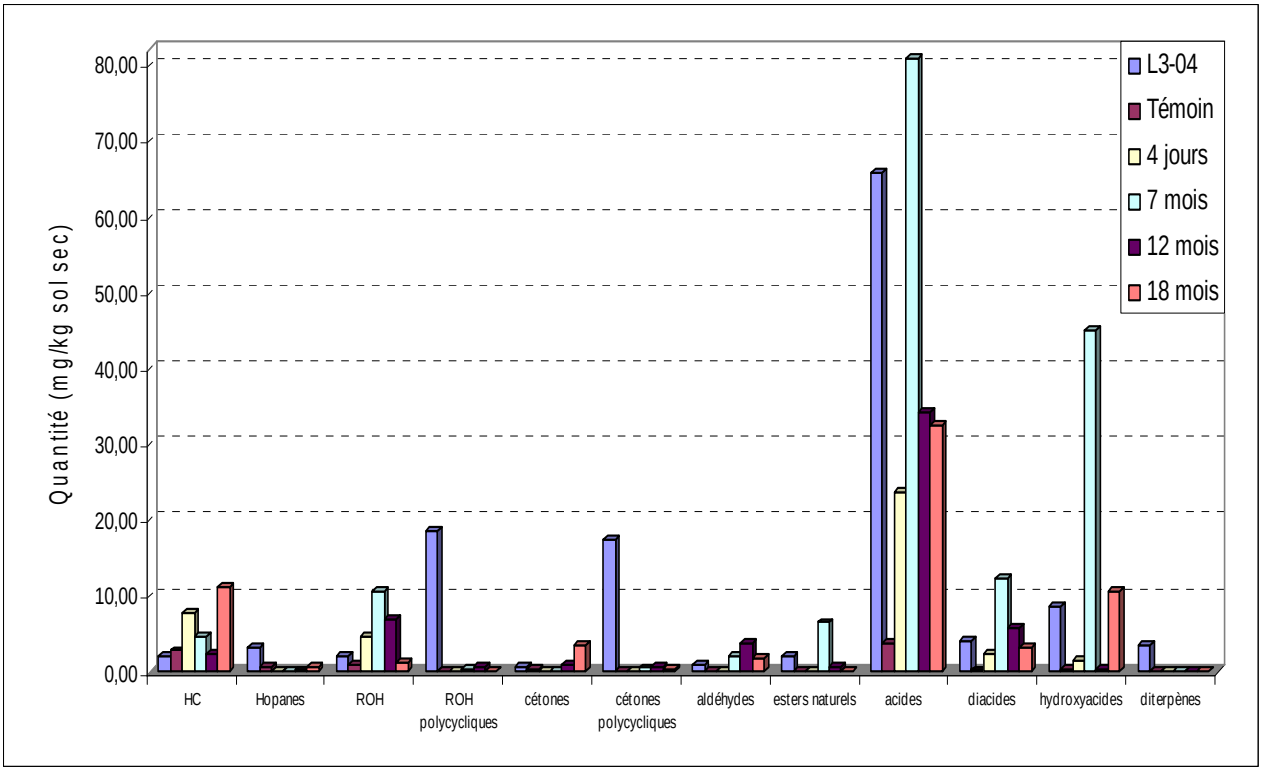


Figure II.28. Évolution des familles de composés identifiées dans les lipides du compost (L3-04), du sol témoin et du sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois

Après apport de compost, on note une augmentation très sensible des quantités de composés acides, diacides et hydroxyacides. Ces trois familles de composés augmentent fortement jusqu'à 7 mois puis diminuent. Or ces composés sont connus pour s'incorporer dans la MO complexe (Amblès *et al.*, 1994b). Il est donc possible que leur diminution après 7 mois soit liée à la forte augmentation de la fraction polaire. Après 12 mois, l'apport de

compost se traduit par une forte complexation des lipides du sol les rendant plus stables. Ce stock de lipides redevient biodisponible après 18 mois.

La quantité d'hydrocarbures augmente tout de suite après l'apport de compost puis diminue régulièrement pendant les douze mois suivants. Cette diminution liée à l'augmentation des acides montre l'oxydation de la MO. Une augmentation de la quantité d'hydrocarbures est observée à 18 mois corroborant l'augmentation de la fraction neutre.

Les distributions des différentes familles seront classées en deux parties : dans un premier temps nous présenterons les composés présents dans le compost et le sol témoin puis la seconde partie sera consacrée aux composés présents dans le compost et absents du sol témoin.

II.2. Composés présents dans le compost et le sol témoin

II.2.1. Les hydrocarbures aliphatiques

La distribution des hydrocarbures reste majoritairement impaire au cours du temps avec des maxima en C_{29} et C_{31} (figure II.29). Cette distribution est typiquement végétale. Dix huit mois après épandage, la distribution est différente : il n'y a pas de composé supérieur au C_{29} et la quantité relative des composés moyens augmente. Cette différence peut être liée à l'activité bactérienne ou fongique (biosynthèse d'hydrocarbures).

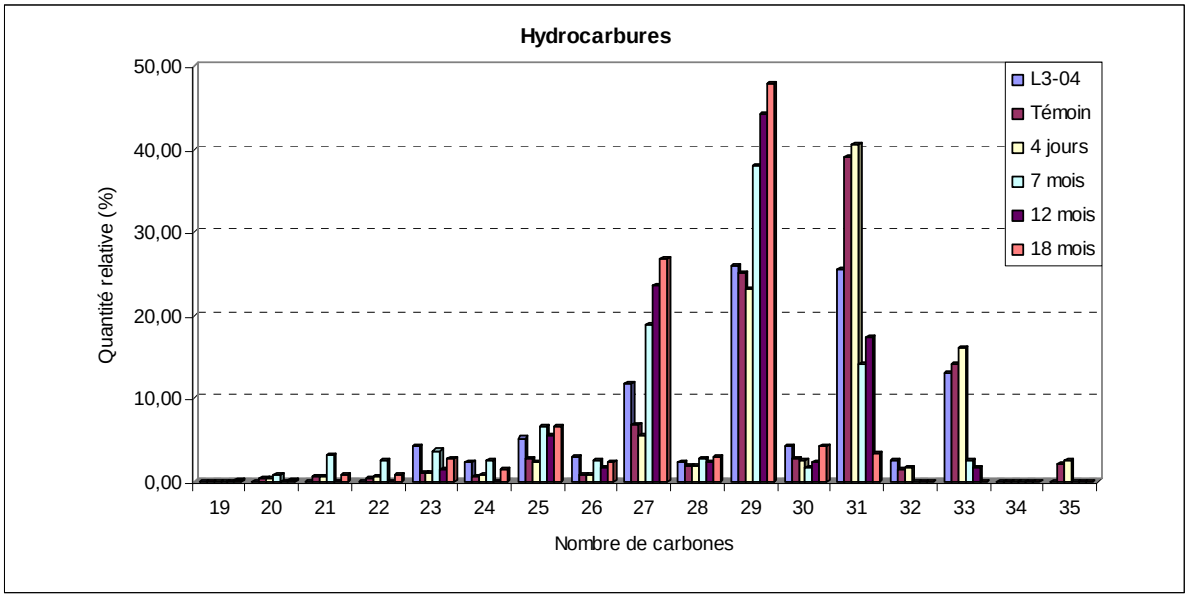


Figure II.29. Distribution (%) des hydrocarbures identifiés dans le compost (L3-04), le sol témoin et le sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois

II.2.2. Les alcools aliphatiques

Des séries d'alcools aliphatiques allant du C_{16} au C_{32} ont été identifiées dans le compost et le sol avant et après épandage (figure II.30). Les quantités d'hydrocarbures diminuent tandis que les alcools augmentent. Il est donc probable que les alcools constituent

une étape dans l'oxydation des hydrocarbures Toutefois ces séries majoritairement paires sont caractéristiques d'une origine végétale.

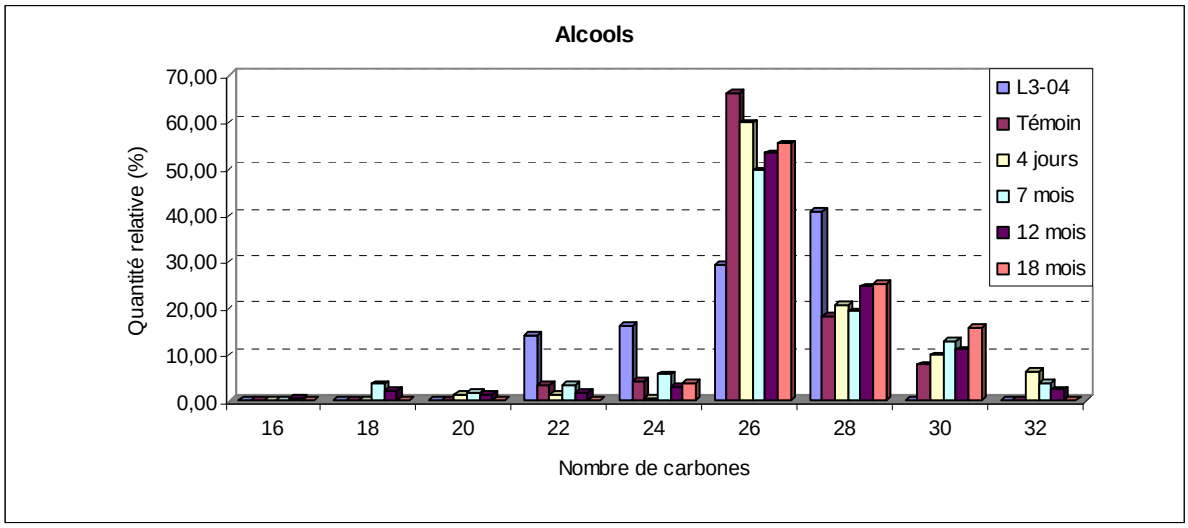


Figure II.30. Distribution (%) des alcools identifiés dans le compost (L3-04), le sol témoin et le sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois

II.2.3. Les méthylcétones

La 6,10,14-triméthylpentadécan-2-one (cétone isoprénoïde en C_{18}) a été identifiée dans le compost et le sol témoin et provient vraisemblablement de la dégradation microbienne du phytol. Dans le sol témoin et le sol amendé à 12 et 18 mois, les méthylcétones sont identifiées dans la gamme du C_{25} au C_{33} et sont majoritairement impaires (figure II.31).

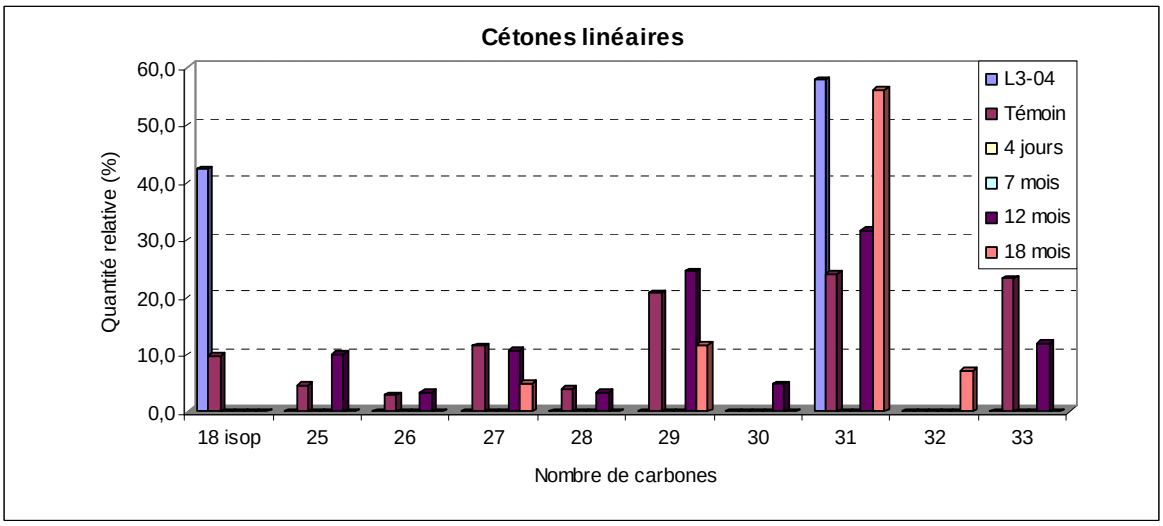
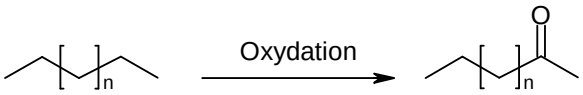


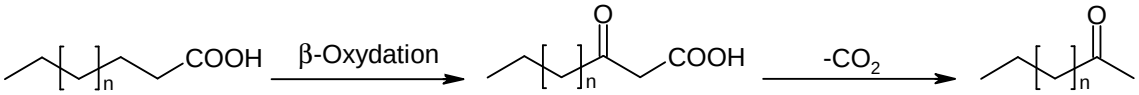
Figure II.31. Distribution (%) des méthylcétones

Les méthylcétones aliphatiques ne sont pas présentes dans les végétaux. Les méthylcétones sont, comme nous l'avons vu, des intermédiaires de la dégradation des hydrocarbures ou autres lipides dans les sols (Morisson, 1969). Il est aujourd'hui admis que

les méthylcétones sont issus de l'oxydation des hydrocarbures végétaux, majoritairement impairs (Morisson, 1969) :



Une autre voie permettant d'expliquer la formation de méthylcétones est la β-oxydation des acides gras (généralement pairs), suivie de leur décarboxylation :



II.2.4 Les aldéhydes

Les distributions des aldéhydes sont présentées sur la figure II.32. Ils sont identifiés dans la gamme C_{24}-C_{30} et sont majoritairement pairs. Dans le cas du compost, les composés insaturés en C_{28} et C_{30} ont été observés. Ces deux composés sont caractéristiques d'une activité bactérienne.

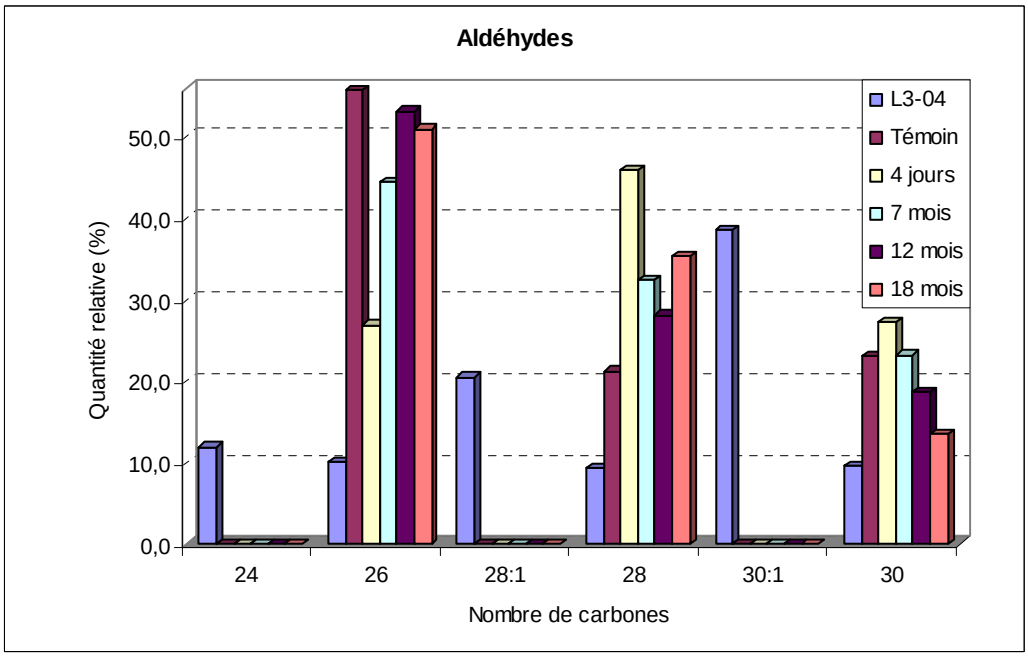


Figure II.32. Distribution (%) des aldéhydes identifiés dans le compost (L3-04), le sol témoin et le sol amendé après 4 jours, 7, 12 et 18 mois

II.2.5. Les monoacides

Les distributions des monoacides sont bimodales avec un mode long majoritairement pair caractéristique d'une origine végétale. Le mode long n'est pas représenté et le mode court est présenté sur la figure II.33.

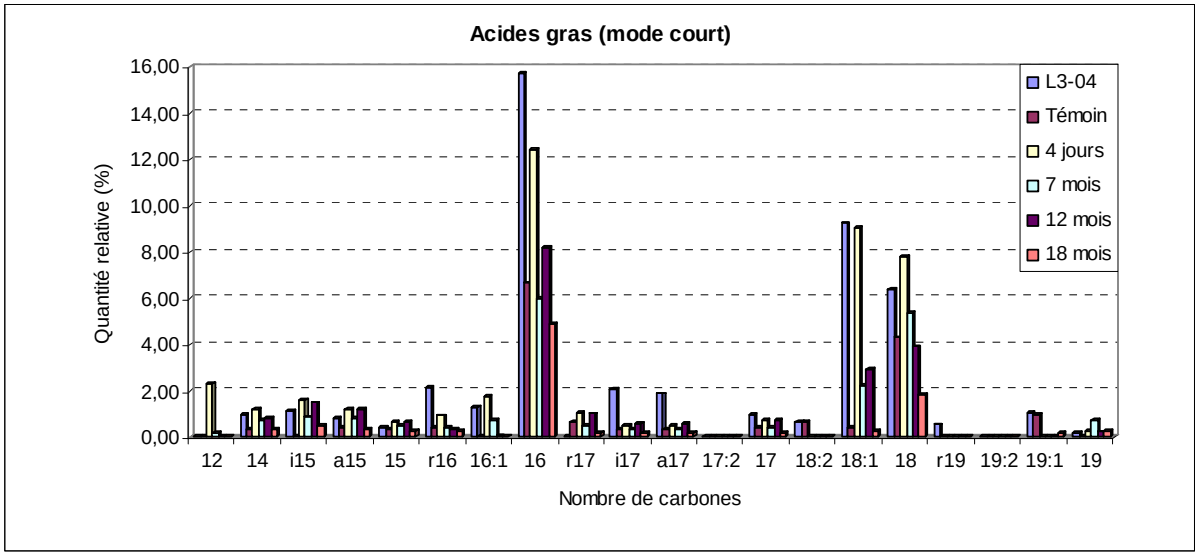


Figure II.32. Distribution (%) du mode court des acides gras identifiés dans le compost (L3-04), le sol témoin et le sol amendé

Quatre jours après épandage, la distribution des acides gras est la même que celle du compost. L'acide oléique ($C_{18:1}$), absent du sol témoin est observé dans les mêmes proportions dans le sol à 4 jours que dans le compost. Il est ensuite biodégradé comme en témoigne la forte diminution de sa concentration (figure II.33). Cette diminution corrobore l'augmentation de l'activité biologique du sol.

Le calcul du rapport de la proportion des acides gras ramifiés en C_{15}, C_{16} et C_{17} par rapport aux linéaires correspondants évolue après épandage (figure II.36). En effet, le rapport augmente fortement pour atteindre une valeur supérieure à celle du compost à partir de 7 mois. Un retour à une valeur proche de celle du témoin est observé à 18 mois. Cette diminution après 18 mois s'explique par la diminution de la quantité des substrats minéralisables.

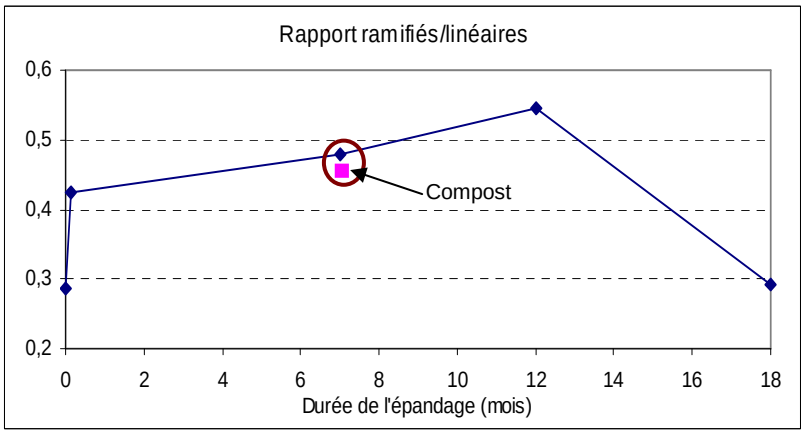


Figure II.34. Évolution du rapport des acides gras ramifiés sur linéaires après épandage

II.2.6. Les diacides

La distribution des α,ω-diacides est présentée sur la figure II.35. Ils sont identifiés dans la gamme C_{16}-C_{28} et sont majoritairement pairs. La distribution, proche de celle des acides gras végétaux semble indiquer que les diacides proviennent de l'oxydation terminale des acides gras correspondants.

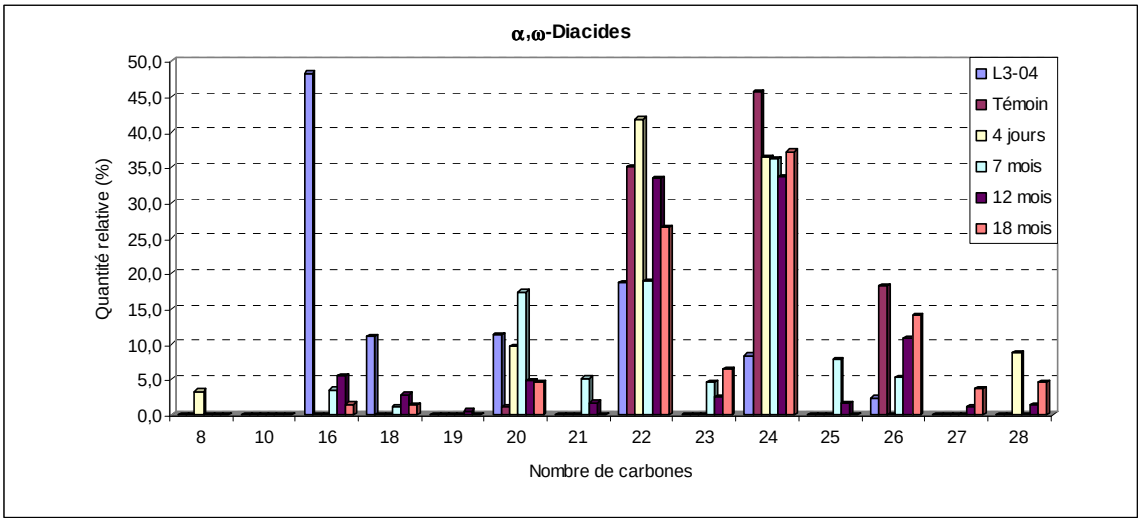


Figure II.35. Distribution (%) des diacides identifiés dans le compost (L3-04), le sol témoin et le sol amendé après 4 jours, 7, 12 et 18 mois

II.3. Marqueurs du compost identifiés après épandage

II.2.5. Les esters naturels

Des esters méthyliques, absents du sol témoin et présents dans le compost sont détectés dans le sol amendé à 7 et 12 mois. Les distributions des acides gras et des esters méthyliques identifiés dans le sol amendé à 7 mois sont présentés sur la figure II.36. Leur distribution similaire à celle des acides gras indique qu'ils peuvent provenir d'une réaction de défense de la microfaune. Des esters méthyliques ont été observés dans différents champignons et algues (Kollatukudy, 1976).

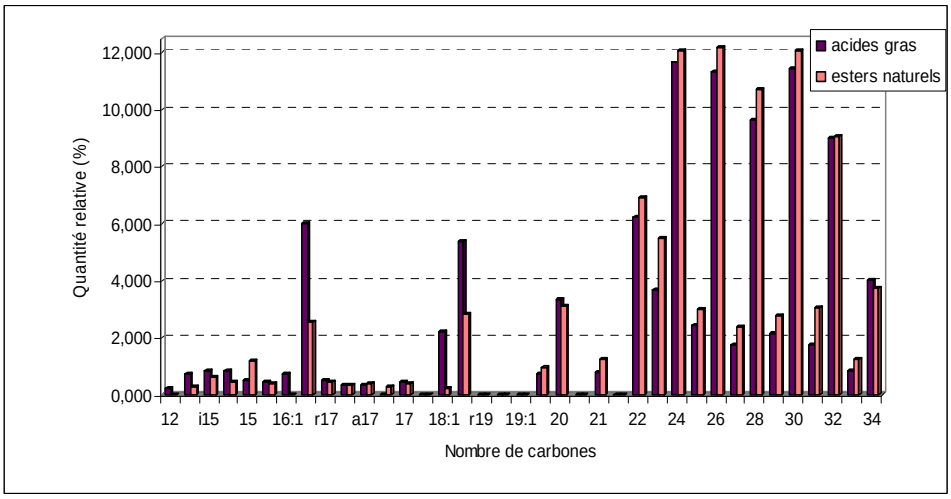


Figure II.36. Distribution (%) des acides gras et des esters méthyliques naturels identifiés dans le sol amendé à 7 mois

II.3.2. Les hydroxyacides

Des séries d'α- et d'ω-hydroxyacides *ont été observées. Les fonctions acides ont été dérivées en esters méthyliques et les groupements hydroxy- en acétates pour les besoins de l'analyse. Ces deux familles de composés se différencient par leur spectre de masse (figure II.37)

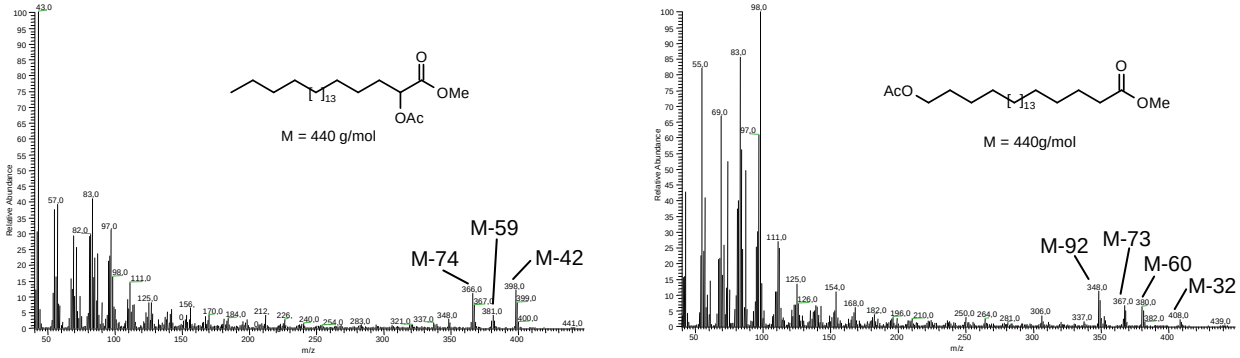


Figure II.37. Spectres de l'α- et de l'ω-hydroxyacide en C_{24} identifiés sous formes acétylés et méthylés

La figure II.38 représente la distribution des α-hydroxyacides. Leur quantité augmente après 7 mois ce qui peut être lié à une stimulation de la microflore par le compost.

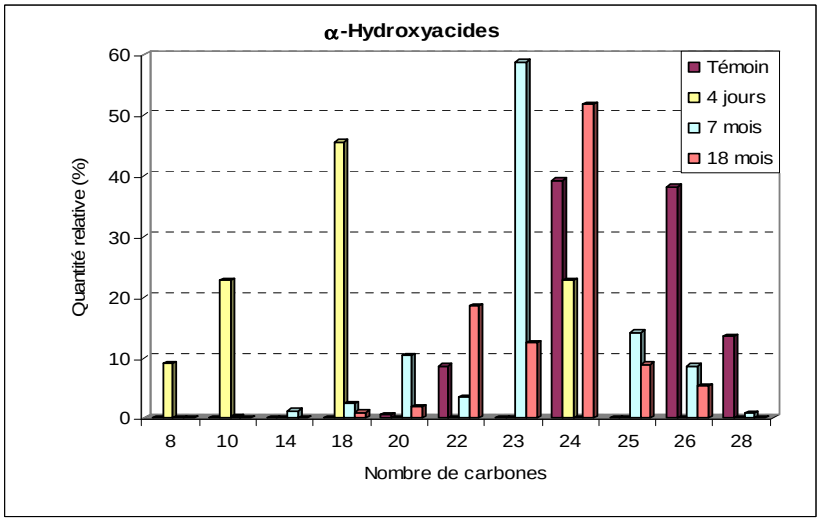


Figure II.38. Distribution (%) des α-hydroxyacides identifiés dans le sol témoin et le sol amendé après 4 jours, 7 et 18 mois.

Absents du sol témoin, les ω-hydroxyacides sont identifiés dans le compost et le sol amendé. Les distributions ne laissent aucun doute sur leur origine végétale (figure II.39).

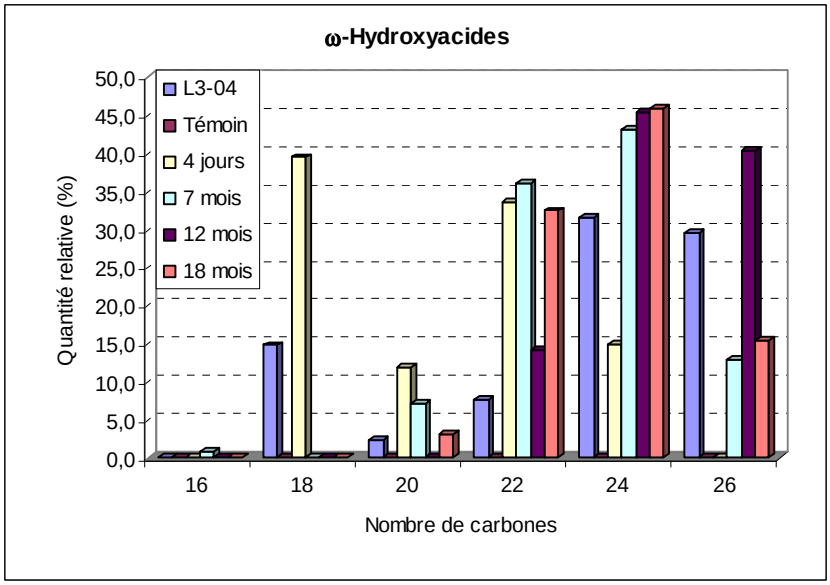


Figure II.39. Distribution (%) des ω-hydroxyacides identifiés dans le compost (L3-04), le sol amendé à 4 jours, 7, 12 et 18 mois.

II.3.3. Les composés polycycliques

Les composés polycycliques présentent des types de squelette très résistants à la biodégradation, ils sont particulièrement intéressants pour notre étude puisqu'ils pourront être recherchés dans les divers compartiments de MO.

Neuf diterpènes ont été identifiés dans le compost L3-04, leur structure est présentée dans la figure II.40. Les techniques GC/MS utilisées n'ont pas permis l'observation de ces composés dans le sol après épandage. Cela peut s'expliquer par leur rapide biodégradation dans le sol (nombreuses insaturations qui peuvent être oxydées).

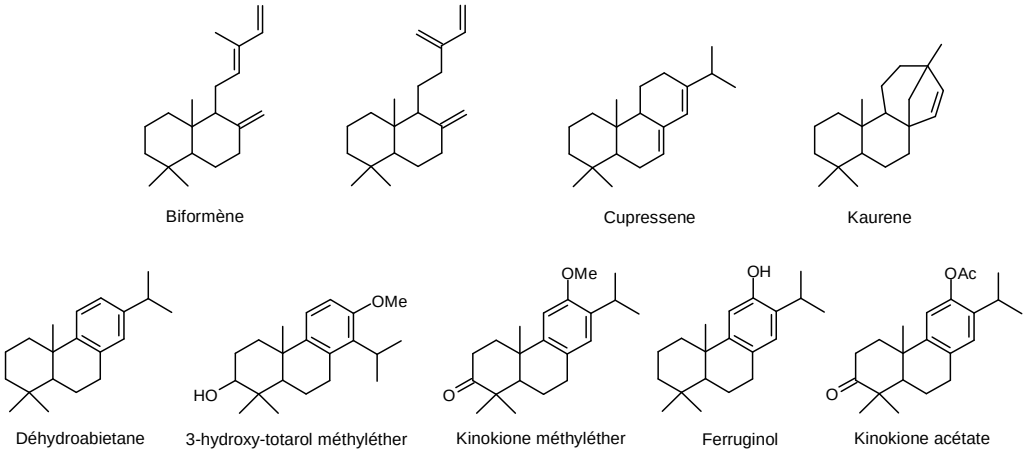


Figure II.40. Structures des diterpènes identifiés dans le compost (L3-04)

Deux hopènes (figure II.41) absents du sol témoin ont été identifiés dans le compost. Le hopène en $C_{30:1}$ a été observé dans le sol amendé à 4 jours. Il est toujours

détecté après 18 mois et n'est donc pas biodégradé. Le suivi de ce composé issu du compost, dans les lipides macromoléculaires puis les substances humiques devra être effectué.

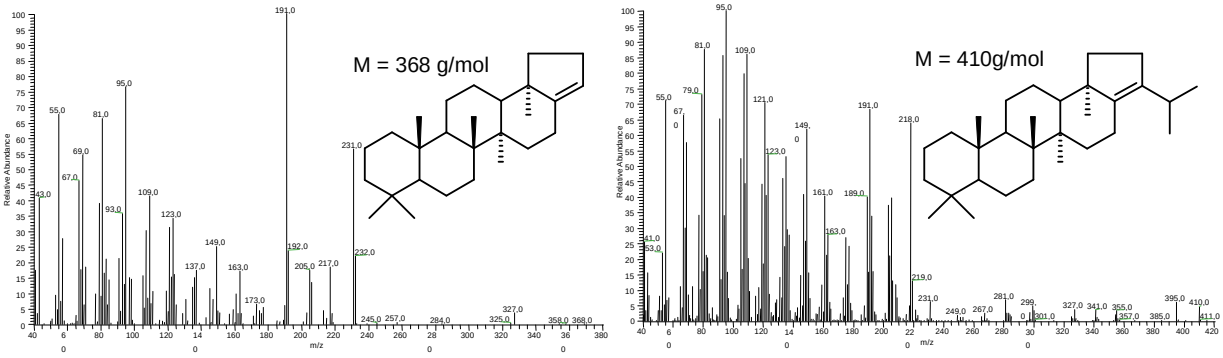


Figure II.41. Spectres de masse des hopènes en $C_{27:1}$ et $C_{30:1}$ identifiés dans la fraction neutre du compost L3-04

Le stigmastadiène identifié dans le compost est absent du sol témoin. Ce composé provient de la déshydratation du β-sitostérol. Il est observé dans le sol amendé à 7 mois, en quantité assez importante. Sa concentration diminue après 12 mois et il n'est plus détecté dans les lipides après 18 mois. Ce composé a pu être biotransformé et/ou incorporé dans les lipides macromoléculaires ou les substances humiques. Sa présence devra donc être recherchée dans cette MO plus complexe.

Quatre alcools triterpéniques ont été identifiés dans le compost : le simiarénol, l'α- et la β-amyrine et le taraxérol (figure II.42). Aucun de ces alcools n'ayant été observé dans le sol témoin, leur suivi a été entrepris après épandage. Seuls l'α-amyrine et le taraxérol sont présents dans le sol jusqu'à 12 mois.

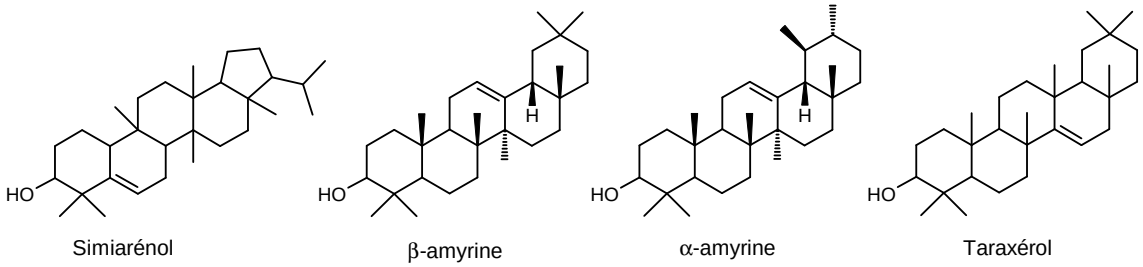
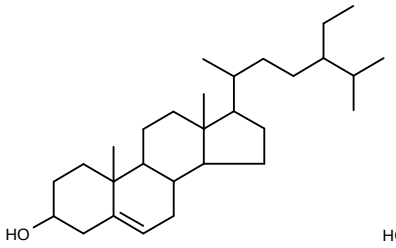
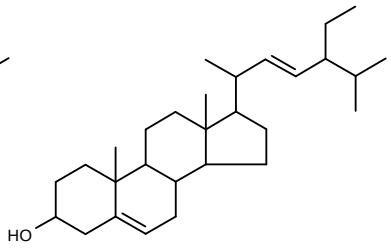


Figure II.42. Structures des alcools triterpéniques identifiés dans le compost L3-04

Deux phytostérols ont été identifiés dans le sol à 7 mois : le stigmastérol et le β-sitostérol dont les structures sont rappelées ci-après.

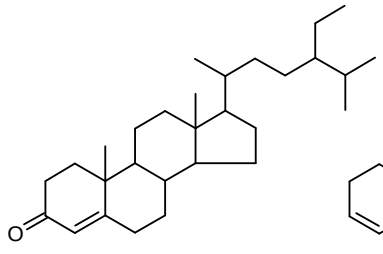


β-Sitostérol

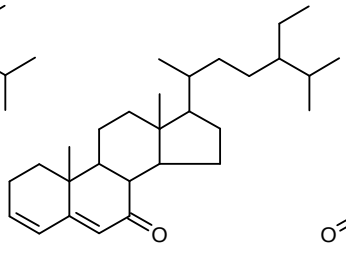


Stigmastérol

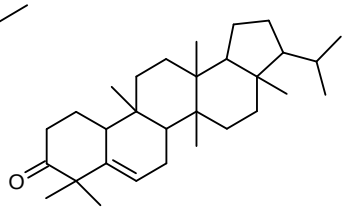
De nombreuses cétones polycycliques ont été identifiées dans le compost L3-04. Elles sont regroupées sur la figure II.43.



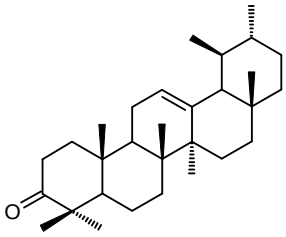
Stigmasta-4-èn-3-one



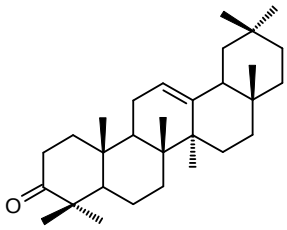
Stigmastadiénone



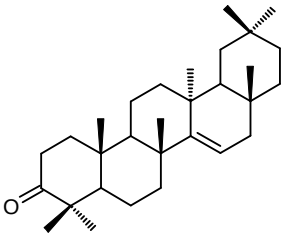
Simiarénone



β-amyrénone



α-amyrénone



Taraxér-3-one

Figure II.43. Cétones polycycliques identifiées dans le compost (L3-04)

Deux dérivés de la β-amyrénone et de la taraxér-3-one ont été observés. Chacun de ces composés comporte une insaturation supplémentaire dont la position n'a pas pu être déterminée avec certitude (figure II.44).

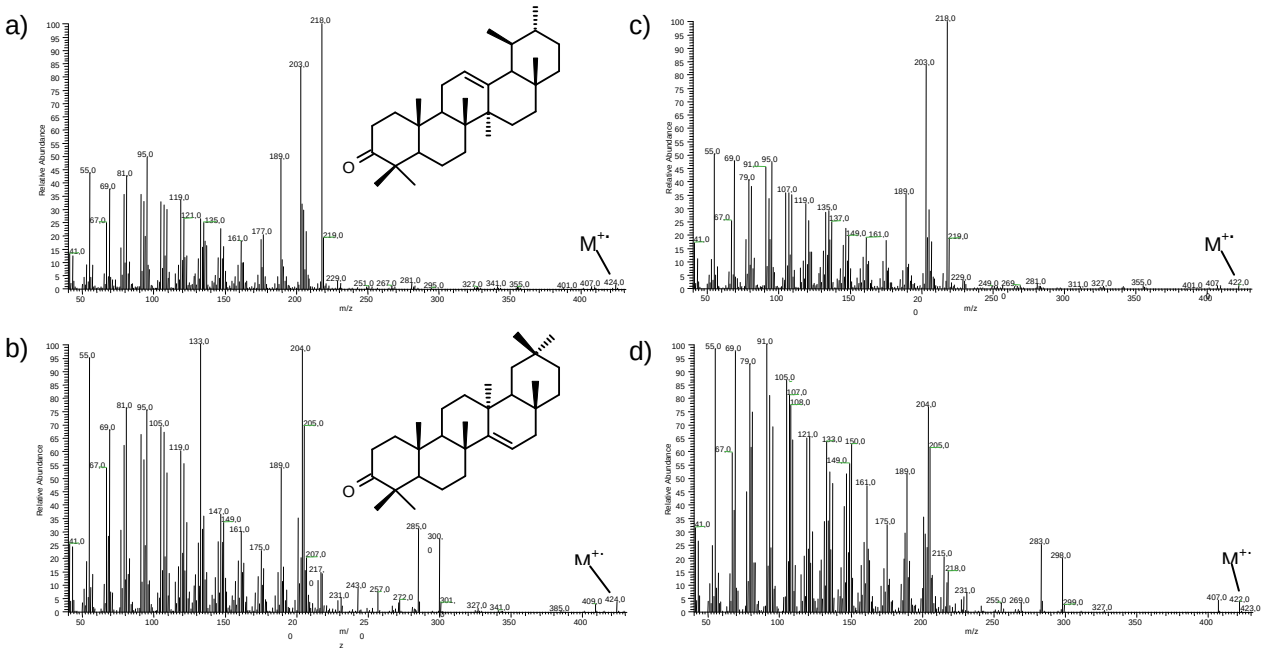


Figure II.44. Spectres de masse de la β-amyrénone (a) et la taraxér-3-one (b) et leurs dérivés insaturés respectifs (c et d)

La stigmastadiénone a été identifiée dans le sol à 7 et 18 mois alors qu'elle est absente du témoin. Il s'agit du produit de déshydratation et d'oxydation allylique du β-sitostérol. La β-amyrénone a été observée dans le sol amendé à 12 mois.

III. Conclusion

L'apport du compost sur un sol influence sur la quantité et la qualité de la fraction lipidique. En effet, quatre jours après épandage du compost, la quantité de lipides augmente traduisant son incorporation. Les répartitions des différentes fractions sont modifiées après 7 mois montrant l'oxydation des composés neutres et acides. **L'activité biologique du sol est dynamisée par l'apport de compost.**

Les quantités des différentes familles (hydrocarbures, alcools, acides gras, diacides) sont aussi modifiées après l'apport de compost. Ainsi les alcools, acides gras et diacides augmentent jusqu'à 7 mois et diminuent jusqu'à 18 mois, confirmant qu'ils soient considérés comme des intermédiaires d'oxydation. Les quantités de cétones et d'aldéhydes augmentent tout au long de l'étude.

L'augmentation des quantités d'alcools, de cétones et d'aldéhydes peut s'expliquer par les phénomènes d'oxydation. En effet, ces composés sont des intermédiaires dans le processus d'oxydation des hydrocarbures en acides gras.

L'origine végétale des lipides se traduit par le mode long impair des hydrocarbures, le mode long pair des acides gras, les diacides et les ω-hydroxyacides. Toutefois les distributions similaires des acides gras longs et des diacides indiquent que les diacides sont les produits de l'oxydation terminale des acides gras. Les acides iso et antéiso en C_{15} et C_{17}, les aldéhydes et les α-hydroxyacides traduisent la contribution bactérienne.

La présence de l'acide oléique ($C_{18:1}$) seulement 4 jours après l'épandage, alors qu'il est absent du sol témoin, témoigne de l'apport des lipides du compost dans le sol. Sa disparition progressive confirme que l'apport de compost dynamise l'activité biologique du sol. D'autres marqueurs de compost tels les esters naturels, le hopène en $C_{30:1}$, le stigmastadiène, l'α-amyrine, le taraxérol, la stigmastadiénone et la β-amérynone sont aussi détectés dans le sol amendé. Leur évolution a été suivie dans les lipides. Leur incorporation devra être recherchée, dans le futur, dans les lipides macromoléculaires.

L'apport du compost sur le sol a ensuite été suivi par l'analyse des substances humiques par thermochimiolyse.

Chapitre IV :

Étude des substances humiques

Les SH représentent la part la plus importante de la MO des sols et du compost. Après leur caractérisation par des analyses globales (analyses élémentaires, thermiques, IR, …), les AH et les HUs seront analysés par thermochimiolyse en présence de TMAH.

I. Caractérisation globale

I.1. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires des SH sont présentés dans le tableau II.15.

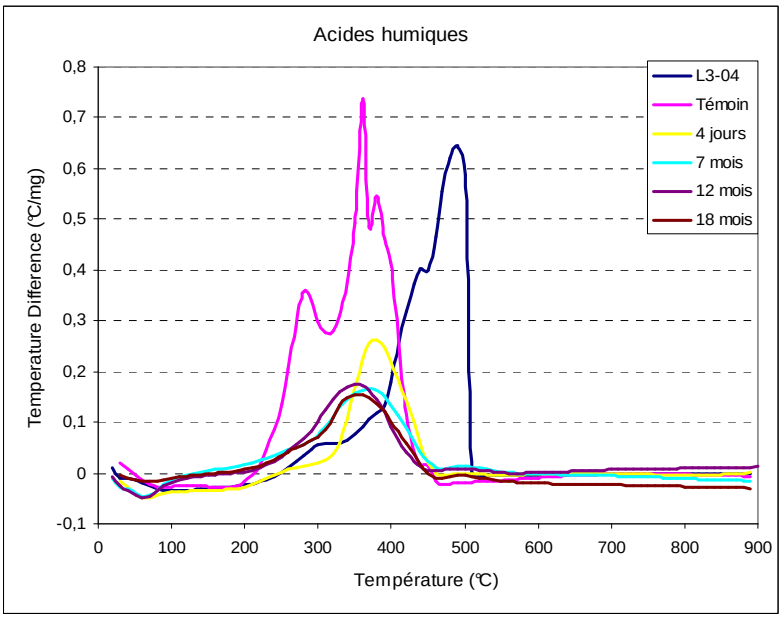
Tableau II.15. Quantités relatives (%) et analyses élémentaires (g/kg) réalisées sur les SH du compost (L3-04), du sol témoin et du sol amendé.

	L3-04		Témoin		Amendé							
					4 jours		7 mois		12 mois		18 mois	
	AH	HU	AH	HU	AH	HU	AH	HU	AH	HU	AH	HU
Quantité relative (%)	31.5	36.9	23.2	63	22.3	44.0	30.0	30.8	36.7	29.4	27.5	40.3
C_{org}	425	151	102	16	140	14	99.6	8.69	109	7.97	106	12.1
N_{tot}	48.5	8.82	11.1	1.35	15.5	1.02	11.5	0.869	12.6	0.725	12.7	1.14
C_{org}/N_{tot}	8.8	17.1	9.2	11.9	9.0	13.7	8.9	10	8.7	11.0	8.3	10.6

Les AH sont plus riches en C_{org} et N_{tot}. La quantité de C_{org} augmente dans les AH à 4 jours puis à 7 mois elle retrouve des valeurs proches des AH du sol témoin alors que la quantité de C_{org} dans les HU diminue jusqu'à 12 mois pour augmenter à 18 mois. Cela confirme les répartitions des formes de MO qui indiquaient une augmentation de la proportion des AH au début de la mise en place de l'essai.

I.2. Analyses thermiques

Les courbes thermo-différentielles obtenues sous atmosphère oxydante sont présentées sur la figure II.45.



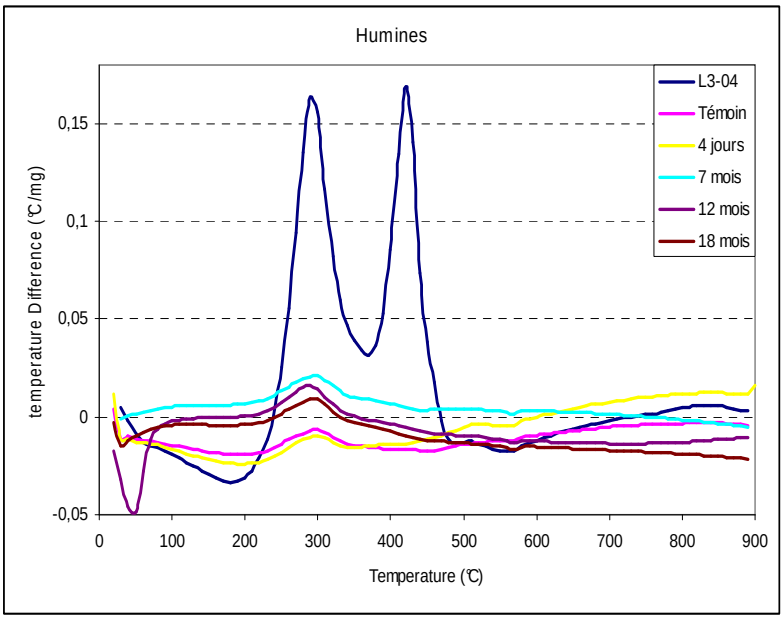


Figure II.45. Courbes thermo-différentielles des SH du compost, du témoin et du sol amendé

Les ATD des AH mettent en évidence un seul phénomène exothermique entre 200 et 500°C pour le compost et les sols épandus, alors qu e le sol témoin présente plusieurs exothermes dans cette zone. Dans le cas des AH du compost, l'exotherme à 470°C indique une MO peu aliphatique, très humifiée. Dans le cas des AH du sol témoin, les exothermes observés à des températures moins élevées (275, 350 et 375°C) témoignent d'un degré d'aliphaticité plus élevé. L'incorporation du compost est visible dans le sol amendé à 4 jours car l'exotherme observé est décalé vers une température plus élevée (375°C).

Deux exothermes sont observés sur les courbes thermo-différentielles des HU du compost. Ces deux phénomènes correspondent à deux types de MO : le premier est généralement associé à la volatilisation des composés aliphatiques et le deuxième à l'oxydation des composés aromatiques plus complexes. Au contraire les ATD des HU de

sols ne présentent qu'un seul phénomène exothermique aux environs de 200°C. L'apport du compost n'entraîne aucune modification.

L'analyse thermo-gravimétrique nous a permis de déterminer le taux de MO des SH du compost et des sols témoin et amendé (tableau II.16). Les SH du compost sont plus riches en MO que celles du sol. Quatre jours après épandage, les taux de MO des SH ont doublé traduisant l'incorporation du compost. Les taux de MO obtenus ne permettent pas de dire si la MO du compost s'incorpore préférentiellement dans l'un ou l'autre des compartiments.

Tableau II.16. Taux de MO des SH du compost, du sol témoin et du sol amendé déterminés par thermo-gravimétrie.

	L3-04	Témoin	Amendé			
			4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
AH	81.5	20.9	44.2	26.7	28.1	27
HU	32.5	1.94	4.01	1.80	1.92	1.75

I.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des AH et de l'HU du compost sont présentés sur la figure II.46.

Le spectre infrarouge de l'HU contient des bandes relatives aux minéraux qui ne sont pas observées dans le cas des AH : les silicates, alumino-silicates ou quartz (3690-3600, 2000-1750, 1000 et 800-600 cm^{-1})

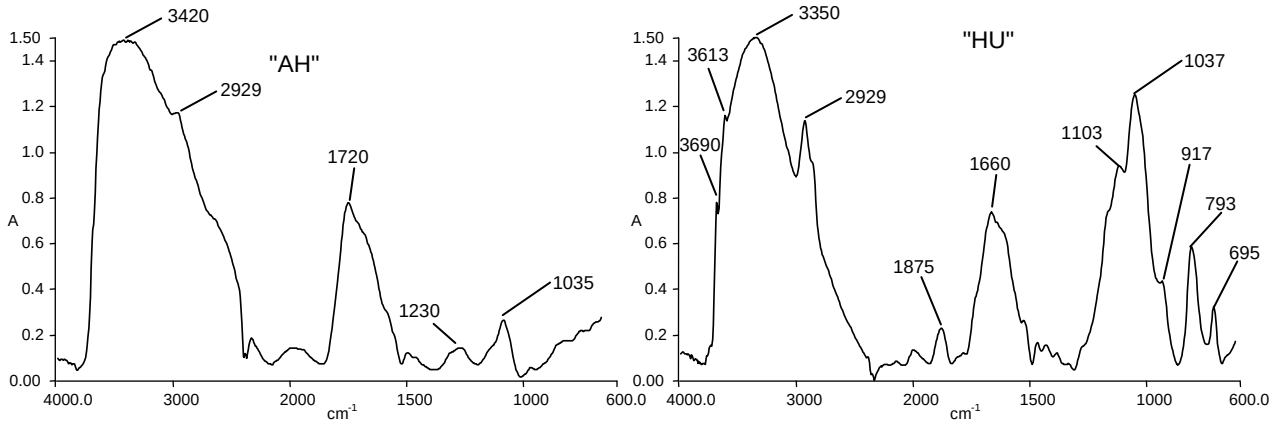


Figure II.46. Spectres infrarouges des AH et de l'HU du compost L3-04

Les spectres infrarouge des SH des sols témoin et amendé sont présentés sur la figure II.47. Ils sont riches en bandes de vibration caractéristiques de minéraux, tels les silicates, alumino-silicates ou quartz, ce qui n'est pas surprenant compte-tenu des faibles taux de matière organique.

L'intensité de la bande correspondant aux liaisons Si-O (1000 cm^{-1}) des AH varie après épandage. Cette bande augmente jusqu'à 7 mois puis diminue entre 7 et 12 mois pour augmenter à nouveau à 18 mois.

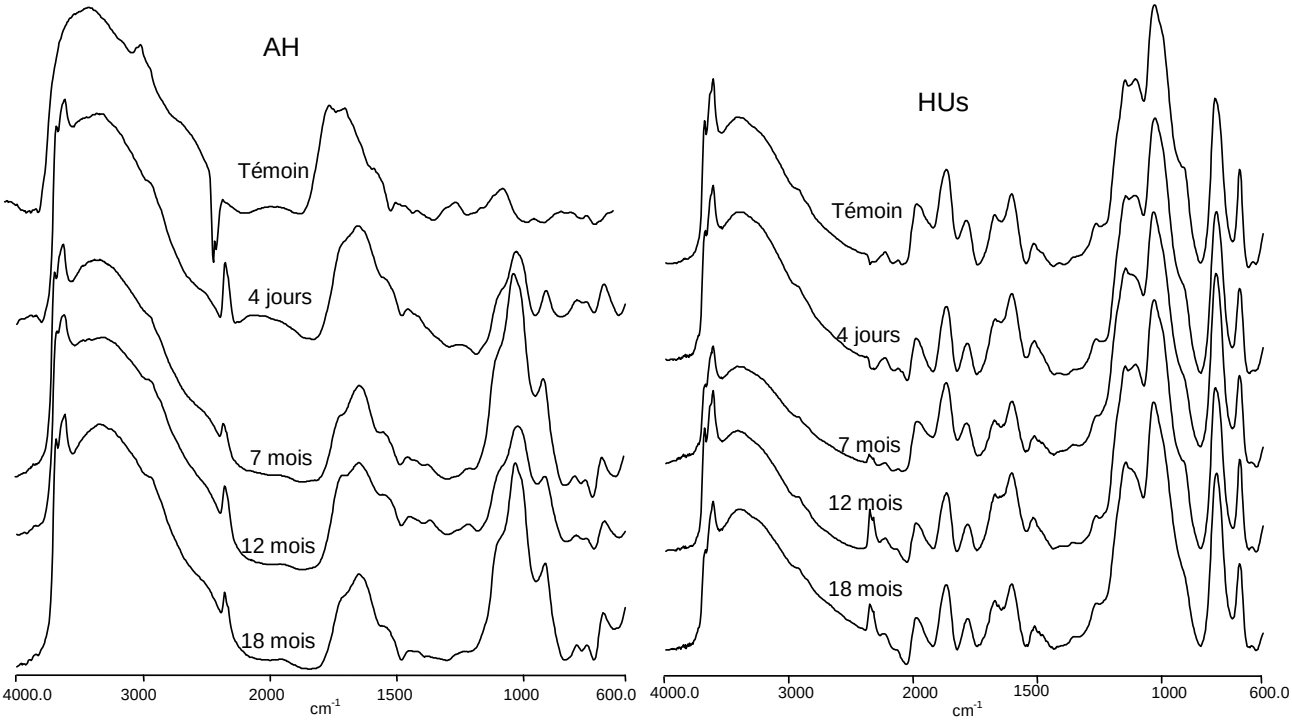


Figure II.47. Spectres infrarouges des AH et de l'HU du témoin et du sol amendé

La bande relative aux liaisons C-O (1100 cm^{-1}) de l'HU varie après apport de compost. En effet, dans le témoin cette bande est dédoublée alors qu'après 4 jours ce dédoublement diminue. À 18 mois une seule bande est distinguée.

II. Thermochimiolyse

La figure II.48 représente les pyrogrammes obtenus lors des thermochimiolyses des AH des sols témoin et amendé. Les composés majoritaires observés sont des motifs aromatiques dérivés de la lignine (tableau II.17), des acides gras et des diacides (identifiés respectivement sous forme d'esters et de diesters méthyliques).

Tableau II.17. Composés identifiés lors des thermochimiolyses des SH

n°	Nom	Origine	n°	Nom	Origine
1	N-méthyl-5-oxo-proline	Acide aminé	7	3,4-diméthoxybenzoate de méthyle	Lignine
2	3,4-diméthoxystyrène	Lignine			
3	4-méthoxybenzoate de méthyle	Lignine	8	3,4,5-triméthoxyacétophénone	Lignine
			9	3-(4-méthoxyphényl)-2-propénoate de méthyle	Lignine
4	2,6-di-N-méthyl-cétopyrimidine	Acides aminés			
5	Dérivé de sucres	Carbohydrate	10	3,4,5-triméthoxybenzoate de méthyle	Lignine
6	Dérivé de sucres	Carbohydrate			

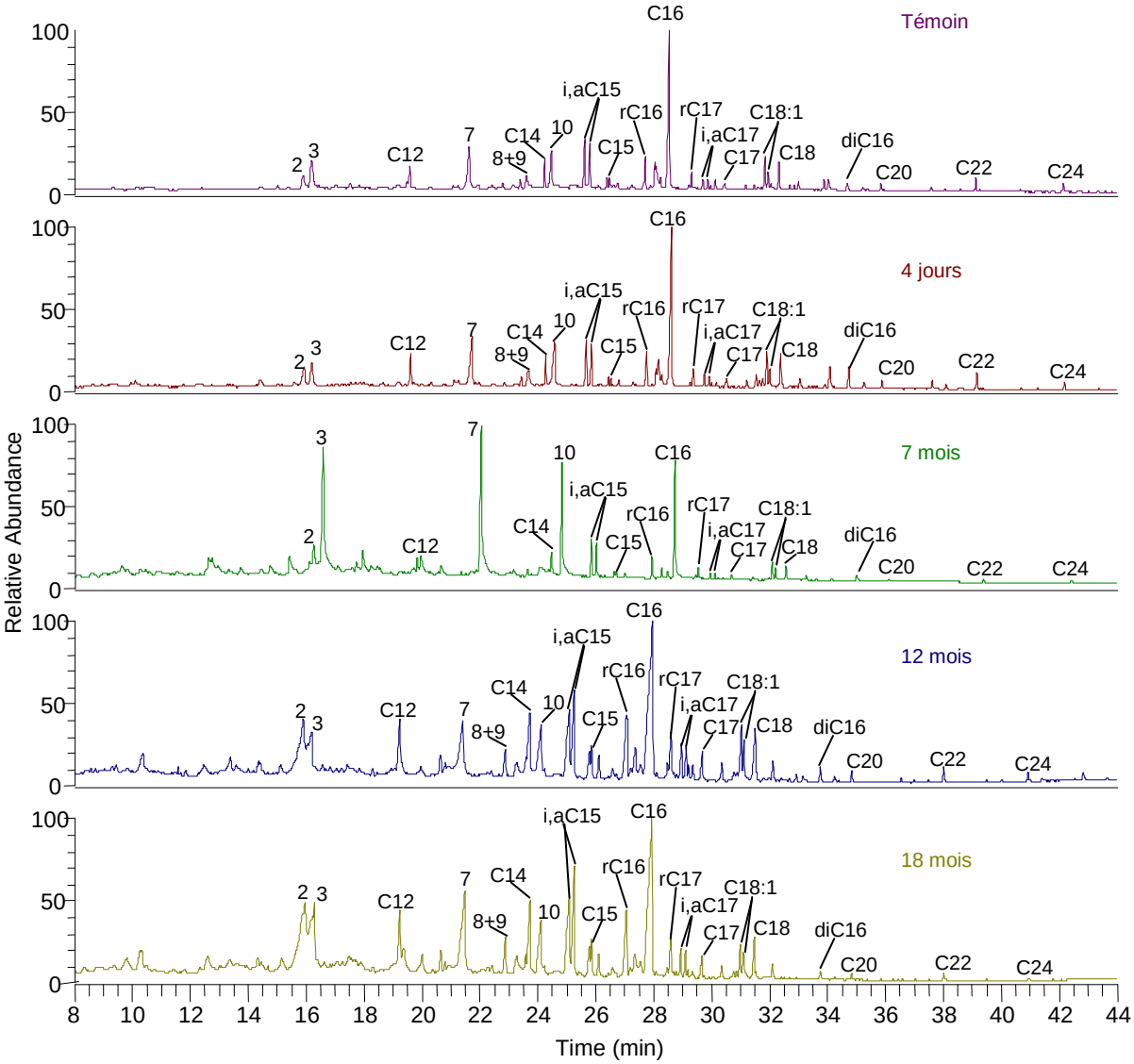


Figure II.48. Pyrogrammes des AH des sols témoin et amendé

Les mêmes composés aromatiques sont identifiés dans tous les pyrogrammes sans que l'on ait pu observer de différence notable. Les acides iso et antéiso en C_{15} et C_{17} sont caractéristiques d'une activité bactérienne et leur quantité relative augmente avec la durée de l'étude par rapport aux acides gras linéaires correspondants comme le montre le calcul du rapport R_{py} (tableau II.18). Cette augmentation traduit l'augmentation de l'activité biologique du sol engendrée par l'apport de compost.

Tableau II.18. Valeur du rapport R_{py} pour les AH des sols témoin et amendé

	Témoin	Amendé			
		4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
R_{py}	0.60	0.59	0.69	0.81	0.93

Les deux acides insaturés en $C_{18:1}$ sont présents en proportions relativement constantes, ils sont généralement caractéristiques d'une activité bactérienne. Les composés

longs (C_{20} – C_{24}) majoritairement pairs sont caractéristiques d'une origine végétale. Un diacide en C_{16} a été observé dans le témoin et sa quantité relative augmente 4 jours après épandage puis elle diminue.

Les pyrogrammes des HUs sont présentés sur la figure II.49. Des composés aromatiques et deux dérivés de sucres (tableau II.18), des acides identifiés sous forme d'esters méthyliques et des ω-méthoxyesters ont été observés.

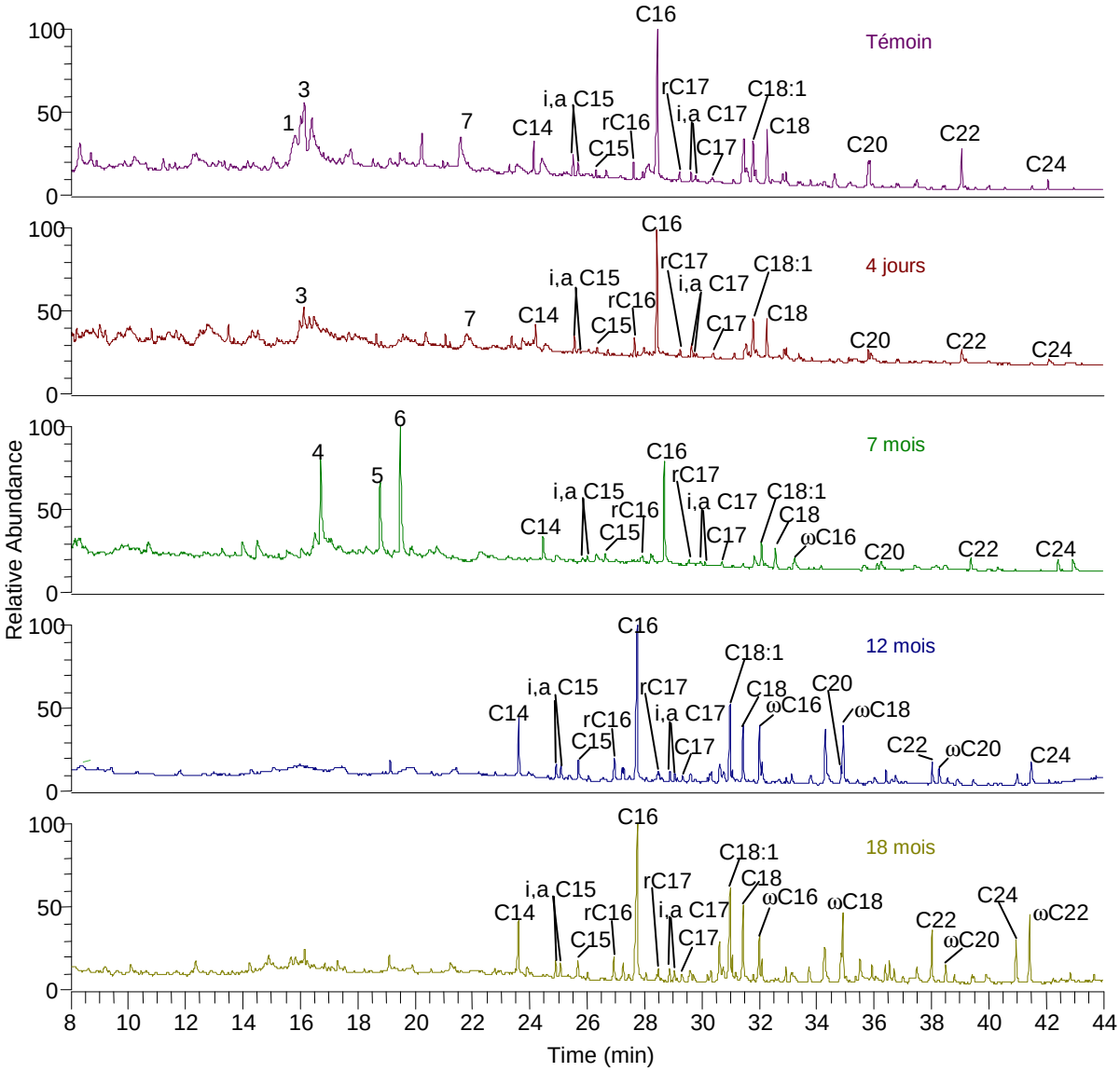


Figure II.49. Pyrogrammes des HU des sols témoin et amendé

Les composés aromatiques sont identifiés en plus petites quantité et diversité que dans les AH. Après 12 mois, plus aucun composé n'a été observé, seuls des acides et des ω-méthoxyesters sont identifiés.

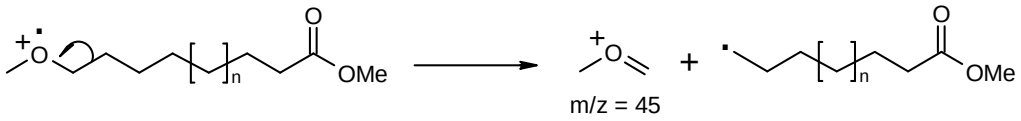
Les acides gras ramifiés et insaturés (i,a en C_{15} et C_{17}, $C_{18:1}$) sont caractéristiques d'une activité bactérienne et les composés longs pairs (C_{20} – C_{24}) des végétaux supérieurs. Comme dans le cas des modélisations en conditions contrôlées le rapport R_{py} pour les HU

est stable après apport du compost et a une valeur comparable à celle des HU du sol témoin (tableau II.19).

Tableau II.19. Valeur du rapport R_{py} pour les HU des sols témoin et amendé

	Témoin	Amendé			
		4 jours	7 mois	12 mois	18 mois
R_{py}	0.32	0.42	0.35	0.37	0.38

Les ω-méthoxyesters sont identifiés, en spectrométrie de masse, par les ions m/z = 74, 87, 98 (même fragments que les diesters) et 45. Ce dernier fragment, formé par α-scission, est spécifique de ce type de composés :



Les spectres comportent également les ions M-15 (-H_3C•), M-31 (-H_3CO•), M-32 (perte d'une molécule de méthanol), M-47 (M-32-H_3C•), M-64 (perte de deux molécules de méthanol) et M-73 (perte d'une molécule de cétène à partir de l'ion M-31). Le spectre de l'ω-méthoxyester en C_{16} est présenté sur la figure II.50.

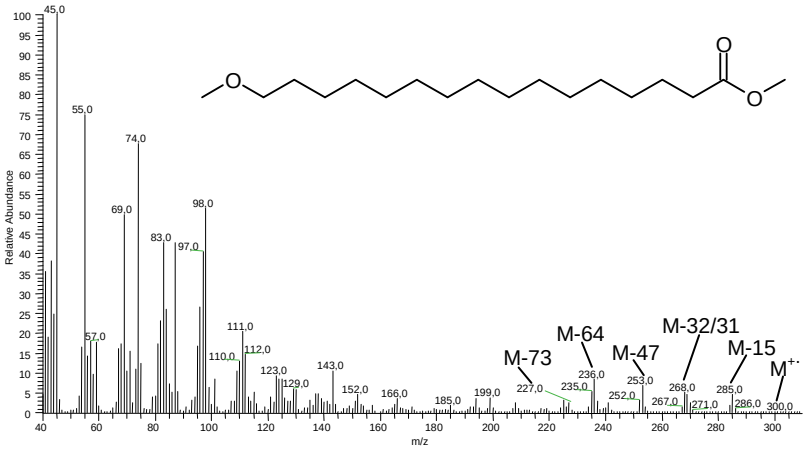


Figure II.50. Spectre de masse de l'ω-méthoxyhexadécanoate de méthyle

Les ω- méthoxyesters identifiés sont exclusivement pairs. Ils sont identifiés du C_{16} au C_{20} après 12 mois et du C_{16} au C_{22} après 18 mois. Comme pour les acides gras, leur distribution indique une double origine : les membres à chaîne longue sont vraisemblablement hérités des ω-hydroxyacides végétaux tandis que les composés plus courts peuvent dériver d'acides gras microbiens. Le groupement méthoxyle en bout de chaîne peut provenir d'une fonction alcool libre ou lié par liaison ester ou éther. L'observation de ces composés peut aussi s'expliquer par l'incorporation des ω-hydroxyacides identifiés dans les lipides.

III. Conclusion

Les SH constituent la part la plus importante de la MO des sols et du compost mais aussi la part la plus complexe donc la moins biodégradable. Les analyses élémentaires ont montré que les AH sont plus riches en C_{org} que les HU et que les SH du compost sont plus riches en C_{org} que celle du sol.

Les exothermes observés lors des analyses thermodifférentielles réalisées sous atmosphère oxydante indiquent que la MO des SH du compost est différente de celle des SH des sols. En effet pour les AH, un seul exotherme est observé dans les deux cas mais à des températures différentes. Les températures sont plus basses dans le cas des SH des sols indiquant que la MO des AH des sols est moins complexe que celle des AH de compost. Dans le cas des HU, deux exothermes sont observés pour le compost alors qu'un seul phénomène est observé dans les sols. Comme dans le cas des AH cette différence indique que la MO des HU des sols est moins complexe que celle des HU du compost.

Les analyses thermo-gravimétriques montrent l'influence du compost sur les SH 4 jours après épandage. En effet, le taux de MO des SH double par rapport aux SH du sol témoin. Après 7 mois, les valeurs diminuent de manière importante mais dans le cas des AH elles demeurent supérieures au témoin alors que dans le cas des HU elles reviennent à la valeur du témoin.

L'analyse par thermochimiolyse des SH a montré une contribution de dérivés de la lignine plus grande dans les AH que dans les HU. La MO est majoritairement d'origine végétale (acides gras et ω-méthoxyesters longs pairs) avec une contribution bactérienne (acides i,a en C_{15} et C_{17} et acide $C_{18:1}$). La contribution bactérienne dans les AH augmente après apport de compost comme le montre le rapport R_{py} alors qu'elle est stable dans les HU.

Chapitre V:

Synthèse des résultats obtenus

Conclusions

La modélisation en conditions contrôlées des interactions entre matière organique du compost et matière organique endogène a été réalisée après apport de deux composts de maturité différente sur un sol. Un prélèvement a été effectué après 106 jours d'incubation ce qui correspond au palier de stabilisation de minéralisation du carbone. La matière organique a été fractionnée suivant le protocole IHSS. Les acides fulviques constituent le compartiment majoritaire de la MO du sol témoin. De manière inattendue, l'humine devient majoritaire avec un compost immature alors qu'avec un compost mature les répartitions des différentes fractions sont comparables au sol témoin.

L'origine végétale a été mise en évidence par la présence d'hydrocarbures longs impairs, d'acides gras longs pairs, d'alcools et d'ω-hydroxyacides. Les hydrocarbures courts sans parité marquée, les acides ramifiés et insaturés et les α-hydroxyacides témoignent d'une activité bactérienne. Après 106 jours d'incubation, l'acide palmitoléïque ($C_{16:1}$) ainsi qu'une série de diacides du C_{22} au C_{26} majoritairement pairs ont été observés. Des triterpènes absents du sol témoin et présents dans le compost sont détectés.

Le rapport R_{py} calculé lors de la thermochimiolyse des AH augmente avec l'apport de compost. Cette augmentation est plus importante avec l'apport d'un compost immature.

L'augmentation de l'activité biologique du sol se traduit par l'observation de la présence des triterpènes et des diacides dans les lipides et l'évolution du rapport R_{py}.

Un amendement de 23 T de compost par hectare a été réalisé sur une parcelle de 0.5 ha sur le site des Verrines (INRA, Lusignan 86). Cet apport s'est traduit après 4 jours par une augmentation des taux de C_{org}, d'azote total et de MO d'environ 28%. Les taux de C_{org} et de MO diminuent jusqu'à 7 mois. Le rapport C/N diminue après 7 mois traduisant l'immobilisation de l'azote dans le sol après épandage.

Les deux exothermes observés par ATD traduisent de la plus grande compléxité de la MO du compost par rapport à celle du sol.

L'oxydation de la MO est mise en évidence par le rapport des intensités des bandes relatives aux liaisons RO-H et C-O en IR.

L'apport de compost modifie la répartition de la MO dans les fractions granulométriques. En effet, dans le témoin, la MO est concentré dans la fraction < 2 µm, mais elle se concentre dans la fraction 2 – 50 µm dès 4 jours après épandage. Cela peut s'expliquer par le fait que la MO figurée est concentrée dans les fractions grossières (> 50 µm). Cette MO d'origine végétale fraîchement déposée est peu protégée alors que celle contenue dans les fractions fines (< 50 µm) a subi un remaniement bactérien et se trouve protégée par les associations organo-minérales (Baldock *et al.*, 1997 ; Quénéa, 2004).

Une mesure de la stabilité structurale a été effectuée un an après l'épandage selon la norme AFNOR NF X 31-515 établie par Le Bissonnais. L'apport de compost diminue la taille des agrégats et se traduit par une nette augmentation des MWD. **Un an après l'apport de compost, la stabilité structurale du sol s'est améliorée ce qui entraîne, pour ce sol peu structuré, une diminution des risques liés au ruissellement et à l'érosion diffuse.**

Le fractionnement IHSS de la MO met en évidence l'incorporation de la MO du compost dans celle du sol. En effet, l'humine constitue le compartiment majoritaire du sol témoin or douze mois après épandage, les acides humiques deviennent majoritaires. La proportion de lipides, quant à elle, augmente fortement jusqu'à 7 mois puis se stabilise

L'étude de la fraction lipidique a mis en évidence l'association des lipides du compost avec ceux du sol. En effet, la quantité de lipides extraits augmente 4 jours après l'épandage (7%). La répartition des fractions neutres, acides et polaires n'est cependant pas modifiée. Après 7 mois, la fraction polaire devient majoritaire traduisant l'oxydation des composés neutres et acides. Dix huit mois après épandage, les répartitions des trois fractions redeviennent similaires au sol témoin.

L'oxydation des composés neutres se traduit par une diminution de la quantité d'hydrocarbures identifiés entre 7 et 12 mois parallèlement à l'augmentation des quantités d'alcools, d'aldéhydes, d'acides gras et de diacides. Ce phénomène s'estompe à 18 mois puisque les hydrocarbures augmentent et que les composés oxygénés diminuent. Les composés polycycliques (hydrocarbures, alcools et cétones) augmente jusqu'à 12 mois puis leur quantité se stabilise.

La contribution végétale dans les lipides peut être suivie par l'étude des distributions des hydrocarbures, acides gras, diacides et ω-hydroxyacides. Toutefois les distributions similaires entre les acides et diacides indiquent que ces derniers proviennent de l'oxydation terminale des acides gras. Les acides ramifiés et insaturés, les aldéhydes et les α-hydroxyacides traduisent la contribution bactérienne. Des triterpènes absents du témoin et provenant du compost sont détectés dans le sol amendé. Ces composés particulièrement intéressants pour leur résistance à la biodégradation sont suivis au cours de l'épandage.

L'analyse des substances humiques permet de suivre l'incorporation de la MO du compost dans celle du sol. En effet 4 jours après épandage, la quantité de MO des substances humiques du sol amendé a doublé par rapport à celle du témoin. Après 7 mois, la proportion de MO dans les humines est comparable au témoin alors que dans les acides humiques cette proportion reste plus élevée indiquant **une plus grande incorporation de MO moins récalcitrante du compost dans le sol**.

Les thermochimiolyses des acides humiques sont plus riches en composés aromatiques dérivant de la lignine que les humine. Dans les acides humiques, la proportion des acides gras bactériens augmente relativement aux acides gras végétaux correspondants avec la durée de l'étude. Ceci confirme l'augmentation de l'activité biologique du sol après épandage.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était double : il s'agissait dans un premier temps de caractériser la matière organique d'un compost au cours de sa production puis de suivre l'évolution de son incorporation sur un sol instable.

La plate-forme de la Villedieu du Clain recycle en compost les débris végétaux et les bio-déchets de sa communauté de communes. Ce compost est ensuite commercialisé comme amendement ou support de culture aux particuliers, aux pépiniéristes et aux agriculteurs. La production de compost comporte différentes étapes successives qu'il nous a paru important de comprendre afin d'optimiser le procédé. La maturité du compost à chacune de ces étapes n'est jusqu'à maintenant appréciée qu'à l'aide d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques (pH, rapport C/N, test d'auto-échauffement, …) ou biologiques (Indice de stabilité biologique, test de germination, …). L'étude de la matière organique du compost à l'échelle moléculaire nous a paru nécessaire afin de mettre en évidence les modifications structurales liées à la maturité.

Nous avons ainsi caractérisé la MO d'un compost au cours de sa production depuis les entrants jusqu'au produit final commercialisé. Le test d'auto-échauffement, la variation du pH et du taux de matière organique ont montré que le compost est mature après 61 jours de compostage.

Les analyses thermiques ont été utilisées lors du suivi de l'évolution de la maturité d'un compost. Deux exothermes associés respectivement à une fraction volatile aliphatique et à l'oxydation d'une fraction plus aromatique ont été observés par analyses thermo-différentielles. La perte de masse associée à la fraction plus aromatique, déterminée par thermo-gravimétrie, augmente au cours du compostage. Le rapport R_{ATD}, défini comme le rapport des pertes de masses associées aux composés aromatiques complexes sur celles associés aux carbohydrates, augmente puis se stabilise avec la maturité constituant ainsi un nouveau critère d'évolution au niveau moléculaire.

La thermochimiolyse (TMAH) des composts bruts fait apparaître une augmentation (relation) des marqueurs d'origine bactérienne par rapport aux composés d'origine végétale. Ainsi, deux critères de maturité à l'échelle moléculaire ont été mis en évidence, il s'agit du rapport des acides gras en C_{15}, C_{16}, C_{17} ramifiés/linéaires et du rapport monoacides/diacides. Le premier augmente en début de compostage lorsque l'activité bactérienne est intense tandis que le second diminue. Ces deux rapports se stabilisent avec la maturité du compost

Les composts ont été fractionnés en lipides, "acides fulviques" (AF), "acides humiques" (AH) et "humine" (HU). La quantité de lipides, qui diminue pour se stabiliser après

deux mois de compostage, peut être considérée comme un critère de maturité de même que le rapport AH/AF qui augmente puis se stabilise avec la maturité.

Le tableau 3.1 regroupe l'évolution et les valeurs caractéristiques de ces quatre rapports.

Tableau 3.1. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire d'un compost de déchets verts et de bio-déchets

Critère de maturité	Tendance	Temps de stabilisation	Valeur caractéristique
R_{ATD}	Augmentation	2 mois	0.7
ramifies/linéaires	Augmentation	2 mois	1
mono-/diacides	Diminution	2 mois	4
AH/AF	Augmentation	2 mois	4

Le fractionnement des lipides totaux en fractions neutre, acide et polaire montre que les composés polaires sont biotransformés au cours du compostage. Le suivi des quantités des différentes familles de composés (diminution des hydrocarbures, terpènes et acides gras) confirme la forte activité biologique au cours du compostage.

L'étude structurale a mis en évidence des composés caractéristiques d'une contribution végétale (hydrocarbures long impairs, acides gras long pairs, sesqui-, di- et triterpènes) et d'une contribution bactérienne (acides gras ramifiés et insaturés, hopanes).

L'analyse des lipides a permis de déterminer trois nouveaux critères liant l'évolution de la maturité du compost avec sa structure moléculaire. En effet, le suivi des rapports β-sitostérol/stigmastadiènone (alcool/cétone 1) et β-amyrine/β-amyrénone (alcool/cétone 2) a montré une diminution de la quantité des alcools au profit des cétones correspondantes traduisant ainsi l'activité biologique du compost. De plus le calcul du CPI (Carbon Preferential Index) pour les acides gras longs a montré que la proportion des acides gras végétaux diminuait avec l'avancement de la maturité.

Le tableau 3.2 regroupe l'évolution des nouveaux critères d'évaluation de la maturité du compost mis en évidence lors de l'analyse des lipides.

Tableau 3.2. Critères liant l'évolution de la maturité avec la structure moléculaire des lipides du compost

Critère de maturité	Tendance	Temps de stabilisation	Valeur caractéristique
Alcool/cétone1	Diminution	2 mois	Proche de 0
Alcool/cétone2	Diminution	2 mois	0.6
CPI	Diminution	2 mois	7.5

L'analyse des "substances humiques" par thermochimiolyse a montré que le rapport ramifiés/linéaires n'évoluait pas alors que le rapport monoacides/diacides augmente puis se stabilise dans les acides humiques. **Ces différences entre substances humiques et**

compost brut montrent qu'il n'y a ni liens direct ni incorporation directe entre les lipides libres et la matière organique des substances humiques.

L'évolution des critères physico-chimiques tels que le pH, le taux de MO, le rapport C/N, est suffisante pour évaluer la maturité d'un compost. Toutefois, le suivi du compostage à l'échelle moléculaire donne des renseignements et caractérise l'évolution des composés moléculaires au cours du compostage. Le rapport obtenu lors de la caractérisation par analyse thermique sous atmosphère oxydante nécessite peu d'appareillage et il pourrait à ce titre être utilisé en routine par des laboratoires d'analyse lors de la certification des composts avant leur commercialisation.

La minéralisation du carbone et de l'azote de trois composts de maturité différente a été suivie en conditions contrôlées avec un sol limoneux peu riche en MO. Les composts matures étant moins riches en composés biodégradables, minéralisent peu. Le suivi de la minéralisation de l'azote a mis en évidence son utilisation par la microflore lors de l'apport de compost peu mature. La suivi de la minéralisation met en évidence l'importance d'appliquer un compost mature sur un sol pour deux raisons : un compost immature contient plus de composés facilement biodégradables et son apport est phytotoxique.

Lors de cette modélisation en conditions contrôlées, nous avons caractérisé la MO du sol ayant reçu un apport de compost immature et mature une fois le palier de minéralisation du carbone atteint. La MO a été fractionnée suivant le protocole IHSS mettant en évidence l'incorporation de la MO du compost avec celle du sol. Ainsi, avec un compost immature l'HU devient le compartiment majoritaire alors que les répartitions obtenues après apport du compost mature sont comparables au sol témoin.

Les lipides ont une double origine végétale (hydrocarbures longs impairs, acides gras longs pairs, alcools, ω-hydroxyacides) et bactérienne (hydrocarbures courts sans parité marquée, acides gras ramifiés et insaturés et α-hydroxyacides). Une série de diacides a été observée après 106 jours d'incubation ainsi que des triterpènes présents dans le compost et absent du sol témoin.

Le rapport ramifiés/linéaires calculé lors de la thermochimiolyse des AH augmente avec l'apport de compost. Cette augmentation est plus importante avec l'apport d'un compost immature.

L'observation des triterpènes et des diacides dans le pool lipidique et l'évolution du rapport ramifiés/linéaires traduisent la stimulation de l'activité biologique du sol après apport de compost.

Un amendement de 23 T de compost par hectare a été réalisé sur une parcelle de 0.5 ha sur le site des Verrines (INRA, Lusignan 86). Cet apport se traduit après 4 jours par une forte augmentation des taux de C_{org}, d'azote total et de MO. Les taux de C_{org} et de MO diminuent ensuite jusqu'à 7 mois tandis que le rapport C/N diminue après 7 mois traduisant l'immobilisation de l'azote dans le sol après épandage.

Le fractionnement granulométrique a montré que la répartition de la MO est modifiée après épandage. Dans le témoin, la MO est concentrée dans la fraction < 2µm tandis qu'après apport de compost, elle est majoritairement dans la fraction 2 – 50 µm. Cette modification s'explique par une protection physique de la MO par les argiles des fractions fines (< 50 µm).

Une mesure de la stabilité structurale a été effectuée un an après l'épandage selon la norme AFNOR NF X 31-515 établie par Le Bissonnais. **L'augmentation du MWD du sol amendé traduit une amélioration de la stabilité structurale du sol et une limitation des risques liés au ruissellement et à l'érosion.**

L'apport de compost modifie la répartition de la MO dans les substances humiques, ainsi les acides humiques deviennent le compartiment majoritaire douze mois après l'épandage. L'augmentation de la proportion des acides humiques traduit l'incorporation de la MO du compost avec celle du sol.

L'étude de la fraction lipidique a mis en évidence l'association des lipides du compost avec ceux du sol. En effet, la quantité de lipides extraits augmente 4 jours après épandage (7%). La répartition des fractions neutres, acides et polaires n'est pas modifiée entre le témoin et le sol amendé à 4 jours. Après 7 mois, la fraction polaire devient majoritaire traduisant l'oxydation des composés neutres et acides. Dix-huit mois après épandage, les répartitions des trois fractions sont similaires au sol témoin.

L'oxydation des composés neutres entre 7 et 12 mois se traduit par une diminution de la quantité d'hydrocarbures parallèlement à une augmentation de la quantité d'alcools, d'aldéhydes, d'acides gras et de diacides. Ce phénomène s'estompe à 18 mois puisque la quantité d'hydrocarbures augmente tandis que les composés oxygénés sont moins abondants.

Le suivi des distributions des hydrocarbures, acides gras, diacides et ω-hydroxyacides permettent de quantifier l'origine végétale des lipides. Les acides ramifiés et insaturés, les aldéhydes et les α-hydroxyacides traduisent la contribution bactérienne. Des triterpènes absents du témoin et provenant du compost sont détectés dans le sol amendé.

L'analyse des SH montre l'incorporation de la MO du compost dans celle du sol. En effet 4 jours après épandage, la quantité de MO des SH du sol amendé a doublé par rapport à celle du témoin. Après 7 mois, la proportion de MO dans les HU est comparable au témoin alors que dans les AH cette proportion reste plus élevée indiquant **une plus grande incorporation de MO moins récalcitrante du compost dans le sol**.

Les thermochimiolyses des AH sont plus riches en composés aromatiques dérivant de la lignine que les HU. La proportion des acides gras bactériens augmente relativement aux acides gras végétaux correspondants dans les AH avec la durée de l'étude confirmant l'augmentation de l'activité biologique du sol après épandage.

Le suivi de la maturité du compost a été relativement complet toutefois cette étude pourra être complétée par la caractérisation des polysaccharides contenus dans la cellulose et l'hémicellulose des composts. Il sera aussi intéressant d'analyser les lixiviats (eau de ruissellement) récupérés après l'arrosage des andains dans un bassin de décantation sur la plate-forme. Enfin, l'étude structurale des substances humiques pourra être complétée par l'application de différentes réactions de dégradation sélective.

Après 18 mois, la répartition de la MO du sol amendé est comparable à celle du sol témoin, indiquant que le sol amendé semble se comporter comme le sol témoin. Le suivi à 24 mois de la répartition de la MO et une mesure de la stabilité structurale devra être effectué pour permettre de confirmer cette tendance. Le fractionnement granulométrique du sol après épandage a mis en évidence une protection de la MO par les argiles, ces interactions pourront être caractériser par microscopie électronique ou DRX. Les lipides macromoléculaires n'ont pas été étudiés, il sera fort intéressant de les analyser de manière à confirmer l'incorporation de marqueurs du compost aux lipides du sol tels les triterpènes. Un épandage sur le site du Deffend (Université de Poitiers, thèse de J. Célérier en cours) va permettre de caractériser la matière organique dissoute et ainsi d'obtenir un meilleur bilan lors du suivi du carbone organique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adani, F., Baido, D., Calcaterra, E., et Genevini, P. (2002)
The influence of biomass temperature on biostabilization-biodrying of municipal solid waste.
Bioresource Technology, **83**, 173-179.

Adesodun, J.K., Mbagwu, J. S. C., et Oti, N. (2001)
Structural stability and carbohydrate contents of an ultisol under different management systems
Soil and Tillage Research, **60**, 135-162.

Aggelides, S.M., et Londra, P.A., (2000)
Effects of compost produced from town wastes end sewage sludge on the physical properties of a loamy and a clay soil.
Bioresource Technology, **71**, 253-259.

Ait Baddi, G., Alburquerque, J. A., Gonzálvez, J., Ceguerra, J., Hafidi, M., (2004)
Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wasres.
International Biodeterioration and Biodegradation, **54**, 39-44.

Albiach, R., Canet, R., Pomares, F., et Ingelmo, F., (2001)
Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendements to horticultural soil.
Bioresource Technology, **76**, 125-129.

Amblès, A., Jacquesy, R., Joffre, J., Jambu, P., et Fustec-Mathon, E., (1985)
Influence du fer sur la dynamique des lipides en milieu hydromorphe acide.
Agrochimica, **29**, 199-209.

Amblès, A., Jacquesy, J.C., Jambu, P., Joffre, J., et Maggi-Churin, R., (1991)
Polar lipid fraction in soil : a kerogen-like matter.
Organic Geochemistry, **17**, 341-349.

Amblès, A., Jacquesy, J.C., Jambu, P., Mayoungou, P., Okome-Mintsa, M., Hita, C., et Parlanti, E., (1993)
High molecular weigt lipids present in soil . Nature and origin.
Organic Geochemistry (Øygard K. Editeur), F. Hurtigtryd, 668-671.

Amblès, A., Jambu, P., Parlanti, E., Riffe, C., et Joffre, J., (1994a)
Incorporation of natural monoacids from plant residues into an hydromorphic forest podzol.
European Journal of Soil Science , **45**, 175-182.

Amblès, A., Parlanti, E., Jambu, P., Mayoungou, P. et Jacquesy, J.-C. (1994b)
n-Alkane oxidation in soil. Formation in internal monoalkenes.
Geoderma, **64**, 111-124.

Amir, S., Hafidi, M., Bailly, J.-R., et Revel, J.-C., (2003)
Characterization of humic acids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex® gel fractions.
Agronomie, **23**, 269-275.

Audier, H., Bory, S., et Fétizon, M., (1964)
Formation d'un dérivé de l'oxyde de manoyle par oxydation du sclaréol.
Société Chimique, n°242, 1381-1388.

Audier, H.E., Bory, S., Defaye, G., Fétizon, M., et Moreau, G., (1966)
Spectres de masse des terpènes. II.-Influence du noyau aromatique sur la fragmentation des diterpènes tricycliques.
Bulletin de la Société Chimique de France, **10**, 3181-3186.

Baldock, J.A., Oades, J.M., Nelson, P.N., Skene, T.M., Golchin, A., et Clarke, P., (1997)
Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state 13CNMR spectroscopy.
Australian Journal of Soil Research, **35**, 1061-1083.

Bayer, C., Martin-Neto, L., Mielniczuk, J., Dieckow, J., et Amado, T. J.C. (2006)
C and N stocks and the role of molecular recalcitrance and organomineral interaction in stabilizing soil organic matter in a subtropical Acrisol managed under no-tillage
Geoderma, **133** (3-4), 258-268.

Bernal, M. P.,Navarro, A.F., Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., et Cegara, J., (1997)
Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil.
Soil Biol. Biochem., **30** (3), 305-313

Bernal, M. P., Paredes, C., Sánchez-Monedero, M. A., et Cegarra, J., (1998)
Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes.
Bioresource Technology, **63**, 91-99.

Bidlingmaier, M., (1996)
Result of a parallel interlaboratory test of the analysis of compost.
Compost Science and Utilization, **4**, 18-37.

Brinton, W., Evans, E., Droffner, M., et Brinton, R., (1995)
Standardized Deewar test for evaluation of compost self heating.
Biocycle, 64-69.

Brooks, P.W., et Maxwell, J.R., (1974)
Early stage fate of phytol in a recently deposited lacustrine sediment.
Advances in Organic Geochemistry 1973 (Tissot B. et Bienner F., Eds), Tecnip, Paris, 977-991.

Calderoni, G., et Schnitzer, M.A., (1984)
Effect of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids.
Geochimica and Cosmochimica Acta, **48**, 2045-2051.

Cambardella, C.A., Richard, T.L., et Russel, A., (2003)
Compost mineralization in soil as a function of composting process conditions.
European Journal of Soil Biology, **39**, 117-127.

Caravaca, F., Alguacil, M.M., Azcón, R., and Roldán A., (2005)
Formation of stable aggregates in rhizosphere soil of Juniperus oxycedrus: Effect of AM fungi and organic amendments.
Applied Soil Ecology, **33**, 30-38.

Castaldi, P., Alberti, G., Merella, R., et Melis, P., (2005)
Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity.
Waste Management, **25**, 209-213.

Ciavatta, C., Govi, M., Pasotti, L., et Sequi, P., (1993)
Changes in organic matter during stabilization of compost from municipal solid wastes.
Bioresource Technology, **43**, 141-145.

Challinor, J.M., (1989)
A pyrolysis derivatisation gas chromatography technique for the structural elucidation of some polymers.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **16**, 53-64.

Chen, Y., Senesi, N., et Schnitzer, M., (1977)
Information provided on humic substances by E4/E6 ratios.
Soil Science Society of America Journal, **41**, 352-358.

Chen, Y., (2003)
Nuclear magnetic resonance, Infra-Red and Pyrolysis: Application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts.
Compost Science and Utilization, **11**, 152-168.

Chenu, C., Le Bissonnais, Y., et Arrouays, D., (2000)
Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability.
Soil Science Society of America Journal, **64**, 1479-1486.

Colina-Tejada, A., Amblès, A., et Jambu, P., (1996)
Nature and orgin of soluble lipids shed into the soil by rainwater leaching a forest cover of *Pinus maritima sp*.
European Journal of Soil Science, **47**, 637-643.

Cranwell, P.A., (1984)
Lipid Geochemistry of sediment from upton Broad, a small productive lake.
Organic Geochemistry, **7**, 25-37.

De Leeuw, J.W. et Baas, M., (1993)
The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis?
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **26**, 175-184.

Dell'Abate, M. T., Benedetti, A. et Sequi, P., (2000)
Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **61**, 389-396.

Del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Martin, F., et Verdejo, T., (1994)
Characterization of humic acids from low-rank coals by ^{13}C-RMN and pyrolysis-methylation. Formation of benzene carboxylic acid moities during the coalification process.
Organic Geochemistry, **22**, 885-891.

Del Rio, J.C., et Hatcher, P.G., (1996)
Structural characterization of humic substances using thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxyde.
Humic and Fulvic Acids. Isolation, structure and enviranmental role, (Gaffney, J.S., Marley, N.A. et Clark, S.B., Eds), American Chemical Society, Washington DC, 79-95.

Deport, C., (2002)
Étude structurale des substances humiques en zones humides : Marais Poitevin, Marais de Rochefort, Marais de Gironde.
Thèse de l'Université de Poitiers, 226 pages.

Dignac, M.-F., Houot, S., Francou, C., et Derenne, S., (2005)
Pyrolytic study of compost and waste organic matter.
Organic Geochemistry, **36**, 1054-1071.

Dinel, H., Lévesque, M., et Mehuys, G.R., (1991)
Effect of long chain aliphatic compound on the aggregate stability of a lacustrine silty clay.
Soil Science, **151**, 228-239.

Dinel, H., Schnitzer, M, Paré, T, Lemée, L., Amblès, A., et Lafond, S., (2001)
Changes in lipids and sterols during composting.
Journal of Environmental Science and Health, **5**, 651-665.

Djakovitch J.-L, (1988)
Mise au point d'une méthode de détermination rapide du coefficient isohumique de matériaux organiques utilisable pour l'amendement des sols.
Mémoire de fin d'étude, CNAM, 208 pages.

Domeizel, M., Khalil, A., et Prudent, P., (2004)
UV spectroscopiy : a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost
Bioresource Technology, **94**, 177-184.

Eglinton, G., Hunneman, D.H., et Douraghi-Zadeh, K., (1968)
Gas chromatographic – mass spectrometric studies of long-chains hydroxyacids : II. The hydroxyacids and fatty acids of a 5000-years-old lacustrine sediment.
Tetrahedron, **24**, 5929-5941.

Enzell, C.R., et Ryhads, R., (1965)
Mass spectrometric studies of diterpenes 1 Carbondicyclic diterpenes.
Arkiv för Kemi, Band 23 nr 33, 367-399.

Ferreras, L., Gomez, E., Toresani, S., Firpo, I., et Rotondo, R., (2006)
Effect of organic amendments on some physical, chemical and biological properties in a horticultural soil.
Bioresource Technology, **97**, 635-640.

Francou, C., (2003)
Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains : influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents.
Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, 288 pages.

Francou, C., Poitrenaud, M., et Houot, S., (2005)
Stabilization of organic matter during composting: Influence of process and feedstocks
Compost science & utilization, **13**, 72-83.

Fustec-Mathon, E., Rigli, D. et Jambu P. (1975)
Influence des bitumes extraits de podzols humiques hydromorphes des Landes du Medoc sur la microflore tellurique.
Rev. Ecol. Biol. Sol., **12**, 393-404.

García-Gil, J.C., Ceppi, S.B., Velasco, M.I., Plo, A., et Senesi, N., (2004)
Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids.
Geoderma, **121**, 135-142.

Gobé, V., (1998)
Matière organique complexe du sol. Structure et rôle dans les processus d'humification du carbone xénobiotique.
Thèse de l'Université de Poitiers, 224 pages.

Gobé, V., Lemée, L. et Amblès, A., (2000)
Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis.
Organic Geochemistry, **31**, 409-419.

González-Vila, F. J., del Rio, J.C., Almendros, G, et Martin, F., (1994)
Structural relationship between humic fractions from peat and lignite from the Miocene basin.
*Fuel***, 73,** 215-221.

González-Vila, F. J., Almendros, G., et Madrid, F. (1999)
Molecular alterations of organic fractions from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil.
The Science of the Total Environment, **236**, 215-229.

Grasset, L., (1997)
Étude de l'humine et de acides humiques des sols : importance de la composante lipidique.
Thèse de l'Université de Poitiers, 294 pages.

Grigatti, M., Ciavatta, C., et Gessa, C., (2004)
Evolution of organic matter from sewage sludge and garden trimming during composting.
Bioresource Technology, **91**, 163-169.

Guignard, C., (2001)
Étude strcturale de la matière organique de tourbes. Utilisation en traitement de dépollution.
Thèse à l'Université de Poitiers, 245 pages.

Hatcher, P.G. et Clifford, D.J., (1994)
Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil.
Organic Geochemistry, **21**, 1081-1092.

Hajjaji, M., Kacim, S., Alami; A., El Bouadili, A., et El Mountassir, M., (2001)
Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta, and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue.
Applied Clay Science, **20**, 1-12.

Hartgers, W.A., Damsté, J.S.S., et de Leeuw, J.W., (1995)
Curie-point pyrolysis of sodium salts of functionalized fatty acids.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **34**, 191-217.

Hempfling, R. et Schulten, H.R. (1990)
Chemical characterization of the organic matter in forest soils by Curie-point pyrolysis-GC/MS and pyrolysis-field ionization mass spectroscopy.
Organic Geochemistry, **15**, 131-145.

Henin, S., Monnier, G., et Combeau, A., (1958)
Méthode pour l'étude de la stabilité structurale des sols.
Ann. Agron. **I**, 71-90.

Hita, C., (1997)
Biodégradation des triglycerides (graisses) dans les sols.
Thèse de l'université de Poitiers 160 pages.

Hsu, J-H., Lo, S-L., (1999)
Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure.
Environmental Pollution, **104**, 189-196.

Inbar, Y., Chen, Y., et Hadar, Y, (1990)
Division S-3-soil microbiology & biochemistry : Humic substances formed during the composting of organic matter.
Soil Science Society American Journal, **54**, 1316-1323.

Kemper, W.D., et Rosenau, R.C., (1986)
Size distribution of aggregates.
In. A. Klute (Editor). Methods of Soil analysis. Part 1, 2nd ed. Agron. Monogr. 9, ASA-SSSA, Madison, WI, pp425-442.

Ketola, M., Luomala, E., Pihlaja, K., et Nyronen, T., (1987)
Composition of long chain fatty compounds and sterols of four milled peat samples from Finnish Peatlands.
Fuel, **66**, 600-606.

Kolattukudy P.E., (1976)
Chemistry and biochemistry of natural waxes, Elsevier, Amsterdam.

Koivula, N., Hänninen, K., Tolvanen, O., (2000)
Windrow composting of source separated kitchen biowastes in Finland.
Waste Management & Research, **18**, 160-173.

Kossa, W.C., Mac Gee, J., Ramachandran, J.S., et Webben, A.J., (1979)
Pyrolytic methylation/gas chromatigraphy. A short review.
Jounal of Chromatograpy Sciences, **17**, 177.

Kribii, A., (1994)
Étude structurale des kérogènes par des reactions chimiques sélectives.
Thèse de l'Université de Poitiers, 247 pages.

Jambu, P., Coulibaly, G., Bilong, P., Magnoux, P. et Amblès, A., (1983)
Influence of lipids on physical properties of soils.
Studies about Humus, Humus & Planta VIII, **1**, 46-50.

Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., et Sellier, N., (1986)
Pyrolysis of immature Torbanite of resistant biopolymer (PRBA) isolated from extant alga Botryococcus brauni. Mechanisme of formation and structure of Torbonite
Organic geochemistry, **10**, 1023-1032.

Larter, S.R. et Horsfield, B., (1993)
Determination of Structural Components of Kerogens by the Use of Analytical Pyrolysis.
Organic Geochemistry, (Engel, M.H. et Macko, S.A., Eds), Plenum Press, New York, 271-287.

Lasaridi, K. E., et Stentiford, E. I., (1998)
A simple respirometric technique for assessing compost stability.
Water Research, **32**, 3717-3723.

Le Bissonnais, Y., (1996)
Aggregate stability and measurement of soil crustability and erodability : I. Theory and methodology.
European Journal of Soil Science, **47**, 425-437.

Lguirati, A., Ait Baddi, G., El Mousadik, A., Gilard, V., Revel, J.C., et Hafidi, M., (2005)
Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts.
International, Biodeterioration & Biodegradation, **56**, 8-16.

Lineres, M., et Djakovitch, J.-L., (1993)
Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. Matières organiques et agriculture. Actes des 4ème journées du GEMAS et du 5éme forum du COMIFER. Blois, France. Ed. Decroux et Ignazi, 159-168.

McCarthy, R.D. et Duthie, A.H., (1962)
A rapid method for the separation of free fatty acids from other lipids.
Journal of Lipid Research, **3**, 117-119.

Magnoux, P., (1982)
Étude de l'influence d'apport d'argiles sur la composition de la fraction lipidique d'un sol carencé.
Thèse de l'Université de Poitiers, 115 pages.

Mahato, S.B., et Sen, S., (1997)
Advances in triterpenoid research 1990-1994.
Phytochemistry, **44**, 1185-1236.

Manios, T., (2004)
The composting potential of different organic solid waste : experience from the island of Crete.
Environment International, **29**, 1079-1089.

Marche, T., Schnitzer, M., Dinel, H., Paré, T., Champagne, P., Schulten, H.-R., et Facey, G., (2003)
Chemical changes durng composting of a paper mill sludge-hardwood sawdust mixture.
Geoderma, **116**, 345-356.

Mathur, S.P., Owen, G., Dinel, H., et Schnitzer, M., (1993)
Determination of compost maturity
Biological Agriculture & Horticulture, **10**, 65-85.

Maystre, L.Y. et Duflon, V., (1994)
Déchets urbains. Nature et caractérisation.
Collection Gérer l'environnement, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, p. 146.

Miikki, V., Senesi, N., et Hänninen, K., (1997)
Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowaste. Part 2 Spectroscopic evaluation of humic acid structures.
Chemosphere, **34**, 1639-1651.

Monnier, G., et Stengel, P., (1976)
Rôle des propriétés d'origine texturale dans les processus d'organisation structurale des sols.
Science du Sol, Bulletin de l'A.F.E.S., **2**, 131-138.

Moral, R., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Rufete, B., et Paredes, C., (2005)
Characterization of organic matter pool in manure.
Bioresource Technology, **96**, 153-158.

Morrisson, R.I., (1969)
Soil lipids.
Organic Geochemistry (Eginton G. et Murphy M.T.J., Eds), Springer Verlag, Berlin, 558-575.

Morrisson, R.I., et Brick, J., (1966)
Long chain methyl ketones in soils.
Chemistry and industry, 596-597.

Murder, M.M., Van Der Hage, E.R.E et Boon, J.J., (1992)
Analytical in source pyrolytic methylation electron impact mass spectrometry of phenolic acids in biological matrices.
Phytochemistry Analytical, **3**, 165-172.

Otero, M., Calvo, L. F., Estrada, B., García, A. I., et Morán, A., (2002)
Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants
Thermochemica Acta, **389**, 121-132.

Ourisson, G., Albrecht, P., et Rohmer, M., (1979)
The hopanoïds. Pleochemistry and biochemistry of a group of natural product.
Pure and Applied Chemistry, **51**, 709-729.

Ourisson G. et Rohmer M. (1992)
Hopanoïds. I : Biohopanoïds: a novel class of bacterial lipids.
Accounts in Chemical Research, **25**, 403-408.

Paré, T., Dinel, H., Moulin, A. P., and Townley-Smith, L., (1997)
Organic matter quality and structural stability of a Black Chernozemic soil under different manure and tillage practices.
Geoderma, **91**, 311-326.

Pascual, J.A., García, C., et Hernandez, T., (1999)
Comparison of fresh and composted organic waste in their efficacy for the improvement of arid soil quality.
Bioresource Technolygy, **68**, 255-264.

Piccolo, A., Pietramellara, G.,et Mbagwu, J.S.C, (1997)
Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability.
Geoderma, **75**, 267-277.

Pouwels, A.D., Eijkel, G.B., et Boon, J.J., (1989)
Curie-point capillary gas chromatography high-resolution mass spectroscopy of microcrystalline cellulose.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **14**, 237-280.

Preston, C.M., Hempfling, R., Schulten, H.R., Schnitzer, M., Trofymow, J.A. et Axelson, D.E., (1994)
Characterization of organic matter in a forest soil of coastal British Columbia by NMR and pyrolysis-field ionization mass spectrometry.
Plant and Soil, **158**, 69-82.

Quénéa, K., (2004)
Étude structurale et dynamyque des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'une chronoséquence forêt/maïs (Cestas, Sud Ouest de la France)
Thèse de l'Université Paris 6, 203 pages.

Raviv, M., Oka, Y., Katan, J., Hadar, Y., Yogev, A., Medina, S., Krasnovsky, A. et Ziadna H., (2005)
High-nitrogen compost as a medium for organic container-grown crops.
Bioresource Technology, **96**, 419-427.

Ries-Kautt M. et Albrecht P. (1989)
Hopane-derived triterpenoïds in soils.
Chemical Geology, **76**, 143-151.

Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., et Saviozzi, A., (1983)
Humic fraction of organic wastes.
Agriculture, Ecosystems & Environment, **10**, 353-359.

Rivero, C., Thirenje, T., Ma, L.Q, et Martinez, G., (2004)
Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions.
Geoderma, **123**, 355-361.

Robin, D., (1997)
Intérêt de la caractérisation biochimique pour l'évaluation de la proportion de matière organique stable après décomposition dans le sol et la classification des produits organominéraux.
Agronomie, **17**, 157-171.

Roldán, A., García-Orenes, F., et Lax, A., (1994)
An incubation experiment to determine factors involving aggregation changes in an arid soil receiving urban refuse.
Soil Biology and Biochemistry, **26**, 1699-1707.

Rontani, J.-F., Bonnin, P. C., et Volkman, J.K., (1999)
Biodegradation of free phytol by bacterial communities isolated from marine sediments under aerobic and denitrifying conditions.
Applied and Environmental Microbiology, **64**, 5484-5492.

Sabrah, R. E.A., Abdel Magid, H. M., Abdel-Aal, S. I., et Rabie, R. K., (1995)
Optimizing physical properties of a sandy soil for higherproductivity using town refuse compost in Saudi Arabia.
Journal of Arid Environments, **29**, 253-262.

Saiz-Jimenez, C., et de Leeuw, J.W., (1987)
Chemical structure of a soil humic acid as revealed by analytical pyrolysis.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **11**, 367-376.

Saiz-Jimenez, C. (1992)
Application of pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry to the study of soil, plant materials and humis substances. A critical appraisal.
HUMUS, its structure and role in agriculture and environment, (Ed. J. Kubat), Elseiver *Sciences Publishers B.V.*, **25**, 27-58.

Sánchez-Monedero, M.A., Mondin, C., de Nobili, M., Leita, L., et Roig, A., (2004)
Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter.
Waste Management, **24**, 325-332.

Schnitzer, M. et Schulten, H.R., (1992)
The analysis of soil organic matter by pyrolysis-field ionization mass spectrometry.
Soil science Society of American Journal, **56**, 1811-1817.

Schwoerer V. (1998)
Matière organique des sols : Etude structurale et interactions avec des substances xénobiotiques.
Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 174 pages.

Sharma, H. S. S., (1996)
Compositional analysis of neutral detergent, acid detergent, lignin and, humus, fractions, of mushroom compost.
Thermochimica Acta, **285**, 211-220.

Shimoyama, A. et Johns, W.D., (1972)
Formation of alkanes from fatty acids in the presence of $CaCO_3$.
Geochimica and Cosmochimica Acta, **36**, 87-91.

Shioya, M. et Ishiwatari, R., (1983)
Laboratory thermal conversion of sedimentary lipids to kerogen-like matter.
Organic Chemistry, **5**, 7-12.

Thuriès, L., Pansu, M., Larré-Larrouy, M.C., et Feller, C., (2002)
Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in a sandy soil.
Soil Biology & Biochemistry, **34**, 239-250.

Van Bergen, P.F., Bull, I.D., Poulton, P.R. et Evershed, R.P., (1997)
Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments – I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness.
Organic Chemistry, **26**, 117-135.

Van Dorsselaer, A., Albrecht, P. et Connan, J., (1977)
Changes in the composition of polycyclic alkanes by thermal maturation.
Advances in organic Geochemistry, (Campos, R. et Goni, J., Eds), ENADISMA, Madrid, 53-59.

Van Soest, P.J., et Wine, R.H., (1967)
Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents.
Journal of A.O.A.C., **50**, 50-55.

Veeken, A., Nierop, K., de Wilde, Vinnie et Hamelers, B., (2000)
Characterization of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste.
Bioresource Technology, **72**, 33-41.

Veeken, A.H.M., Blok, W.J., Curci, F., Coenen, G.C.M., Termorshuizen, A.J., et Hamelers, H.V.M, (2005)
Improving quality of composted biowaste to enhance disease suppressiveness of compost-amended, peat-based potting mixes.
Soil Biology & Biochemistry, **37**, 2131-2140.

Venglovsky, J., Sasakova, N., Vargova, M., Pacajova, Z., Placha, I., Petrovsky, M., et Harichova, D., (2005)
Evolution of temperature and chemical parameters during composting of pig slurry solid fraction amended with natural zeolite.
Bioresource Technology, **96**, 181-189.

Wolf, G.A., Lamb, N.A., et Maxwell, J.R., (1986)
The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons. I. diagenesis of 4-methyl sterenes.
Geochimica and Cosmochimica acta, **50**, 335-342.

Yariv, S., (2004)
The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview
Applied Clay Science, **24**, 225-236.

Zbytniewski, R., et Buszewski, B., (2005)
Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties.
Bioressource Technology, **96**, 471-478.

Zinati, G.M.; Li, Y.C., et Bryan, H.H., (2001)

Utilization of compost increases organic carbon and its humin, humic and fulvic acid fractions in calcareous siol.

Compost Science and Utilization, **9** (2), 156-162.

ANNEXES

Annexe 1 : Tests de répétabilité des analyses.

Annexe 2 : Analyses du compost L3-04 effectuées en vue de sa commercialisation.

Annexe 3 : Programme du suivi de l'épandage sur le site de l'INRA de Lusignan effectué par Mr J-C. Émile

Annexe 4 : Suivi sur site des températures des andains B5 et B6

Annexe 5 : Analyses du compost L5-04 effectuées en vue de sa commercialisation.

Annexe 6 : Composés identifiés lors de la pyrolyse avec TMAH des composts bruts

Annexe 7 : Spectres de masse

Annexe 1 :

Tests de répétabilité des analyses

Afin de nous inscrire dans une démarche qualité et de garantir la validité de nos méthodes, nous avons répété trois fois sur un même échantillon chaque étape : extractions des différentes formes de matière organique (lipides, "acides fulviques", "acides humiques", "humine"), fractionnement des lipides, analyses GC et Py-GC.

I. Séparation et caractérisation de la matière organique

Trois échantillons 1, 2 et 3 de compost 9-11 mois de poids similaire (~ 50g) ont été fractionnés selon le protocole IHSS, en quatre compartiments de matière organique :

- Les lipides organo-solubles,
- Les "acides fulviques" alcalino et acido-solubles,
- Les "acides humiques" alcalino-solubles et qui précipitent à pH=1,
- "L'humine" totalement insoluble.

Les "substances humiques" contiennent des proportions variables de matière minérale. Les proportions des différentes fractions organiques, calculées en tenant compte des taux de matière organique, montrent que les valeurs des essais coïncident et que les lipides sont les constituants minoritaires du compost (figure a.1.). Le rapport "acides humiques" sur "humine" est très proche de 1 et celui des "acides humiques" sur les "acides fulviques" est supérieur à 1.6 ce qui est caractéristique d'un compost mature.

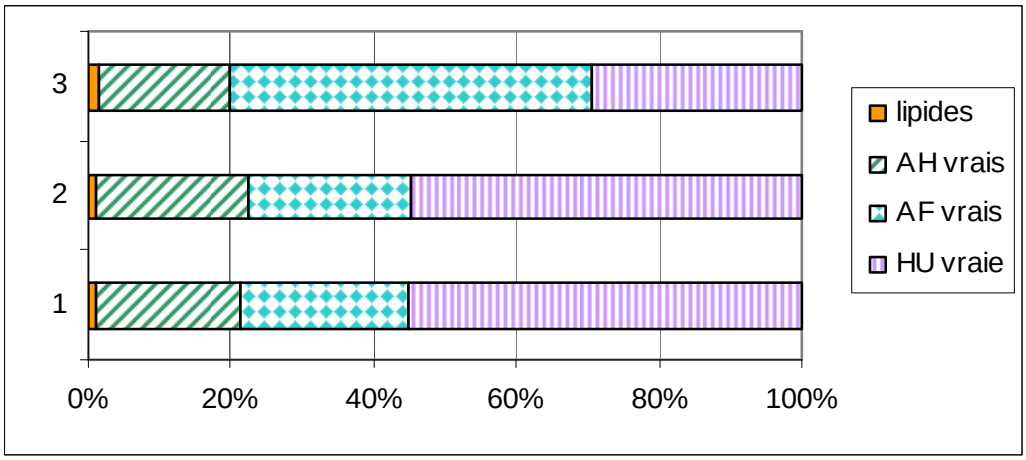


Figure a.1. Proportions des différentes fractions de matière organique

Les valeurs de l'écart type, la variance et la limite de confiance ont été calculées de façon à apprécier la répétabilité des extractions (tableau a.1.).

Tableau a.1. Évaluation statistique des extractions

	Lipides	AH vrais (% /MO)	AF vrais (% /MO)	HU vraie (% /MO)
1	1,2	40	21,8	37
2	1,1	37	20,9	41
3	1,3	37	22,7	39
moyenne	1,2	38	21,8	39
écart type	0,10	1,73	0,90	2
variance	0,0100	3	0,81	4
t-student $^{95\%}_{2T}$	4,303			
limite de confiance	0,2	4,3	2,2	5,0

Les calculs montrent une bonne corrélation des extractions, en effet les écarts types et les variances sont assez faibles. Le rapport de la limite de confiance sur la valeur moyenne est de l'ordre de 10% pour les "substances humiques" et de 20% pour les lipides. Ces rapports élevés s'expliquent par le nombre d'essais limité.

Le fractionnement des lipides suivant la méthode McCathy and Duthy (1962) a lui aussi été répété trois et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau a.2.

Tableau a.2. Évaluation statistique du fractionnement McCarthy and Duthy

	Fraction neutre	Fraction acide	Fraction polaire
1	22.7	38.3	39.0
2	18.0	39.8	42.2
3	17.0	41.8	41.2
moyenne	19.2	40.0	40.8
écart type	3.08	1.78	1.63
variance	9.46	3.17	2.65
t-student $^{95\%}_{2T}$	4.303		
Limite de confiance	7.7	4.4	4.0

Les calculs montrent une meilleure corrélation lors de la séparation des fractions acides et polaires que pour la fraction neutre. Toutefois cette disparité peut s'expliquer par un nombre d'essai limité.

II. Analyse thermique et spectroscopie infrarouge

II. 1. Analyse thermique

L'analyse thermique du compost 9-11 mois est présentée sur la figure a.2. Un pic endothermique est observé à 72°C. La perte de masse associée à ce pic est de 5,5% et correspond à la perte d'eau et donc au taux d'humidité du compost après séchage. Deux

pics exothermiques sont détectés vers 294℃ et 455° C. La perte de masse associée à ces deux pics est de 37,4%, elle correspond au taux de matière organique.

Il faut aussi noter la présence d'un léger endotherme à 681℃ correspondant des carbonates.

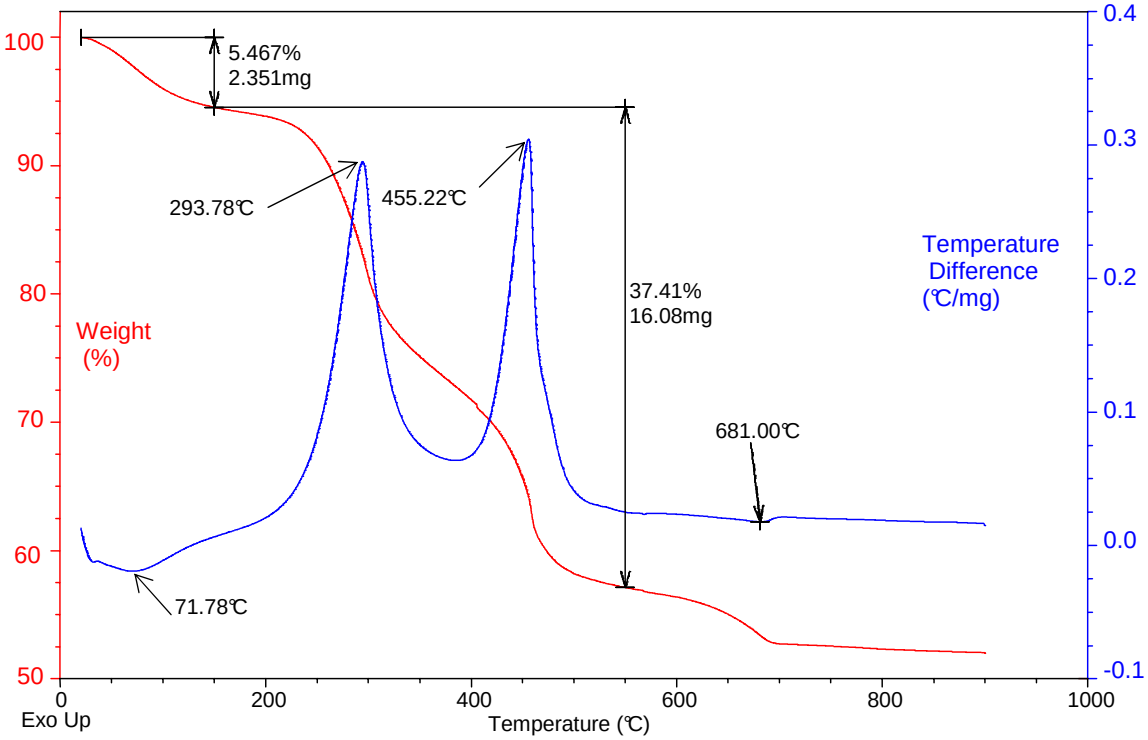


Figure a.2. Analyse thermique du compost 9-11 mois

La répétabilité des analyses thermiques a été testé sur le compost LB-17. La figure a.3 correspond à la superposition des résultats des trois analyses réalisées sous atmosphère oxydante.

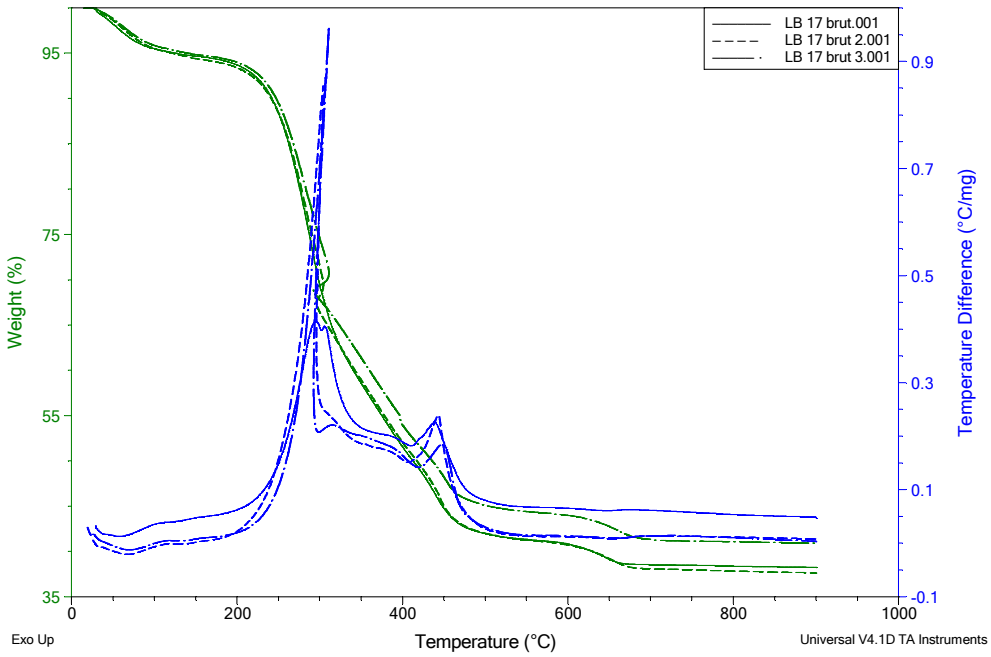


Figure a.3. Analyses thermiques du compost brut LB-17 réalisées sous atmosphère oxydante

Les trois analyses se superposent parfaitement. Le tableau a.3 regroupe les résultats de l'évaluation statistique effectuée. Lors de cette étude nous avons estimé que les résultats obtenus en condition oxydante sont représentatifs de la technique. Á ce titre, ils s'appliquent aussi pour les analyses réalisées sous atmosphère inerte.

Tableau a.3. Évaluation statistique des analyses thermiques réalisées sous atmosphère oxydante

	Taux d'humidité	Taux de MO	Taux de carbonates
1	5.3	53.3	2.9
2	5.6	53.1	3.3
3	5.2	50.4	3.2
moyenne	5.4	52.3	3.1
écart type	0.208	1.620	0.208
variance	0.043	2.623	0.043
t-student $^{95\%}_{2T}$		4.303	
Limite de confiance	0.52	4.02	0.52

Les écarts types et les variances sont relativement faibles traduisant une bonne reproductibilité des analyses thermiques. Le rapport de la limite de confiance sur la valeur moyenne est de l'ordre de 10% pour les taux d'humidité et de MO et de 16% pour le taux de carbonates. Ces rapports élevés s'expliquent par le nombre d'essais limité, toutefois ils sont en accord avec les données constructeurs qui indiquent une erreur de l'ordre de 10%.

La figure a.4 représente les analyses thermiques des "acides humiques" obtenus lors des trois essais du fractionnement IHSS.

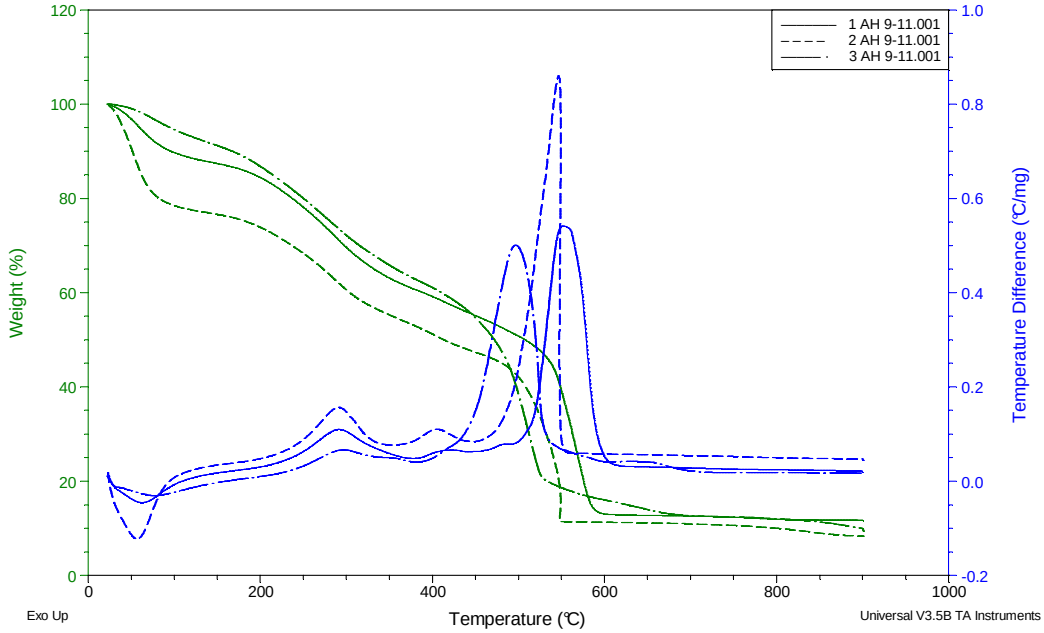


Figure a.4. Analyse thermique des "acides humiques" des trois essais

Le second endotherme associé à la matière organique est plus intense que dans le cas du compost. Ce pic correspond à la matière organique complexe. La superposition des courbes pour les trois essais montre un léger décalage au niveau du maximum du deuxième pic endothermique. Cependant les pourcentages de matière organique déterminés entre 200 et 650℃ sont proches.

Les analyses thermiques effectuées sur les "humines" sont présentées sur la figure a.5. Un pic endothermique correspondant à la déshydratation de l'humine et deux pics exothermiques sont observés. Les trois analyses se superposent assez bien.

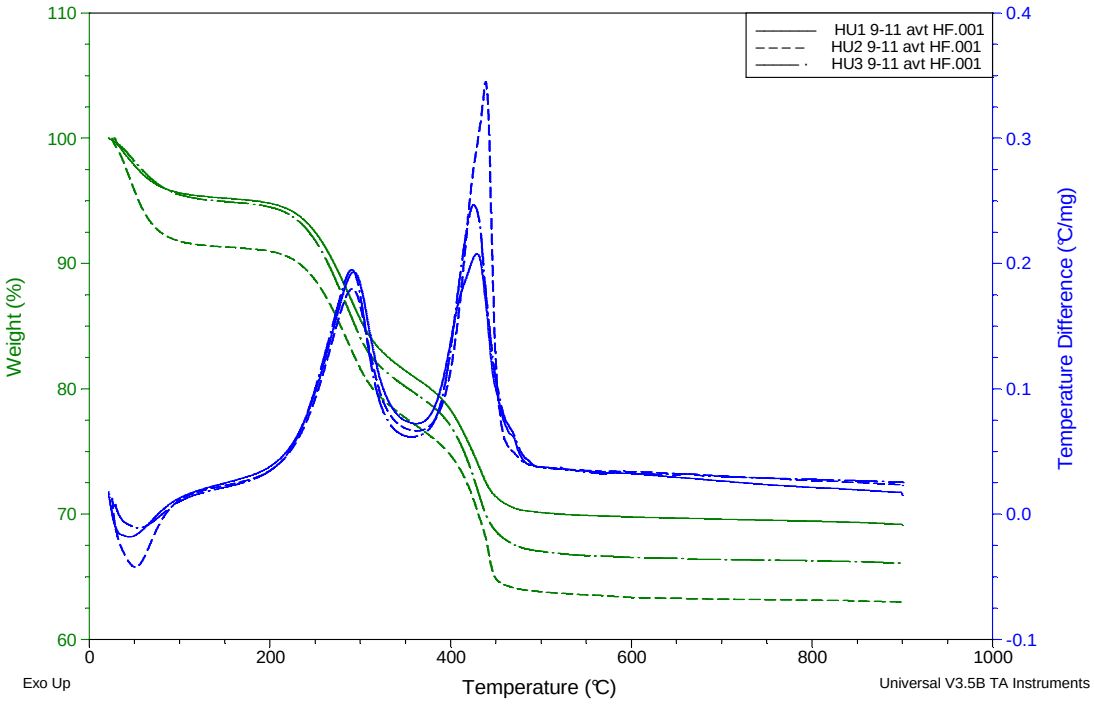


Figure a.5. Analyse thermique des "humines" des trois essais

II. 2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des fractions humiques des trois essais sont présentés sur la figure a.6, ils se superposent assez bien.

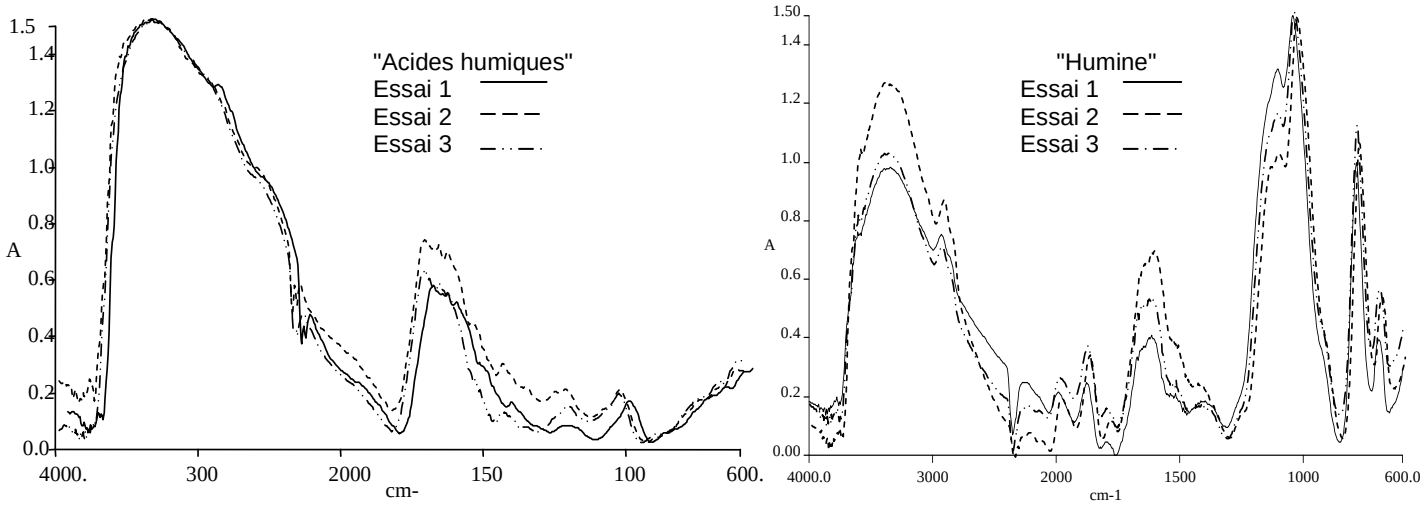


Figure a.6. Spectres infrarouge des "acides humiques" et "humines" des 3 essais

Les spectres révèlent la présence de fonctions alcools (hydroxyles, R-OH entre 3000 et 3500 cm^{-1}), de doubles liaisons d'alcène et d'aromatiques (C=C 1500-1800 cm^{-1}) et des fonctions éthers et carbonyles (C-O et C=O 1000-1300 cm^{-1} et 1680-1750 cm^{-1}). L'intensité relative des bandes éther5+s et carbonyles des humines est plus grande dans le cas des acides humiques. En effet, dans le cas des acides humiques, la bande représentant les fonctions alcools domine le spectre.

II. 3. Analyse par pyrolyse

La répétabilité de nos analyses par pyrolyse avec un agent alkylant (l'hydroxyde de tétraméthylammonium, TMAH) a été testée sur le compost 9-11 mois.

Les trois pyrogrammes obtenus sont identiques et se superposent parfaitement (figure a.7). Les pyrogrammes obtenus sur le compost brut contiennent une grande variété de composés organique. Il sera donc possible de caractériser directement le compost par pyrolyse et de compléter les informations obtenues par un fractionnement de la matière organique

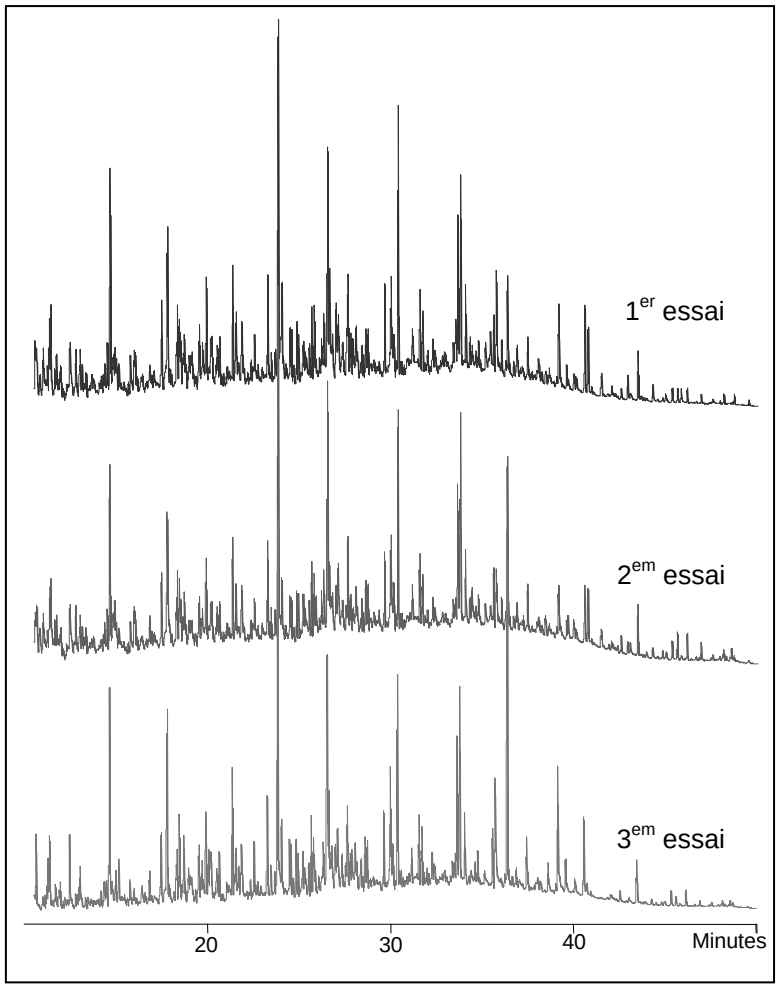


Figure a.7. Pyrogrammes du compost 9-11 mois avec du TMAH

III. Conclusion

Cette étude de répétabilité effectuée sur le compost 9-11 mois a permis de vérifier la validité de nos analyses. Les quelques calculs statistiques effectués sur les résultats du fractionnement chimique sont erronés. Ces tests ont montré que la pyrolyse du compost brut avec un agent alkylant est possible. Il sera donc intéressant d'appliquer cette méthode pour le suivi du compost.

Annexe 2 :

Analyses du compost L3-04 effectuées en vue de sa commercialisation

LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

PLATEFORME COMPOSTAGE VILLEDIEU DU CLAIN
ROUTE DE NIEUIL

86340 VILLEDIEU DU CLAIN

N° Adhérent		
054932		
Dates		
Prélèvement	Arrivée	Expédit
07/12/2004	09/12/2004	31/01/2005

Référence Organisme
N° LABORATOIRE
1483393
Référence Echantillon
COMP.DV+BIODECH.L3.04 ANDB1/B2

COMPOSITION DU COMPOST

	Paramètres recherchés	Sous catégories	Référence à la norme	Unité	Résultats de l'analyse sec	Résultats de l'analyse brut
I. PHYSICO-CHIMIQUES	Classes granulométriques	> 63 mm		%		0,0
		40 < x < 63mm		%		0,0
		25 < x < 40 mm		%		0,0
		12,5 < x < 25 mm		%		0,2
		6,3 < x < 12,5 mm		%		4,0
		< 6,3		%		95,8
	Masse volumique compactée laboratoire		NF EN 13040	kg/m³		670,4
	Masse volumique apparente sèche		Norme NF EN 13041	g/l		534,8
	Masse volumique réelle			g/l		
	Capacité de rétention en eau		Norme NF EN 13041	% vol		56,0
	Capacité de rétention en eau			% masse	104,8	
	Capacité de rétention en air		Norme NF EN 13041	% vol		18,9
	Porosité		Norme NF EN 13041			74,9
	Humidité		NF EN 13040	%		27,6
	Matière sèche		NF EN 13040	%		72,4
II. CHIMIQUES (...)	Résistivité		NF EN 13038	Ohm.m		507,60
	Conductivité		NF EN 13038	mS/m		197,00
	pH (eau)		NF EN 13037			8,5
	pH (KCl)		Méthode interne			
	Capacité d'échange cationique		NFX 31130	meq/100g		
	Matière organique avant tamisage		Méthode interne	g/kg		
	Matière organique après tamisage à 40mm		NF EN 13039	g/kg	343,30	248,58
	Matière minérale après tamisage à 40mm		NF EN 13039	g/kg	656,70	475,52
	Azote	Dumas (orga+nitrique)	Selon NF EN 13654-2	g/kg	17,97	13,01
		Nitrique ($N\text{-}NO_3$)		g/kg		
		Nitrique ($N\text{-}NO_3$)	Extrait masse/volume 1/4 KCl	g/kg	0,409	0,296
		Ammoniacal ($N\text{-}NH_4$)		g/kg		
		Ammoniacal ($N\text{-}NH_4$)	Extrait masse/volume 1/4 KCl	g/kg	0,374	0,271
		N organique		g/kg	17,56	12,72
		Total		g/kg	18,34	13,28
	Rapport $N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$ (aqueux)		Calcul			
	Rapport $N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$ (KCl)		Calcul		1,093	1,093
	Carbone organique (MO/2)		NF EN 13039	g/kg	171,7	124,3
	Rapport C orga / N orga		Calcul		9,8	9,8
	Rapport MO / N orga		Calcul		19,5	19,5

Page 1/2

(AND_10.XLS)

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

PLATEFORME COMPOSTAGE VILLEDIEU DU CLAIN
ROUTE DE NIEUIL

86340 VILLEDIEU DU CLAIN

N° Adhérent		
054932		
Dates		
Prélèvement	Arrivée	Expédit
07/12/2004	09/12/2004	31/01/2005

Référence Organisme
N° LABORATOIRE
1483393
Référence Echantillon
COMP.DV+BIODECH.L3.04 ANDB1

COMPOSITION DU COMPOST

	Paramètres recherchés	Sous catégories	Référence à la norme	Unité	Résultats de l'analyse	
					sec	brut
II. CHIMIQUES (suite)	Phosphore Total P et (P_2O_5)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	4,2 (9,5)	3 (6,9)
	Phosphore soluble eau: P et (P_2O_5)		Extraction volumique aqueuse 1/5	g/kg	0,03(0,06)	0,02 (0,05)
	Rapport C orga / P Total		Calcul		41,4	41,4
	Rapport MO / P Total		Calcul		82,7	82,7
	Potassium en K et (K_2O)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	13,8 (16,6)	10 (12)
	Potassium soluble eau: K et (K_2O)		Extraction volumique aqueuse 1/5	g/kg	5,7(6,87)	4,13 (4,97)
	Sodium Total Na et (Na_2O)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	0,82 (1,11)	0,59 (0,8)
	Sodium soluble eau: Na et (Na_2O)			g/kg		
	Calcium Total et (CaO)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	63,5 (88,8)	46 (64,3)
	Calcium soluble et (CaO)			g/kg		
	Magnésium Total Mg et (MgO)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	6,9 (11,4)	5 (8,2)
	Magnésium soluble Mg et (MgO)			g/kg		
	Soufre Total (SO^3)		Méthode interne	g/kg		
	Sulfate SO^{2-}_4			g/kg		
	Rapport C orga / S total		Calcul			
	Carbonates totaux $CaCO_3$		NFX 31105	g/kg		
	Bicarbonates en HCO_3			g/kg		
	Chlorures Cl		Extraction volumique aqueuse 1/5	g/kg	2,35	1,70
III. ELEMENTS TRACE	Oligo-éléments	Bore B	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Fer Fe	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Manganèse Mn	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Molybdène Mo	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	1,59	1,15
	Eléments traces métaliques	Arsenic As	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	12,30	8,91
		Cadmium Cd	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	0,92	0,67
		Cobalt Co	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Chrome Cr	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	70,04	50,72
		Cuivre Cu	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	49,60	35,92
		Mercure Hg	Méthode interne selon NF EN 12338	mg/kg	0,070	0,051
		Nickel Ni	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	18,47	13,37
		Plomb Pb	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	37,48	27,14
		Sélénium Se	Selon NF EN 13650/FDT 90-119	mg/kg	<3	
		Zinc Zn	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	173,29	125,48
		Aluminium Al	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		

(AND_1G.XLS)

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

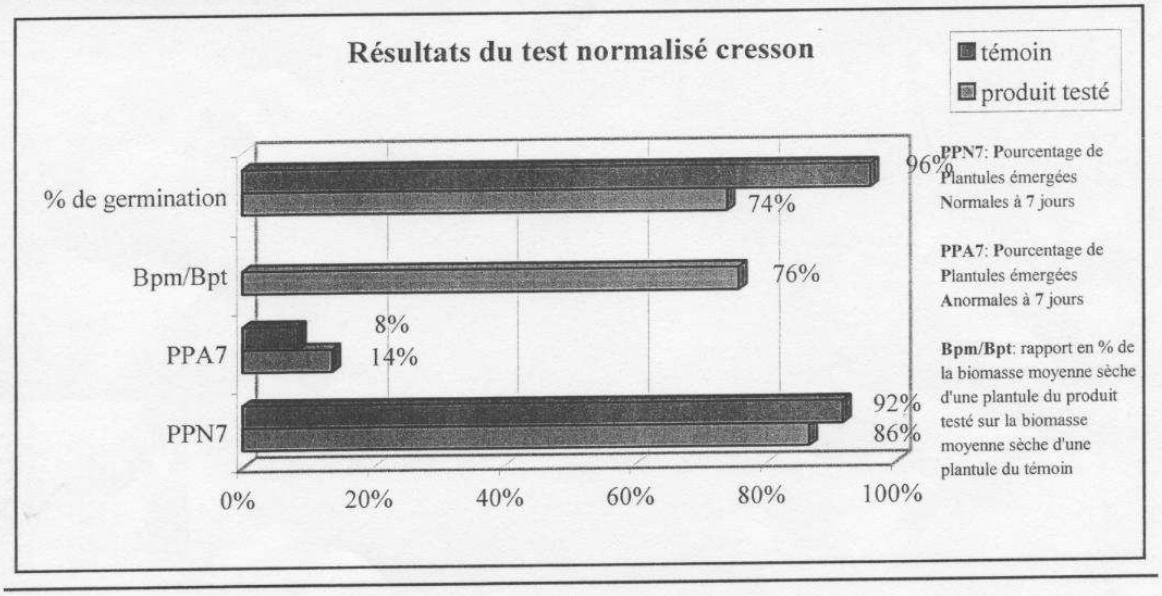
LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

Plateforme de Compostage de la Villedieu du Clain
Route de Nieuil
86340 VILLEDIEU DU CLAIN

Référence de l'échantillon
Comp DV + Biodech Lot L3-04
N° laboratoire
1483393

Date de réception	09/12/2004
Date d'édition	23/12/2004

Résultats et commentaires du test cresson
réalisé selon la norme XP U 44165



Commentaires :

Le pourcentage de germination est satisfaisant (74%).
La croissance des plantules normalement germées est comparable à celle du témoin (Bpm/Bpt = 76%).
Les plantules se développent normalement (PPN7 = 86%).

Ce test montre donc l'innocuité du produit, dans les conditions du test, vis-à-vis de la germination du cresson.
Ce test concorde avec le test de maturité Dewar, le compost testé peut donc être considéré comme mûr.

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

Plateforme de compostage de la Villedieu du Clain
Route de Nieuil
86340 LA VILLEDIEU DU CLAIN

Référence de l'échantillon
Lot L3-04
N° laboratoire
1483393

Date de prélèvement	07/12/04
Date de réception	09/12/04
Date d'édition	22/12/04

Résultats du test Dewar (Rottegrad)

Température maximale atteinte par le compost :.....**21°C**

Degré de maturation :.....**V**

Désignation :.....**Compost mûr**

L'humidité de l'échantillon testé était de :.....48.2%

L'ingénieur agronome
Antoine Tricaud

Rappel des classes de degré de maturation définies par le test Dewar (Rottegrad) :

Degré de maturation	Désignation	T_{max} en °C
I	Matière brute	60-70
II	Compost frais	50-60
III		40-50
IV	Compost mûr	30-40
V		20-30

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

Annexe 3 :

Programme de suivi de l'épandage sur le site de l'INRA de Lusignan effectué par Mr J.-C. Émile

L'INRA (UE Fourrages et Environnement – Lusignan) met à disposition du laboratoire de Géochimie organique de l'Université de Poitiers une parcelle agricole dans le but de suivre les modifications de stabilité structurale du sol après un apport de compost de déchets verts et de bio-déchets.

Mise en place du dispositif

Un apport de compost sur 2300 m² (en 2 bandes de 1200 et 1100 m²) dans une parcelle d'environ 5000 m² (entrée des Verrines) a été effectué. Deux bandes non traitées servent de témoin.

Dose de compost apportée : environ 8 m^3 livré par la plateforme, soit 5,28 tonnes, soit 23,0 t/ha.

Historique de la parcelle

Au cours des trois dernières années précédent l'apport, la parcelle était en prairie (ray grass hybride, variété Taldor, semis le 20/09/01, exploité en foin et ensilage – jamais paturée, labourée le 9/11/04).

Ces trois années de mise en prairie faisaient suite à une mise ne culture de 1 an en maïs pour l'ensilage. Cette mise en culture est intervenue après 3 ans de prairie (ray grass anglais, semis 09/97, retourné 05/01, fauches printemps et automne + pâturage moutons été)

Aucun apport de fumier n'a été effectué au cours des dix années précédent l'apport du compost.

Façons culturales automne 2004

L'épandage du compost a été effectué sur prairie le 8 novembre 2004 à l'aide d'un épandeur à fumier. La parcelle a ensuite été labourée de manière à facilité l'incorporation du compost le 9 novembre 2004. Du blé d'hiver a été semé immédiatement après le labour. Suivra une rotation blé-orge-colza.

Toutes les interventions ont été réalisées perpendiculairement à l'épandage de compost.

<table>
<tr><td rowspan="2">verger</td><td colspan="4">parcelle blé 2005</td></tr>
<tr><td>compost
(0,12 ha)</td><td>témoin</td><td>compost
(0,11 ha)</td><td>témoin</td></tr>
</table>

Nature du compost

Le compost a été reçu le 5 novembre, il est stocké sur un sol bétonné et épandu le 8 novembre. Il s'agit d'un compost de déchets verts et bio-déchets, fournis par la plate-forme de compostage de La Villedieu du Clain.

Ce compost provient du « lot L3 04 » formé et criblé à 0/20 le 28 juillet 2004. Il correspond à la réunion de 2 andains : B1 et B2 eux mêmes constitués à partir des lignes de broyat LB9, LB10, LB11 et LB12 le 8 janvier 2004. Les analyses en vue de sa commercialisation sont effectuées par le laboratoire SAS.

Caractérisation initiale

Analyses de terre « standard » – Prélèvements hiver 2004-2005, sur une dizaine de placettes dans les 2 bandes n'ayant pas reçu de compost. Réalisation et prise en charge INRA-UEFE

Les conditions de cultures appliquées seront les suivantes :

- L'ensemble de la parcelle (bandes traitées et bandes non traitées) sera conduite de façon homogène.
- Mise en culture et exploitation dans les conditions techniques habituelles
- Traçabilité des interventions sur la parcelle (cultures, fumure minérale, phytosanitaires, façons culturales …).
- Pas d'autre apport de matière organique (fumier, lisier, compost …) pour la durée de l'étude.

Durée de l'étude

L'apport de compost sera suivi durant une période minimale de 5 ans.

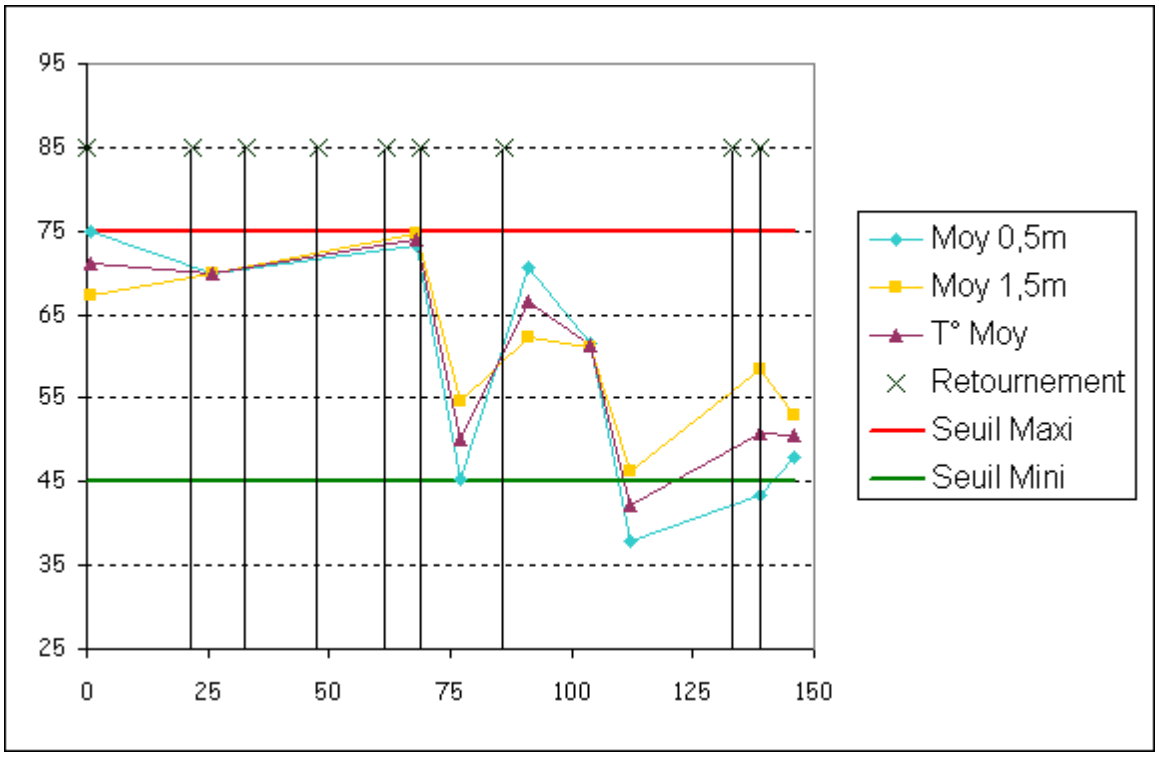
Annexe 4 :

Suivi sur site des températures des andains B5 et B6

Relevé des Températures

ANDAIN B5

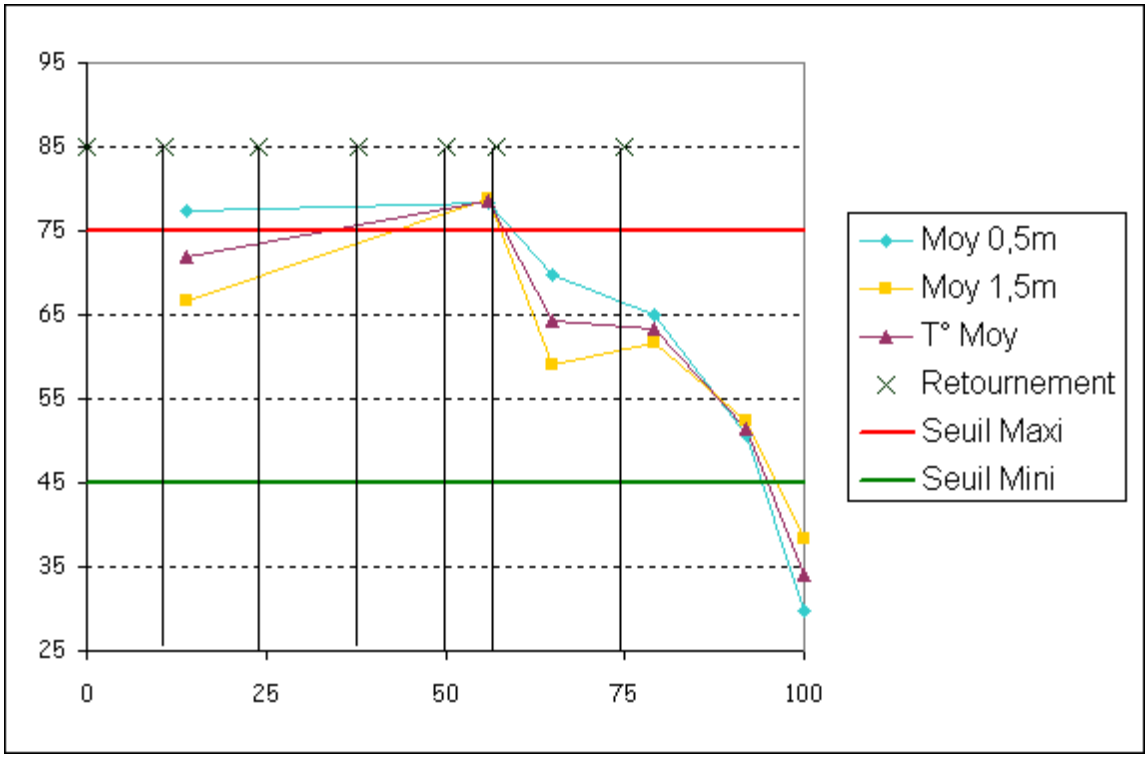
Durée du compostage (jours)	Moy 0,5m	Moy 1,5m	T°Moy	Retournement	Seuil Maxi	Seuil Mini
0				85	75	45
1	**75,0**	**67,3**	**71,2**		75	45
22				85	75	45
26	**70,0**	**70,0**	**70,0**		75	45
33				85	75	45
48				85	75	45
62				85	75	45
68	**73,3**	**74,7**	**74,0**		75	45
69				85	75	45
77	**45,3**	**54,7**	**50,0**		75	45
86				85	75	45
91	**70,7**	**62,3**	**66,5**		75	45
104	**61,7**	**61,0**	**61,3**		75	45
112	**38,0**	**46,3**	**42,2**		75	45
133				85	75	45
139	**43,3**	**58,3**	**50,8**	85	75	45
146	**48,0**	**53,0**	**50,5**		75	45



Relevé des Températures

ANDAIN B6

Durée du compostage (jours)	Moy 0,5m	Moy 1,5m	T°Moy	Retournement	Seuil Maxi	Seuil Mini
0				85	75	45
11				85	75	45
14	**77,3**	**66,7**	**72,0**		75	45
24				85	75	45
38				85	75	45
50				85	75	45
56	**78,3**	**78,7**	**78,5**		75	45
57				85	75	45
65	**69,7**	**59,0**	**64,3**		75	45
75				85	75	45
79	**65,0**	**61,7**	**63,3**		75	45
92	**50,7**	**52,3**	**51,5**		75	45
100	**29,7**	**38,3**	**34,0**		75	45



Annexe 5 :

Analyses du compost L5-04 effectuées en vue de sa commercialisation

SAS
LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

PLATEFORME COMPOSTAGE VILLEDIEU DU CLAIN
ROUTE DE NIEUIL

86340 VILLEDIEU DU CLAIN

N° Adhérent		
054932		
Dates		
Prélèvement	Arrivée	Expédit
	01/02/2005	04/03/2005

Référence Organisme
N° LABORATOIRE
1513675
Référence Echantillon
LOT L5 B5 B6

COMPOSITION DU COMPOST

	Paramètres recherchés	Sous catégories	Référence à la norme	Unité	Résultats de l'analyse sec	Résultats de l'analyse brut
I. PHYSICO-CHIMIQUES	Classes granulométriques	> 63 mm		%		0,0
		40 < x < 63mm		%		0,0
		25 < x < 40 mm		%		0,0
		12,5 < x < 25 mm		%		0,1
		6,3 < x < 12,5 mm		%		1,3
		< 6,3		%		98,6
	Masse volumique compactée laboratoire		NF EN 13040	kg/m³		656,5
	Masse volumique apparente sèche		Norme NF EN 13041	g/l		535,3
	Masse volumique réelle			g/l		
	Capacité de rétention en eau		Norme NF EN 13041	% vol		40,4
	Capacité de rétention en eau			% masse	75,5	
	Capacité de rétention en air		Norme NF EN 13041	% vol		35,0
	Porosité		Norme NF EN 13041			75,4
	Humidité		NF EN 13040	%		22,5
	Matière sèche		NF EN 13040	%		77,5
II. CHIMIQUES (...)	Résistivité		NF EN 13038	Ohm.m		350,90
	Résistivité		NFU 44172	Ohm.cm		
	Conductivité		NF EN 13038	mS/m		285,00
	Conductivité		NFU 44172	mS/cm		
	pH (eau)		NF EN 13037			8,6
	pH (KCl)		Méthode interne			
	Capacité d'échange cationique		NFX 31130	meq/100g		
	Matière organique avant tamisage		Méthode interne	g/kg		
	Matière organique après tamisage à 40mm		NF EN 13039	g/kg	304,80	236,22
	Matière minérale après tamisage à 40mm		NF EN 13039	g/kg	695,20	538,78
	Azote	Dumas (orga+nitrique)	Selon NF EN 13654-2	g/kg	18,32	14,20
		Nitrique ($N\text{-}NO_3$)		g/kg		
		Nitrique ($N\text{-}NO_3$)	Extrait masse/volume 1/4 KCl	g/kg	0,656	0,508
		Ammoniacal ($N\text{-}NH_4$)		g/kg		
		Ammoniacal ($N\text{-}NH_4$)	Extrait masse/volume 1/4 KCl	g/kg	0,924	0,716
		N organique		g/kg	17,66	13,69
		Total		g/kg	19,24	14,91
	Rapport $N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$ (aqueux)		Calcul			
	Rapport $N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$ (KCl)		Calcul		0,710	0,710
	Carbone organique (MO/2)		NF EN 13039	g/kg	152,4	118,1
	Rapport C orga / N orga		Calcul		8,6	8,6
	Rapport MO / N orga		Calcul		17,3	17,3

Page 1/2

*** Les valeurs indiquées en rouge ont fait l'objet d'une vérification.**

(AND_1G.XLS)

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

SAS
LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

PLATEFORME COMPOSTAGE VILLEDIEU DU CLAIN
ROUTE DE NIEUIL

86340 VILLEDIEU DU CLAIN

N° Adhérent		
054932		
Dates		
Prélèvement	Arrivée	Expédit
	01/02/2005	

Référence Organisme
N° LABORATOIRE
1513675
Référence Echantillon
LOT L5 B5 B6

COMPOSITION DU COMPOST

	Paramètres recherchés	Sous catégories	Référence à la norme	Unité	Résultats de l'analyse	
					sec	brut
II. CHIMIQUES (suite)	Phosphore Total P et (P_2O_5)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	4,5 (10,3)	3,5 (8)
	Phosphore soluble eau: P et (P_2O_5)		Extraction volumique aqueuse 1/5	g/kg	0,07(0,16)	0,05 (0,13)
	Rapport C orga / P Total		Calcul		34,0	34,0
	Rapport MO / P Total		Calcul		68,0	68,0
	Potassium en K et (K_2O)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	17,2 (20,7)	13,3 (16,1)
	Potassium soluble eau: K et (K_2O)		Extraction volumique aqueuse 1/5	g/kg	6,69(8,06)	5,19 (6,25)
	Sodium Total Na et (Na_2O)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	0,8 (1,08)	0,62 (0,84)
	Sodium soluble eau: Na et (Na_2O)			g/kg		
	Calcium Total et (CaO)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	53,8 (75,3)	41,7 (58,4)
	Calcium soluble et (CaO)			g/kg		
	Magnésium Total Mg et (MgO)		Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	g/kg	8,3 (13,7)	6,4 (10,6)
	Magnésium soluble Mg et (MgO)			g/kg		
	Soufre Total (SO^3)		Méthode interne	g/kg		
	Sulfate SO^{2-}_4			g/kg		
	Rapport C orga / S total		Calcul			
	Carbonates totaux $CaCO_3$		NFX 31105	g/kg		
	Bicarbonates en HCO_3			g/kg		
	Chlorures Cl		Extraction volumique aqueuse 1/5	g/kg	3,13	2,42
III. ELEMENTS TRACE	Oligo-éléments	Bore B	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Fer Fe	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Manganèse Mn	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Molybdène Mo	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	1,80	1,39
	Eléments traces métaliques	Arsenic As	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	11,90	9,22
		Cadmium Cd	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	0,75	0,58
		Cobalt Co	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		
		Chrome Cr	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	66,07	51,20
		Cuivre Cu	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	120,92	93,71
		Mercure Hg	Méthode interne selon NF EN 12338	mg/kg	0,051	0,040
		Nickel Ni	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	20,96	16,24
		Plomb Pb	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	41,97	32,53
		Sélénium Se	Selon NF EN 13650/FDT 90-119	mg/kg	<3	
		Zinc Zn	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg	165,53	128,28
		Aluminium Al	Selon NF EN 13650/NF EN ISO 11885	mg/kg		

Page 2/2

(AND_1G.XLS)

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

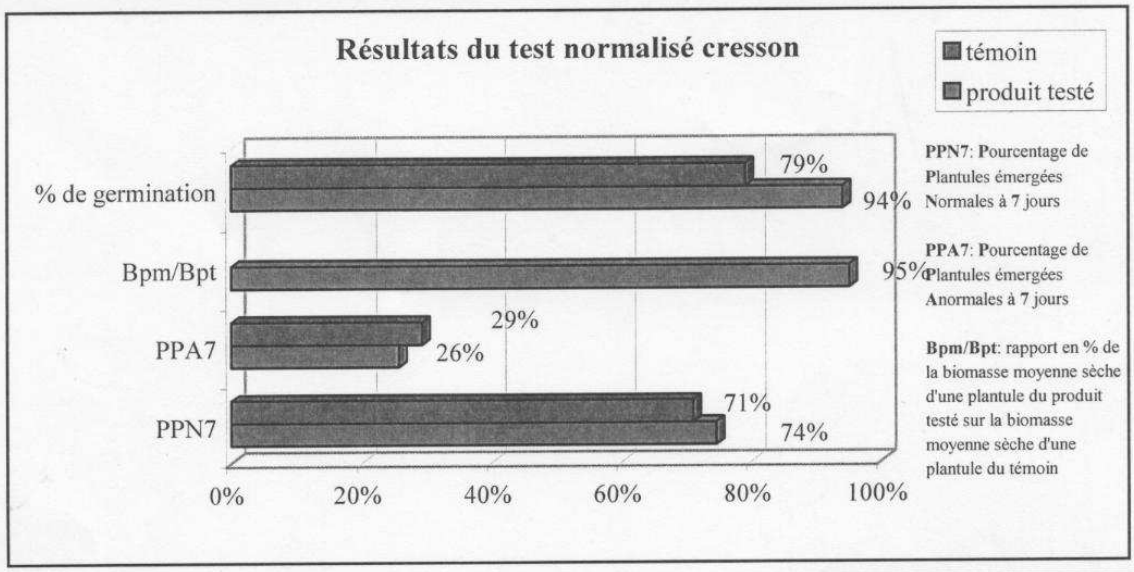
LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

Plateforme de Compostage de la Villedieu du Clain
Route de Nieuil
86340 VILLEDIEU DU CLAIN

Référence de l'échantillon
Lot L5 B5 B6
N° laboratoire
1513675

Date de réception	01/02/2005
Date d'édition	04/03/2005

Résultats et commentaires du test cresson
réalisé selon la norme XP U 44165



Commentaires :

Le pourcentage de germination est satisfaisant (94%).
La croissance des plantules normalement germées est comparable à celle du témoin (Bpm/Bpt = 95%).
Les plantules se développent normalement (PPN7 = 74%).

Ce test montre donc l'innocuité du produit, dans les conditions du test, vis-à-vis de la germination du cresson.
Ce test concorde avec le test de maturité Dewar, le compost testé peut donc être considéré comme mûr.

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS.LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

LE SERVICE D'ANALYSE DE VOS SOLS

Plateforme de compostage de la Villedieu du Clain
Route de Nieuil
86340 LA VILLEDIEU DU CLAIN

Référence de l'échantillon
Lot L5 B5 B6
N° laboratoire
1513675

Date de prélèvement	26/01/2005
Date de réception	01/02/2005
Date d'édition	21/02/2005

Résultats du test Dewar (Rottegrad)

Température maximale atteinte par le compost :.....**25°C**

Degré de maturation :.....**V**

Désignation :.....**Compost mûr**

L'humidité de l'échantillon testé était de :.....55.7%

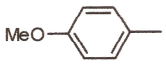
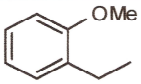
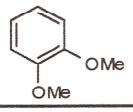
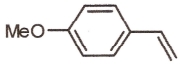
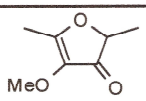
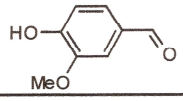
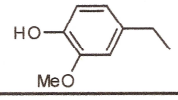
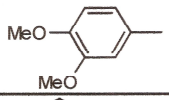
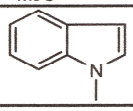
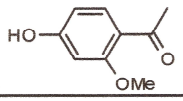
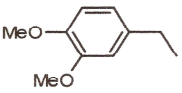
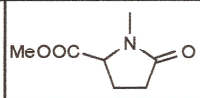
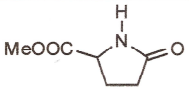
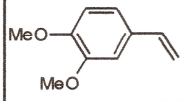
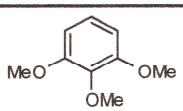
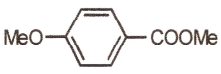
L'ingénieur agronome
Antoine Tricaud

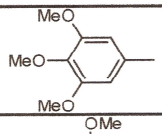
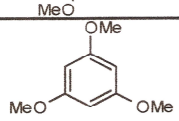
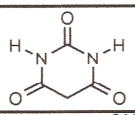
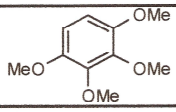
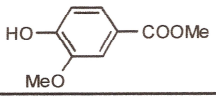
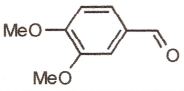
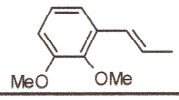
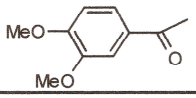
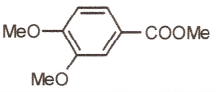
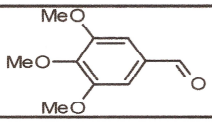
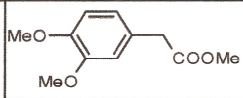
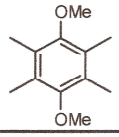
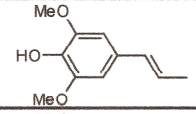
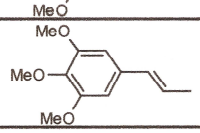
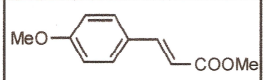
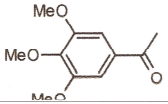
Rappel des classes de degré de maturation définies par le test Dewar (Rottegrad) :

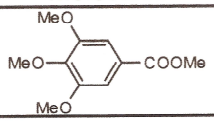
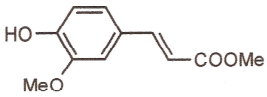
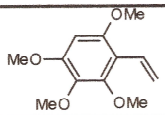
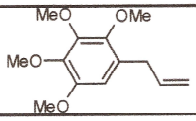
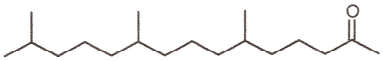
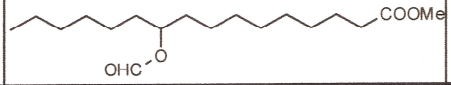
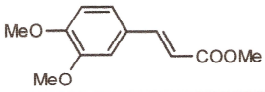
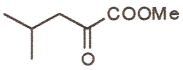
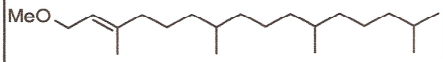
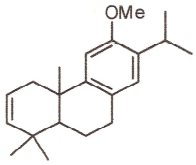
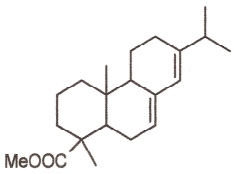
Degré de maturation	Désignation	T_{max} en °C
I	Matière brute	60-70
II	Compost frais	50-60
III		40-50
IV	Compost mûr	30-40
V		20-30

Laboratoire agréé par le ministère de l'Agriculture pour l'analyse des sols (type 1 à 5)
SAS AV. DE LA POMME DE PIN 45160 ARDON - TEL. 02.38.69.26.31 - FAX 02.38.76.24.01 - e-mail : SAS LABO@wanadoo.fr
Syndicat pour l'amélioration des sols et des cultures

Annexe 6 : Composés identifiés lors de la thermochimiolyse avec TMAH des composts bruts

n°	Molécules	M (g/mol)	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
1		122						
2		136						
3		138						
4		134						
5		142						
6		152						
7		152						
8		152						
9		131						
10		166						
11		166						
12		157						
13		143						
14		164						
15		168						
16		166						
17		128						

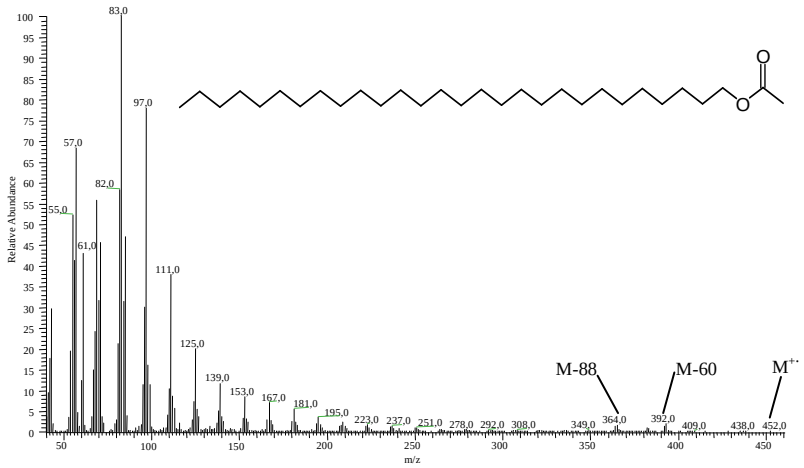
n°	Molécules	M (g/mol)	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
18	FaET							
19		182						
20		168						
21		128						
22		198						
23		182						
24		166						
25		178						
26		180						
27		196						
28		196						
29		210						
30		194						
31		194						
32		208						
33		192						
34		210						

n°	Molécules	M (g/mol)	LB-17	B5-13	B5-35	B5-61	B5-82	L5-04-195
35		226						
36		208						
37		224						
38		238						
39		268						
40								
41		222						
42		144						
43		296						
44		300						
45		316						

Annexe 7 :

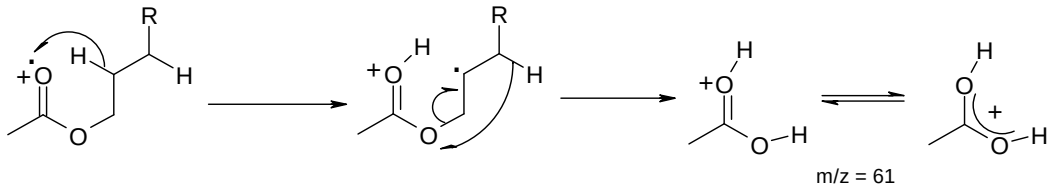
Spectres de masse

<u>Les alcools</u> sont identifiés à l'état d'acétates par des fragments caractéristiques donnant les ions m/z = 61, M-60, et M-88. Á titre d'exemple, le spectre de masse de l'acétate de l'alcool en C_{28} est reporté sur la figure suivante.

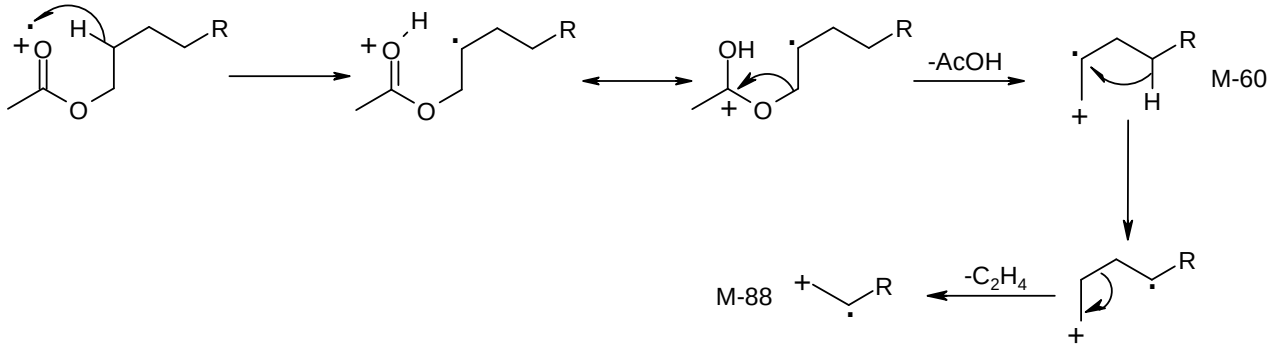


Spectre de masse de l'acétate de l'octacosanol

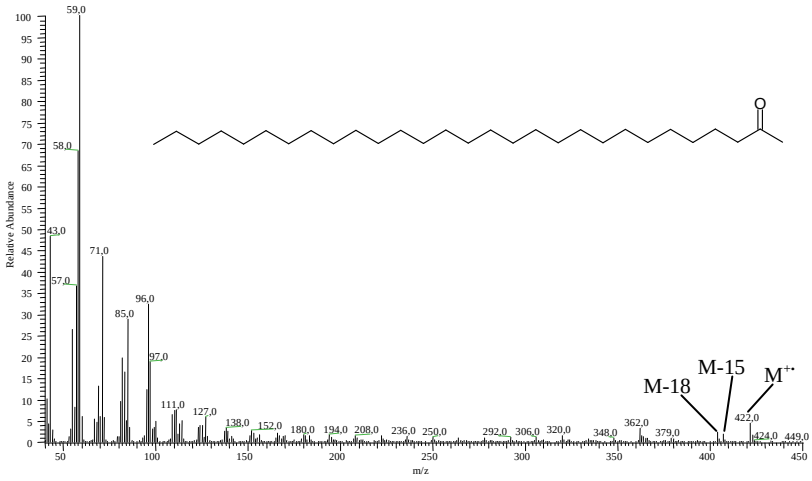
- L'ion m/z = 61, spécifique des acétates, provient d'un double réarrangement d'hydrogène :



- Les ions M-60 et M-88 sont issus de la perte d'une molécule d'acide acétique, puis d'une molécule d'éthylène :



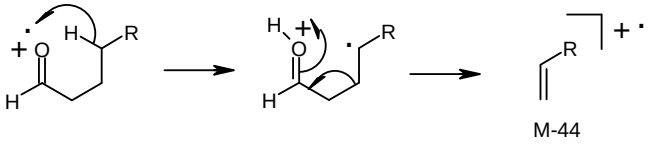
Les méthylcétones sont identifiés par les fragments m/z = 43 (coupure α) et m/z = 58, issu d'un réarrangement de McLafferty (McLafferty, 1980). Le spectre de masse de la cétone en C_{31} est présenté sur la figure suivante :



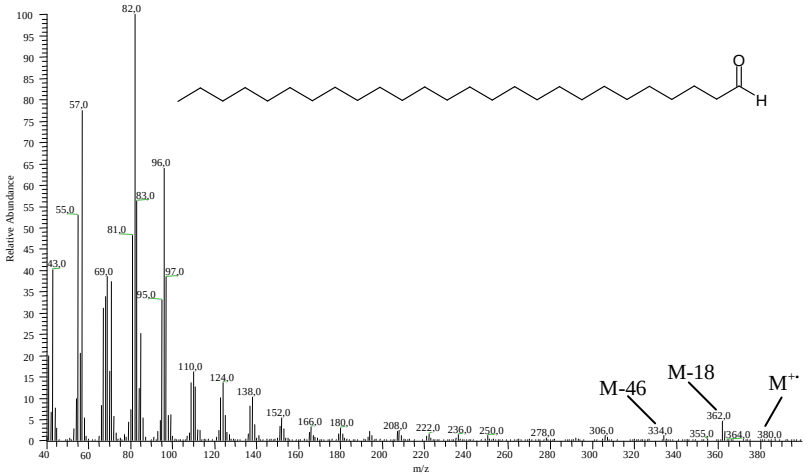
Spectre de masse de la nonacosanone

Les aldéhydes sont identifiés par les fragments m/z = 82 et m/z = 96, dont les mécanismes de formation n'ont pas été réellement élucidés. Les ions M-18 et M-46 (M-18-28) permettent de déterminer la masse des aldéhydes.

Le fragment M-44 est quelquefois détecté ; il est obtenu par le mécanisme suivant :

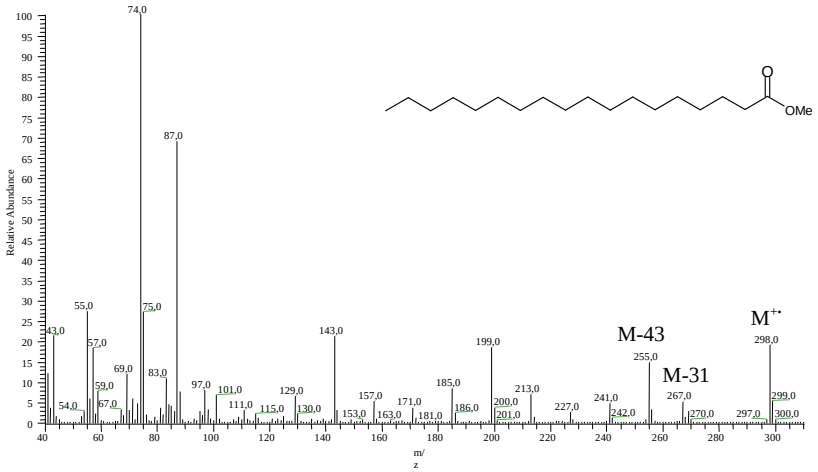


Le spectre de l'aldéhyde en C_{26} est présenté sur la figure suivante :



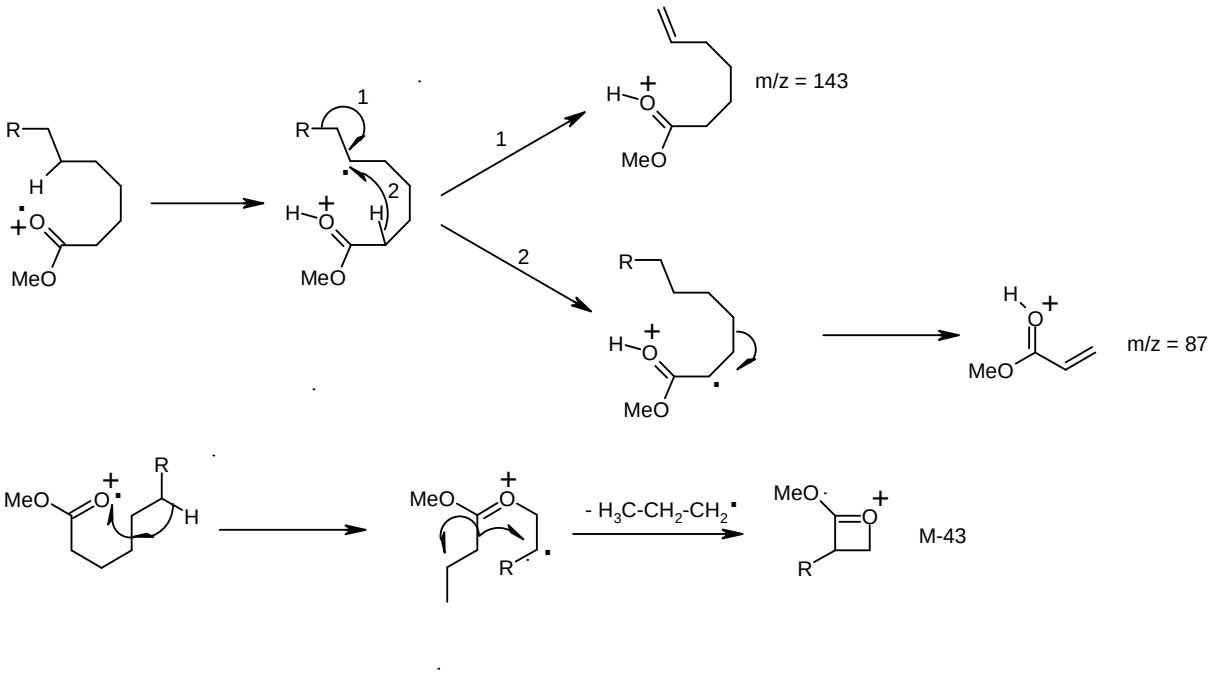
Spectre de masse de l'hexacosanal

<u>Les acides</u> sont identifiés sous formes d'esters méthyliques. Le spectre de masse de l'acide stéarique C_{18} est présenté sur la figure suivante :

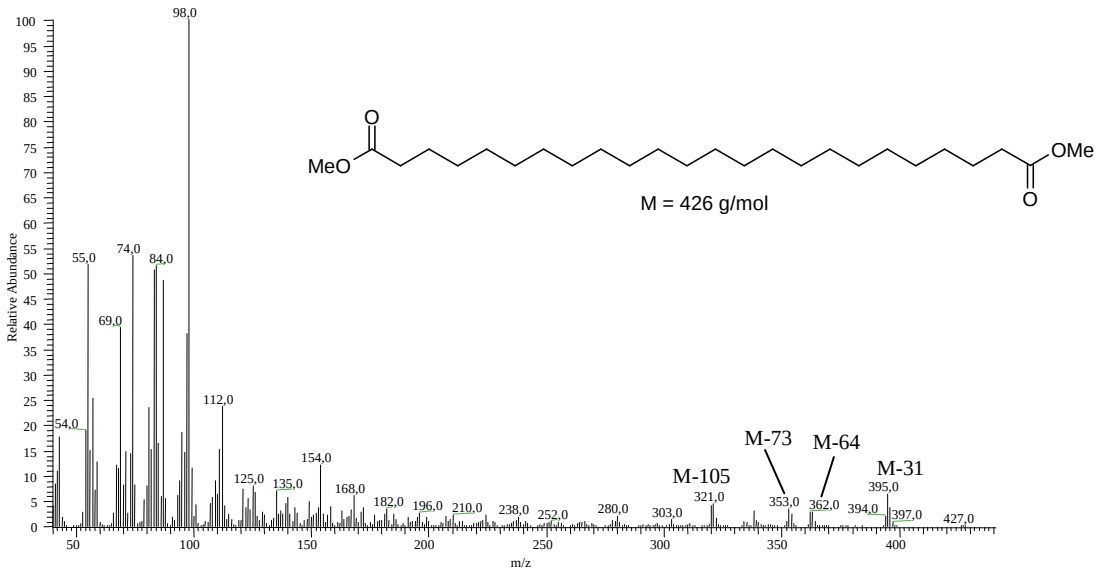


Spectre de masse de l'acide stéarique identifié sous forme d'ester méthylique

L'ion spécifique m/z = 74 est issu d'un réarrangement de McLafferty (pic base). La perte du radical $H_3CO•$ conduit à l'ion M-31. Les ions m/z = 87, 143 et M-43 sont formés par des mécanismes plus complexes (Budzickiewicz *et al.*, 1967) :



<u>Les α,ω-diacides</u> sont identifiés sous forme de α,ω-diesters méthyliques. Le spectre de masse du diacide en C_{24} est présenté sur la figure suivante :

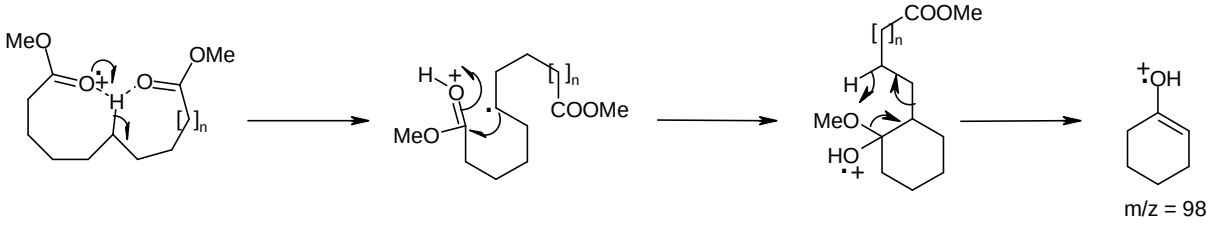


Spectre de masse de l'α,ω-diester méthylique en C_{24}

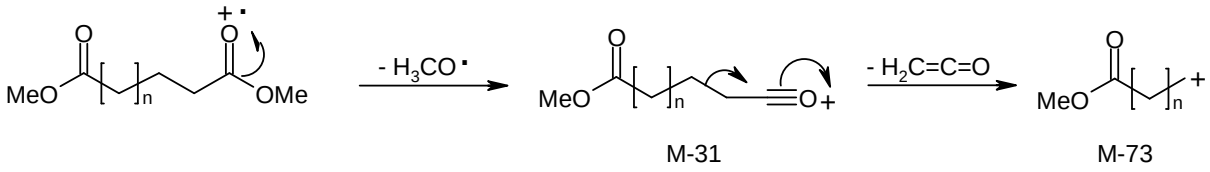
Les spectres de masse sont caractérisés par les ions m/z = 74, 87, 98, 112, M-31, M-64, M-73 et M-105 (le pic moléculaire n'est pas visible).

- Les ions m/z = 74 et 87 sont formés par les mêmes mécanismes que pour les monoesters méthyliques.

- L'ion m/z = 98, de type cyclohexénol (Ryhage et StenHagen, 1964) est issu d'un mécanisme complexe. Le mécanisme suivant a été proposé par Murphy (1993) :



- L'ion m/z = 112, formé par le même mécanisme, est de type cyclohepténol. La perte de deux molécules de méthanol à partir de l'ion moléculaire conduit à l'ion radical M-64. L'ion M-31 est obtenu par perte du radical H_3CO•, cet ion donnant ensuite le fragment M-73 par le mécanisme suivant :



- L'ion M-73 conduit ensuite au fragment M-105 par perte d'une molécule de méthanol.

Le but de cette étude était de caractériser à l'échelle moléculaire la maturité d'un compost de déchets verts et de biodéchets et son incorporation dans un sol.

Cinq nouveaux critères de maturité ont été déterminés par thermo-gravimétrie et thermochimiolyse. Cette technique permet d'observer l'augmentation de l'activité bactérienne (rapport acides ramifiés/linéaires et mono/diacides). De plus l'oxydation de composés triterpèniques dans les lipides est mise en évidence. L'évolution de la matière organique (MO) des substances humiques (SH) ne fait pas apparaître de lien direct avec les lipides libres.

L'apport de compost sur un sol instable augmente l'activité biologique améliorant ainsi sa stabilité structurale et limitant les risques d'érosion. Des marqueurs lipidiques du compost ont été suivis après épandage. L'incorporation de la MO du compost dans les SH est démontrée par l'augmentation du rapport acides ramifiés/linéaires et la présence d'ω-méthoxyesters.

Mots clés : compost de déchets verts et biodéchets, maturité, moléculaire, thermochimiolyse, lipides, substances humiques, incorporation, stabilité structurale.

The aim of this study was to characterize at the molecular scale the maturity of a green waste/biowaste compost and its incorporation on a soil.

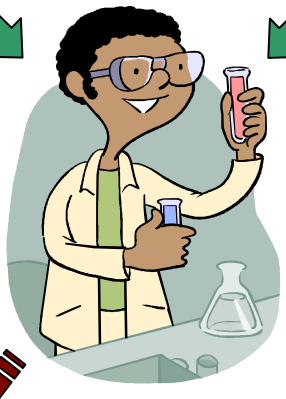
Five new criteria of maturity were determined using thermo-gravimetry and thermochimiolysis. This technique has shown an increase in microbial activity (branched/linear monoacids ratio and mono-/diacids ratio). Moreover the oxidation of terpenoic compounds was observed. The study of humic substances (HS) organic matter (OM) did not show a direct link with free lipids.

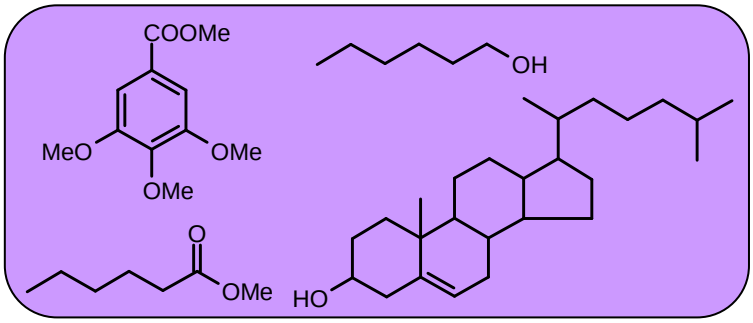
A silty soil amended with compost has its structural stability improved and a risk of erosion limited. The interaction of compost OM with SOM is shown when monitoring lipidic markers froml compost. The study of lipids shows an increase in microbial activity (oxidation of neutral and acid compounds and branched/linear fatty acids ratio). The increase of the branched/linear fatty acids ratio and the presence of ω-methoxyesters demonstrated the incorporation of the OM of compost in HS.

Key words: green waste/biowaste compost, maturity, molecular, thermochimiolysis, lipids, humic substances, incorporation, structural stability.

LE NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE

Mon destin de Géochimiste



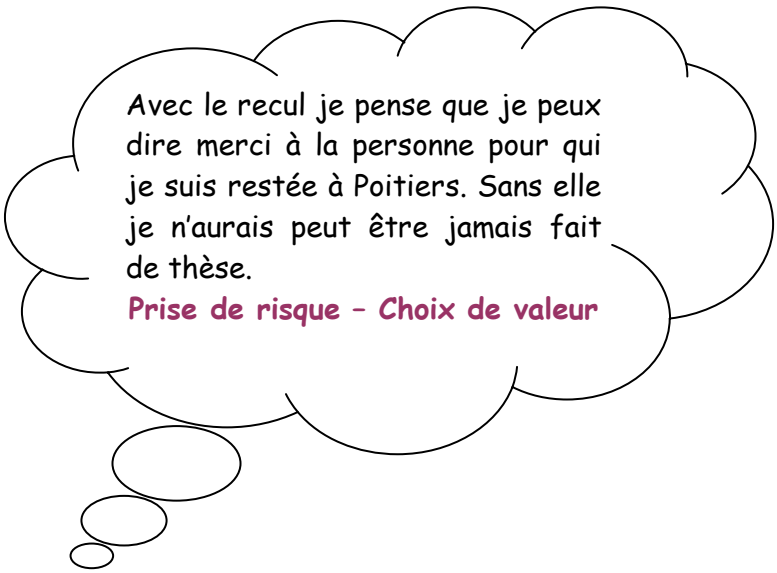


Bienfaits et méfaits de l'apport de compost sur les propriétés d'un sol

Le nouveau chapitre de thèse représente pour moi une occasion d'écrire noir sur blanc les raisons qui ont fait que j'ai signé en septembre 2003 un contrat de trois ans avec l'ADEME pour réaliser ma thèse en Géochimie organique. Certains pourront dire que mon destin de géochimiste était écrit depuis ma naissance : mon nom SOM étant l'abréviation anglaise de Soil Organic Matter (Matière Organique des Sols) !!!!!

I. Comment en arrive-t-on à faire une thèse en Géochimie Organique ?

Je suis arrivée à Poitiers en 1998 pour effectuer mon IUT de chimie. Au départ je pensais m'arrêter juste après, et puis je me suis dit que je me verrais bien professeur en lycée ou collège. Alors pour ça, il fallait réintégrer la fac en licence, donc après avoir effectué des demandes d'équivalence dans différentes universités (Pau, Bordeaux et Poitiers), j'ai intégré la licence de chimie de Poitiers pour des raisons personnelles. Puis j'ai préparé le CAPES de Sciences Physiques avec le CNED en parallèle de ma maîtrise de chimie. Au cours de ma maitrise, j'ai effectué mon stage dans un laboratoire de chimie analytique de l'université de Tarragone en Espagne. Au cours de ce stage, j'ai tout d'abord appris que je n'étais pas admissible aux oraux du CAPES puis on m'a proposé d'effectuer une thèse là-bas. Il a donc fallu que je contacte différents organismes en France et en Espagne pour essayer de trouver un financement.



Durant cette période de recherche de financement, je me suis inscrite au DEA de chimie appliquée option chimie fine de Poitiers. Lors du choix du sujet du stage de DEA, j'ai décidé de ne pas prendre de sujet prioritaire et d'en profiter pour aborder un domaine que je ne connaissais pas : la Géochimie organique. La Géochimie organique constitue pour moi une discipline relativement appliquée.

Étant une personne qui a besoin de cibler rapidement les objectifs et l'intérêt d'un travail, cette discipline correspondait donc à mon profil.
Curiosité – Défi – Challenge

Finalement, ma recherche de financement pour l'Espagne a été veine, et le Pr. A. Amblès m'a proposé de faire un dossier pour une thèse au sein de son équipe en co-financement ADEME-Région Poitou-Charentes. Il faut bien reconnaître que j'ai accepté pour deux raisons : la première c'est que la Géochimie organique est une discipline qui me plait, et la seconde est que le financement que l'on me proposait était un contrat sur 3 ans.

Durant les 5 années précédant ma thèse il a fallu "jongler" entre travail saisonnier et année universitaire pour pouvoir suivre financièrement ainsi ce contrat représente pour moi la récompense de cette période relativement difficile.
Honnêteté – Sincérité

Le dossier a donc été accepté auprès des différentes commissions au sein de l'ADEME et de la Région Poitou-Charentes et fin septembre 2003 j'ai signé mon CDD de trois ans avec l'ADEME. L'intitulé de ma thèse est :

Étude moléculaire des composés organiques de compost.
Formation, transformation dans les sols.
Action sur les propriétés des sols.

II. Où ai-je passé les trois dernières années de mon cursus universitaire ?

Ma thèse s'est déroulée au sein du laboratoire de "Synthèse et Réactivité des Substances Naturelles" sous la direction du Professeur André AMBLES. Trois thématiques de recherche sont abordées dans le laboratoire : "synthèse de biomolécules" (2 équipes), "réactions en milieu acide et superacide" (1 équipe) et "géochimie organique" (1 équipe). Les travaux de l'équipe de géochimie porte sur la caractérisation moléculaire de la matière organique des sédiments récents (sols, tourbes) et anciens (schistes bitumineux, roches). Le sujet de ma thèse, portant sur **l'étude la matière organique d'un compost**, a constitué pour l'équipe de géochimie organique **un nouvel axe dans l'étude de la matière organique**.

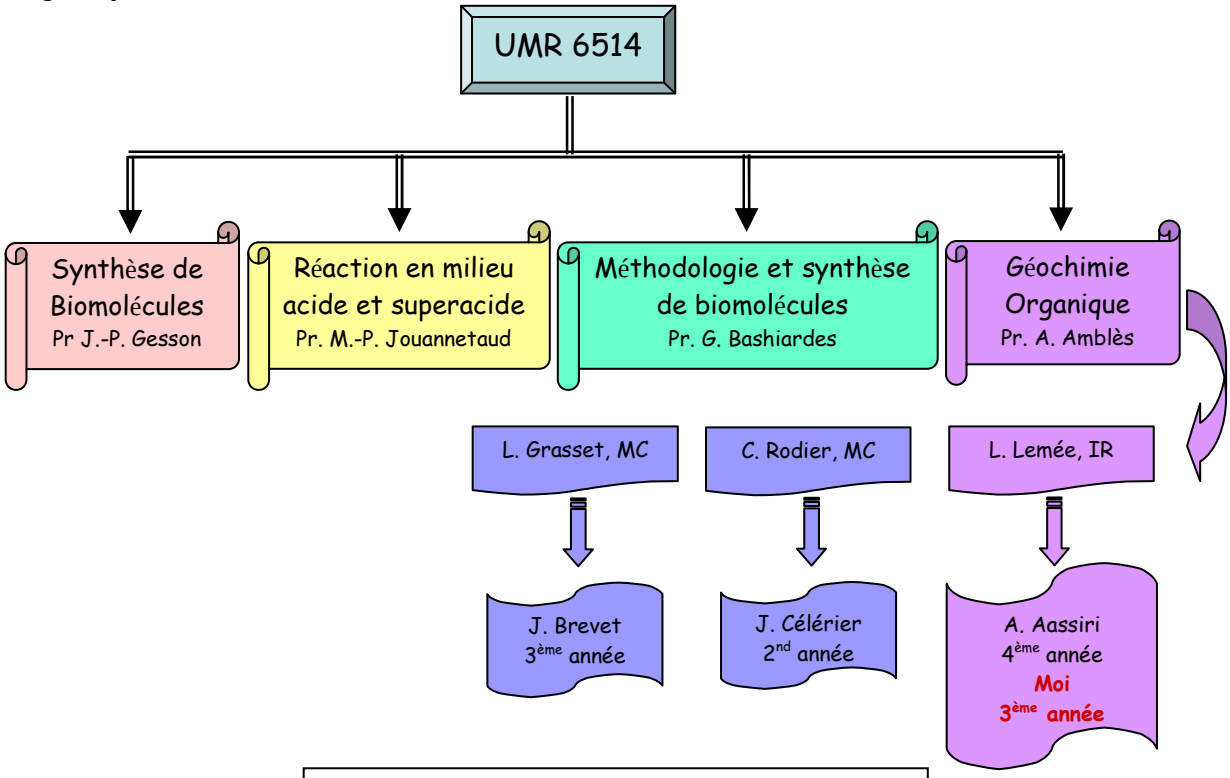


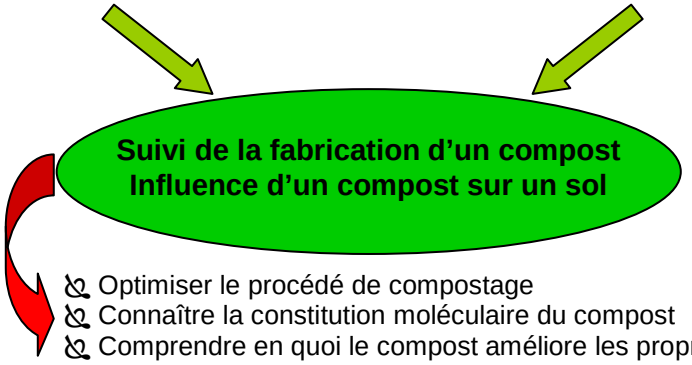
Figure 1. Organigramme du laboratoire

III. En quoi consistait ma thèse sur les composts ?

Ma thèse s'est déroulée en deux parties : dans un premier temps il s'agissait de caractériser les constituants moléculaires d'un compost de biodéchets et de déchets verts, puis dans un second temps j'ai étudié l'impact de l'apport de ce type de compost sur un sol instable.

- ADEME
- Plateforme de compostage
- Communauté de communes
- Population
- Communauté scientifique

- Durée de compostage
- Quantité de compost à apporter à un sol
- Périodicité des apports



- Optimiser le procédé de compostage
- Connaître la constitution moléculaire du compost
- Comprendre en quoi le compost améliore les propriétés du sol

Figure 2. Bête à cornes

Le compost utilisé dans le cadre de l'étude provient d'une plate forme de compostage cogéré par l'ADEME et la communauté de commune de la Villedieu du Clain. La communauté de commune a donc mis en place un tri sélectif rigoureux et quelque peu contraignant pour les usagers.

Travailler avec une entreprise locale permet un investissement et une implication total des scientifiques et de la population.
Importance du retour et de la reconnaissance

Lors de la première partie, j'ai effectué six prélèvements de compost répartis sur un an de manière à caractériser la matière organique d'un compost au cours de sa production. Cette caractérisation avait deux objectifs : optimiser le procédé de compostage, tenter de trouver des liens entre la constitution moléculaire du compost et l'évaluation de son degré de maturité.

La deuxième partie de ma thèse consistait à épandre du compost sur un sol instable. Cet apport devait dans un premier temps permettre d'améliorer les propriétés de ce sol, puis me permettre d'essayer d'identifier les mécanismes d'incorporation de la matière organique du compost dans le sol.

Le double objectif de ma thèse m'a permis d'acquérir la capacité de gérer un projet de grande envergure : suivi de la fabrication et de l'utilisation d'un compost.

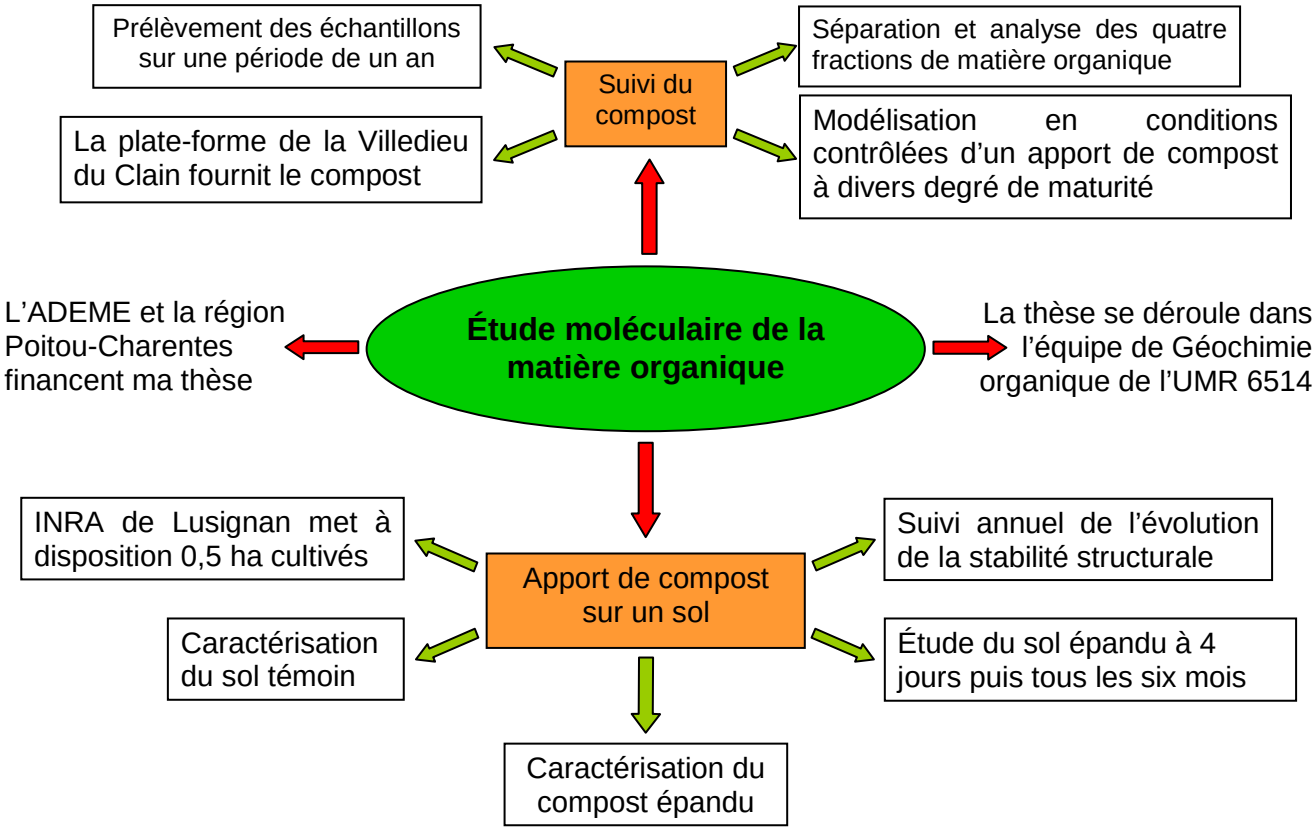


Figure 3 Cartographie de ma thèse

IV. Comment ai-je réussi à mener ma thèse à terme ?

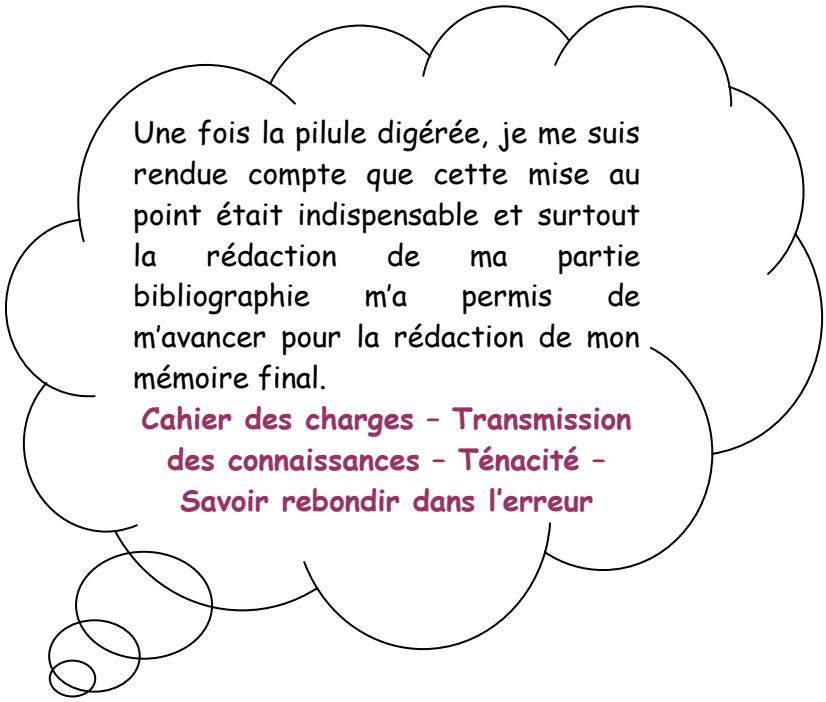
Dans le cadre de mon contrat avec l'ADEME, il était spécifié que trois mois après le début de ma thèse je devais effectuer un rapport précisant : les objectifs de la thèse, un planning du travail à réaliser et les premiers résultats obtenus. Puis tous les six mois, je devais effectuer des rapports d'avancement de ma recherche. Toujours dans le cadre de mon contrat, une fois par an se tenait un comité de pilotage réunissant des intervenants des différents domaines scientifiques se rattachant à mon sujet, l'ingénieur ADEME suivant ma thèse (Mr Antonio BISPO) et mes encadrants au sein du laboratoire (Mrs André AMBLES, Pr., et Laurent LEMEE, IR). Laurent se chargeait de convoquer les membres du comité, de fixer une date et de réserver une salle. Lors de ces

Ces comités ont permis de faire le point sur mon travail et de le réorienter si nécessaire. Le plus important a été de rendre accessible et compréhensible pour tous mes travaux.

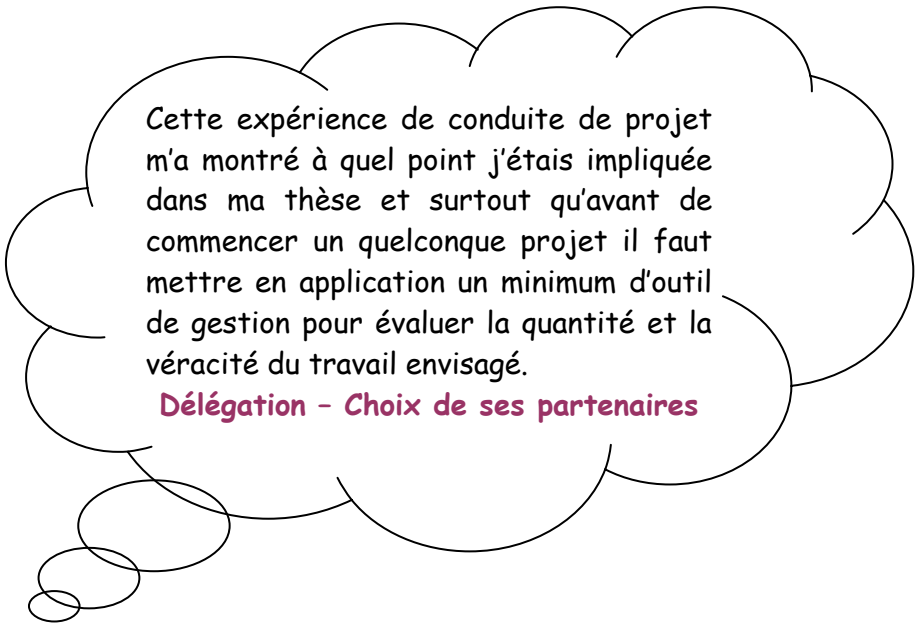
Organisation – Capacité d'adaptation

comités, il a fallu que j'adapte mes présentations aux personnes présentes (scientifiques ou non et chimistes ou non).

Au cours de mon premier comité de pilotage, qui s'est déroulé six mois après le début de ma thèse, on m'a demandé d'apporter plusieurs modifications à ma façon de travailler. Ainsi, j'ai du revoir le mode de prélèvement de mes échantillons, tester la reproductibilité des méthodes d'analyses que j'employais et effectuer un bilan bibliographique sur mon sujet. Dans un premier temps, je me suis sentie anéantie comme si le travail que j'avais fourni pendant six mois n'avait servi à rien !! Puis en discutant avec Laurent, j'ai réussi à repartir de l'avant.



La plate forme de compostage étant cogérée par l'ADEME, j'ai été en relation avec un ingénieur basé à l'antenne de l'ADEME à Poitiers. Ainsi après un an de thèse il nous a demandé d'établir clairement un planning d'avancement de mes travaux de thèse. Dans ce cadre, Laurent a suivi une formation à la conduite de projet et je me suis moi aussi inscrite dans le module proposé par l'école doctorale ICBG. La mise en place des plannings de GANTT (cf page suivante) m'a permis de me rendre compte de la quantité de travail que représentait ma thèse. Par chance, un étudiant (J. Célérier), qui devait débuter sa thèse sur l'épandage d'amendement organique sur le site du Deffend de l'Université de Poitiers, ne disposait pas d'échantillons, il a ainsi effectué pour moi les premières analyses sur la deuxième partie de mon sujet.



Planning de GANNT

	2003			**2004**								
	Oct	Nov	Dec	Jan	Fev	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sept
L 03 (7-8m	**01/10**											
L 03 (9-11m)	**01/10**											
Répétabilité												
LB-17							**08/04**					
B5-13								**05/05**				
B5-35								**22/05**				
B5-61									**22/06**			
B5-82										**13/07**		
Sol ORE												**27/09**
Rédaction rapport			Plan travail							Avancement 1		
Comité de pilotage						**26/03**						
Congrès				**20-21/01**								

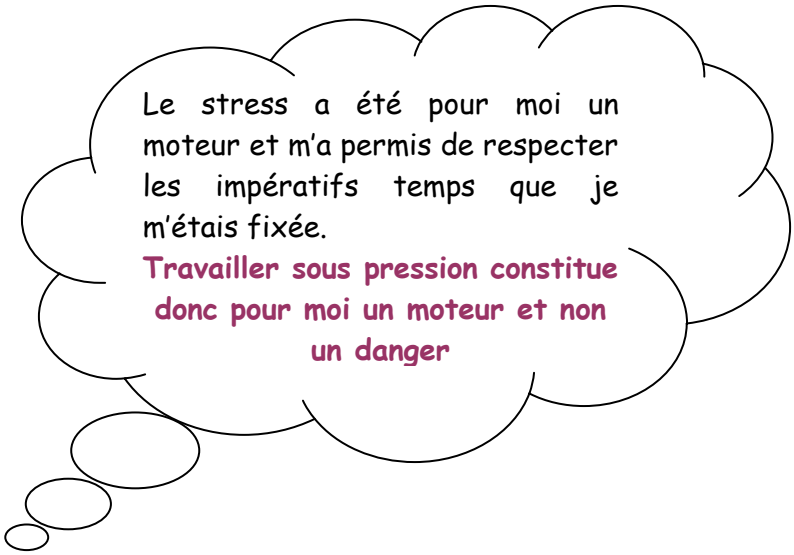
	2004			**2005**								
	Oct	Nov	Dec	Jan	Fev	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sept
LB-17												
B5-13												
B5-35												
B5-61												
B5-82												
L5-04-195	**03/10**											
Stage									**ISB**			
Sol ORE												
Incubations	**25/10**											
L3-04		**15/11** J. Célérier										
Lusignan		**08/11** J. Célérier										
								30/05				
Rédaction rapport			Avancement 2						Avancement 3			
Comité de pilotage						**29/03**						
Congrès	**13-15/10**						**11-12/04**		**Doctoriales**			

	2005			**2006**									
	Oct	Nov	Dec	Jan	Fev	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Août	Sept	Oct
Lusignan													
		02/11											
							11/04						
Rédaction rapport			Avancement 4					**Mémoire**					**Soutenance 30/10**
Comité de pilotage								**15/05**					
Congrès				**22-25/01**									**01-05/10**

Les six derniers mois de ma thèse ont essentiellement été consacrés à la rédaction du mémoire, d'articles et à la préparation de la soutenance. Ainsi à mesure que le temps avançait, les inquiétudes face à la fin de la thèse grandissaient. Il a donc fallu gérer simultanément le stress lié aux dernières manips, à la rédaction du mémoire et à l'avenir. Parallèlement à la rédaction, j'ai donc entamé mes investigations liées à la recherche d'un emploi et/ou d'un post-doc.

Le stress est omniprésent au cours de la thèse mais on en prend réellement conscience lors des derniers mois lorsque l'on voit la fin des trois années approchée.

Cette période m'a appris à canaliser ce stress et le mettre au maximum à contribution : ainsi mon mémoire était fini plus de deux avant la soutenance et la présentation plus d'un mois avant.



V. Où ai-je effectué des heures d'enseignement ?

Durant chaque année de ma thèse, j'ai eu l'opportunité de pouvoir effectuer des heures de vacations pour enseigner des travaux pratiques de chimie à des première et seconde année d'IUT :

- 64 heures en 1ère année de l'IUT Hygiène, Sécurité et Environnement de Niort, il s'agissait d'encadrer SEULE des groupes de 14 étudiants maximum, de corriger et noter les comptes-rendus puis en fin d'année j'ai participé aux délibérations pour le passage en 2nde année.

- 40 heures en 1ère année de l'IUT de Chimie de Poitiers, il s'agissait d'encadrer accompagnée d'un enseignant des groupes de 26 étudiants et de corriger sans noter les comptes-rendus.
- 36 heures en 2ème année de l'IUT de Mesures Physiques de Châtellerault, il s'agissait d'encadrer seule des groupes d'une douzaine d'étudiants.

Cette expérience a été doublement enrichissante et formatrice pour moi :

- Il a fallu que j'adapte pour les étudiants le niveau de chimie demandé selon la section.
- Mon expérience niortaise m'a permis de m'investir complètement et surtout de me rendre compte du travail de maître de conférence (préparation, correction, notes et délibération)

Conseiller – Évaluer – capacité de passer du groupe à l'individu

VI. Comment ai-je communiqué mes résultats ?

Au cours de ma thèse j'ai eu la possibilité de communiquer mes résultats au travers des rapports semestriels que je devais rédiger pour l'ADEME et des trois comités de pilotage. A la fin de ma seconde année de thèse j'ai participé aux Doctoriales Poitou-Charentes ce qui m'a permis de réaliser un poster de vulgarisation. En effet, il fallait faire une affiche présentant notre sujet de thèse de manière à ce qu'il soit compréhensible par tous les doctoriants.

Dans le cadre d'un colloque national j'ai eu l'occasion de présenter une partie de mes travaux à des

La réalisation de 2 posters scientifiques et d'un poster de vulgarisation ont été l'occasion d'appréhender les différentes facettes de la thèse : s'adapter à un "public" différent.

Logique de communication – Vulgarisation des sciences

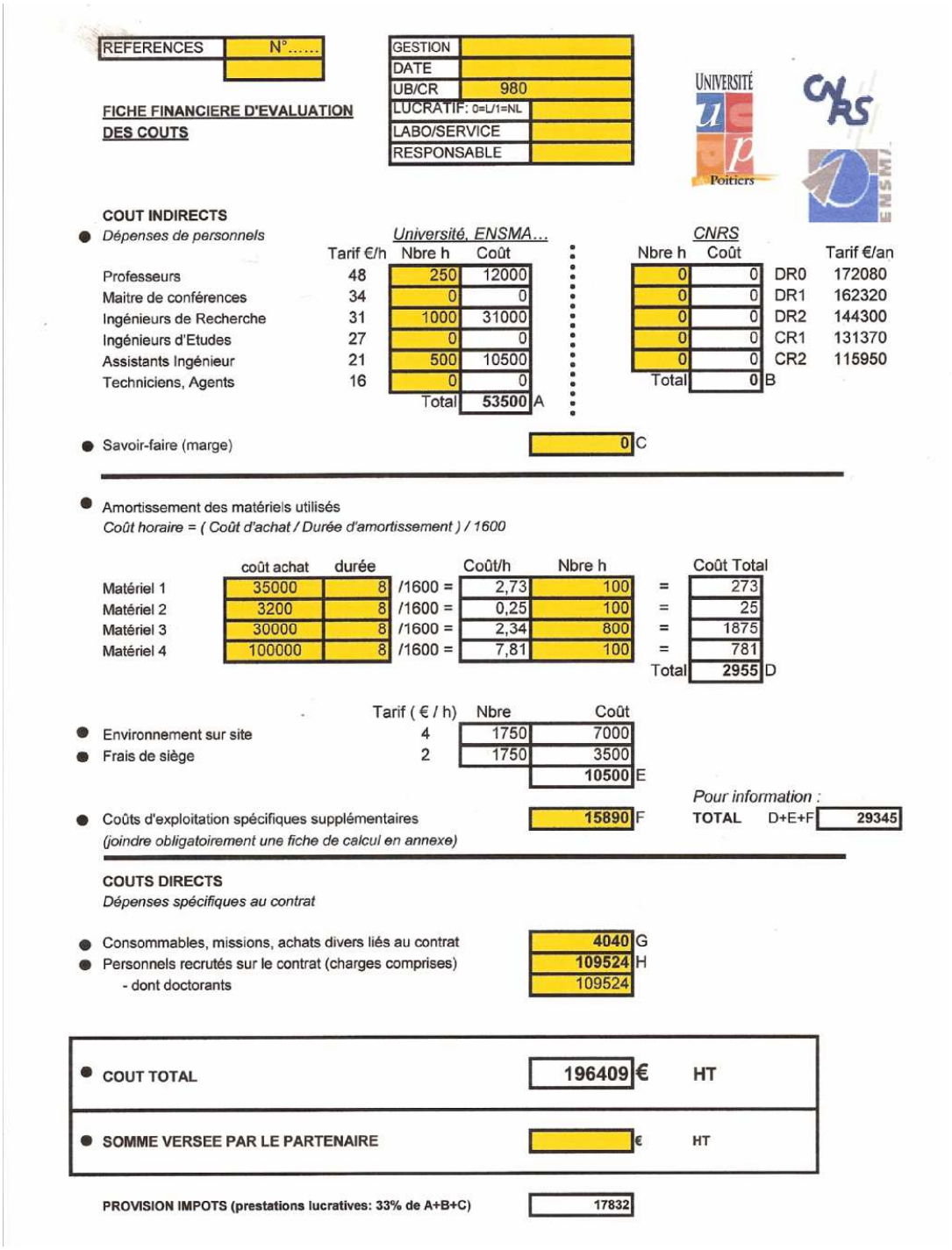
scientifiques travaillant dans le même domaine que moi. Puis dans le cadre d'un congrès international, j'ai présenté en anglais mes travaux à des scientifiques qui n'étaient pas forcément chimistes organiciens.

L'accueil de jeunes stagiaires (3ème et 2nd) a aussi été un moyen de communiquer mes résultats. En effet, il a fallu trouver les mots justes pour décrire mon travail et surtout savoir capter leur attention ce qui n'est pas simple. Pourtant je suis heureuse d'avoir aidé un garçon à trouver sa voie.

VII. Quels ont été les moyens financiers mis à ma disposition ?

La feuille de calcul reprend un coût approximatif de ma thèse. Ainsi les cinq matériels référencés sont des appareils dont je disposais en routine au laboratoire qui ont été achetés pour certains dans le cadre de ma thèse. Les coûts d'exploitations reprennent les frais des analyses que j'ai effectuées avec des appareils appartenant à l'UMR 6503 et des analyses que j'ai faites faire par un laboratoire extérieur à l'université. Ces coûts tiennent aussi compte des frais engendrés par la mise en place de l'essai au champ.

Les coûts directs reprennent les frais engendrés par les déplacements pour effectuer le prélèvement des échantillons, les différents congrès auxquels j'ai assisté, mon stage de formation et les frais pour les trois comités de pilotage. Le montant pour les personnels recrutés prend en compte mon salaire, qui est à la charge de l'ADEME et de la région Poitou-Charentes, et le salaire de J. Célérier pour les neuf mois qu'il a consacré à m'aider, son salaire est à la charge du ministère de la recherche.



REFERENCES	N°.....

GESTION	
DATE	
UB/CR	980
LUCRATIF: 0=L/1=NL	
LABO/SERVICE	
RESPONSABLE	

FICHE FINANCIERE D'EVALUATION DES COUTS

COUT INDIRECTS

● *Dépenses de personnels*

	Tarif €/h	Université, ENSMA… Nbre h	Coût	CNRS Nbre h	Coût		Tarif €/an
Professeurs	48	250	12000	0	0	DR0	172080
Maitre de conférences	34	0	0	0	0	DR1	162320
Ingénieurs de Recherche	31	1000	31000	0	0	DR2	144300
Ingénieurs d'Etudes	27	0	0	0	0	CR1	131370
Assistants Ingénieur	21	500	10500	0	0	CR2	115950
Techniciens, Agents	16	0	0	Total	0	B	
		Total	53500 A				

● Savoir-faire (marge) — 0 C

● Amortissement des matériels utilisés

Coût horaire = (Coût d'achat / Durée d'amortissement) / 1600

	coût achat	durée		Coût/h	Nbre h		Coût Total
Matériel 1	35000	8	/1600 =	2,73	100	=	273
Matériel 2	3200	8	/1600 =	0,25	100	=	25
Matériel 3	30000	8	/1600 =	2,34	800	=	1875
Matériel 4	100000	8	/1600 =	7,81	100	=	781
						Total	2955 D

	Tarif (€ / h)	Nbre	Coût
● Environnement sur site	4	1750	7000
● Frais de siège	2	1750	3500
			10500 E

● Coûts d'exploitation spécifiques supplémentaires — 15890 F
(joindre obligatoirement une fiche de calcul en annexe)

Pour information : **TOTAL** D+E+F 29345

COUTS DIRECTS

Dépenses spécifiques au contrat

● Consommables, missions, achats divers liés au contrat — 4040 G
● Personnels recrutés sur le contrat (charges comprises) — 109524 H
- dont doctorants — 109524

● **COUT TOTAL** — 196409 € HT

● **SOMME VERSEE PAR LE PARTENAIRE** — € HT

PROVISION IMPOTS (prestations lucratives: 33% de A+B+C) — 17832

VIII. Que faire après ma thèse ?

Cette question représente l'aboutissement de non seulement trois ans de thèse mais surtout de la fin du parcours universitaire…… Cette question a été omniprésente durant les six derniers mois de ma thèse. Ces six derniers mois qui sont consacrés à la rédaction d'articles et surtout du mémoire. D'abord ce qui me semble être une évidence : je ne veux

pas travailler dans le recherche publique en tant que maître de conférence. Intégrer le CNRS ne m'attire pas. Je suis d'un tempérament assez autoritaire et maniaque et je dois bien avouer que certains laisser-aller m'insupportent, le manque de rigueur ne me convient pas. Le style de management qui règne dans la recherche publique ne me correspond pas : à mes yeux il manque la logique du challenge. Si les objectifs sont atteints tant mieux sinon tant pis : cette mentalité ne me correspond pas. Si je n'avais pas réussi à mener à terme mes travaux (ou du moins à un stade suffisant avancé) j'aurais été très déçue de moi, même si une thèse n'est jamais complètement terminée. Au final, je pense que la recherche appliquée me convient mieux que la recherche fondamentale. C'est pourquoi, cette expérience me donne envie de m'orienter vers le monde du privé.

LE PRIVE !! Que sais-je justement du privé ? Mes emplois saisonniers et mon stage d'IUT ont tendances à me laisser penser qu'il y a plus de rigueur : peut être parce que si cela ne tourne pas comme il faut les sanctions sont inévitables : perte de client d'une part ou d'accréditation d'autre part. Donc je pense vraiment m'orienter vers le privé ou alors le monde associatif de part ma spécialité dans l'environnement.

Se pose alors le problème de quoi faire juste après la thèse ? Bien qu'un post doc serve généralement à réintégrer la recherche universitaire, mon désir de vivre une expérience à l'étranger est très forte. Donc dans un premier temps j'ai songé à un poste à l'étranger : le Canada plus précisément.

Un mois avant la date prévue de ma soutenance j'ai assisté à un congrès international en Suisse. Ce congrès a complètement changé ma vision de "Que faire après la thèse ?". En effet, durant ce congrès je me suis rendue compte du décalage qui peut exister au sein de la communauté scientifique. Au cours de cette semaine de conférences, je me suis sentie en complet décalage avec ces scientifiques dont l'axe de recherche était pourtant le même que le mien : l'étude des sols. Je me suis sentie comme une extraterrestre avec mon étude à l'échelle moléculaire des sols dans ce congrès qui s'intéressait à des aspects généraux sur l'étude et la protection des sols.

Ce décalage m'a complètement déstabilisé tout en m'ouvrant les yeux sur ce que je désirais faire de ma vie… Cela m'a permis de me rendre compte que poursuivre ma carrière dans l'étude plus ou moins poussée des sols et de tout ce qui s'y rattache serait un leurre. En effet, quel intérêt de faire des recherches poussées dans un domaine si personne ou peu de gens peuvent les comprendre ?

Pour ces raisons, je pense m'orienter vers la recherche directe d'un emploi stable. J'ai ainsi postulé à différentes offres d'emploi dans le domaine de la gestion des déchets (responsable de plate-forme de traitement, mise en place d'un projet de compostage

individuel au sein d'une communauté d'agglomération, …) et dans des laboratoires d'analyse chimique.

BILAN DE MA THESE

Le moment du bilan tant redouté est arrivé !!!!

Ca y est : la thèse est terminée, une page est tournée. Cette page a été difficile à tourner bien qu'en fait elle était écrite depuis le début. Difficile parce qu'il a fallu expliquer pourquoi je ne songeais plus à faire un post doc mais rentrer directement dans la vie active.

Au début de la thèse, je pensais qu'il serait difficile de ne plus travailler à la paillasse. Au final, je suis convaincue que travailler à la paillasse n'est pas primordial pour moi et surtout que cela ne me manquera pas. Á l'opposé, m'investir auprès de la population représente un enjeu beaucoup plus grand et important à mes yeux. Je suis quelqu'un de terrain et qui a besoin de défis sans cesse renouvelés.

Les formations (management, conduite de projet, développement personnel) que j'ai suivi au cours de ma thèse m'ont permis de maîtriser des outils indispensables pour gérer un projet et une équipe.

Les heures d'enseignement effectuées au cours de ma thèse ont permis de compléter ma formation sur les notions d'encadrement et de management.

Toutes ces expériences me rassurent quant à mes capacités à gérer un projet et encadrer du personnel.

Toutefois il faut bien reconnaître que le Nouveau Chapitre de la Thèse aura été le moyen ultime de mettre à jour tous ces points. La rédaction du NCT a permis de formuler ce que je suis, ce que ma thèse m'a permis de devenir. Le NCT représente ma transformation et mon avenir…