



# Valorization of anaerobic digestates in agriculture : Effects on Carbon and Nitrogen biogeochemical cycles

Amira Askri

## ► To cite this version:

Amira Askri. Valorization of anaerobic digestates in agriculture: Effects on Carbon and Nitrogen biogeochemical cycles. Agricultural sciences. AgroParisTech, 2015. English. NNT : 2015AGPT0023 . tel-03117470

**HAL Id: tel-03117470**

**<https://pastel.hal.science/tel-03117470>**

Submitted on 21 Jan 2021

**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.



## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries  
du Vivant et de l'Environnement**

**(AgroParisTech)**

**Spécialité : Sciences de l'environnement**

*Présentée et soutenue publiquement par*

**Amira ASKRI**

Le 09 Avril 2015

## VALORISATION DES DIGESTATS DE METHANISATION EN AGRICULTURE :

## EFFETS SUR LES CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DU CARBONE ET DE L'AZOTE

Directeur de thèse : **Sabine HOUOT**

Co-encadrement de la thèse : **Patricia LAVILLE**

### Jury

**Mme Claire CHENU**, Professeur, AgroParisTech, UMR ECOSYS, Grignon

**M. Jean-Marie PAILLAT**, Directeur de recherche, CIRAD, UPR Recyclage et Risques, Montpellier

**M. Rémy BAYARD**, Maître de conférences, LGCI-DEEP, INSA-Lyon

**M. Bernard NICOLARDOT**, Professeur, AgroSup UMR Agroécologie, Dijon

**Mme Sabine HOUOT**, Directeur de recherche, INRA UMR ECOSYS, Grignon

**Mme Patricia LAVILLE**, Ingénieur de recherche, INRA, UMR ECOSYS, Grignon

Président de jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Co-encadrant thèse



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du pôle « Sol » de l'Unité Mixte de Recherche « Ecologie fonctionnelle et écotoxicologie des agroécosystèmes » (ECOSYS) du centre INRA de Versailles-Grignon. Elle s'intègre dans le cadre du projet DIVA et a été financée par l'ANR BioEnergies à laquelle j'adresse mes remerciements pour le financement de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Sabine HOUOT (Directeur de recherche, INRA-ECOSYS) pour son encadrement et sa veille au bon déroulement du travail ainsi que pour sa disponibilité et le temps qu'elle a consacré à la finalisation du travail. Je la remercie également pour son soutien, sa gentillesse et son encouragement.

Je remercie Patricia LAVILLE (Ingénieur de recherche, INRA-ECOSYS) pour son aide dans les expérimentations, sa disponibilité et ses remarques pertinentes.

Je remercie Patricia GARNIER (Chargé de recherche, INRA-ECOSYS) pour son aide dans la partie modélisation de la thèse.

Je remercie Marie-France DIGNAC (Chargé de recherche, INRA-ECOSYS) pour son aide dans la compréhension et l'interprétation des pyrogrammes des pyrolyses.

Merci à Heike KNICKER (Chercheur, IRNAS, Espagne) pour avoir accepté de m'accueillir au sein de son unité de recherche pour effectuer la caractérisation biochimique par pyrolyses GC-MS des digestats. Merci également à José Antonio GONZALEZ PEREZ et à José Maria DE LA ROSA ARRANZ (Chercheurs, IRNAS) pour leur disponibilité et aide dans la prise en main du logiciel de traitement de données.

Je tiens aussi à remercier les membres du comité de thèse qui ont suivi ce travail depuis son début : Patricia GARNIER, Marie-France DIGNAC, Anne TREMIER (IRSTEA, Rennes), Safya MENASSERI (Agrocampus ouest), Dominique PATUREAU (INRA, LBE, Narbonne).

Merci aux différents partenaires du projet DIVA pour les échanges enrichissants lors des réunions techniques et comités de suivi. Merci aussi aux personnes qui ont collaboré dans ce travail, notamment Anne TREMIER pour les multiples échantillonnages de digestats et pour les informations fournies. Merci aussi à Fabrice BELINE et Fabrice GUIZIOU pour les données fournies pour la préparation de présentations pour les colloques. Merci à tous les autres qui ont participé de près ou de loin à ce travail : Patrick DABERT, Patricia ARLABOSSE, Claire DECHAUX...

Cette thèse a été évaluée par Jean-Marie PAILLAT (Directeur de recherche, CIRAD) et Rémy BAYARD (Maître de conférences, INSA Lyon) en qualité de rapporteurs et par Claire CHENU (Professeur, AgroParisTech) et Bernard NICOLARDOT (Professeur, AgroSupDijon) en qualité d'examinateurs. Je les remercie tous pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse et d'évaluer ce travail.

Je remercie tout le personnel ECOSYS-INRA pour la bonne ambiance de travail assurée. Je remercie particulièrement ceux avec qui j'ai plus travaillé et interagi : un grand merci à Jean-Noël RAMPON pour son aide dans l'installation de l'essai au champ et son suivi depuis son début jusqu'à sa fin. Je le remercie aussi pour sa disponibilité pour la résolution des

problèmes de dysfonctionnement des appareils analytiques et pour sa gentillesse. Merci à Yolaine DELAUNAY et Florence LAFOUGE pour leur aide dans les analyses CHN. Merci à Véronique ETIEVANT et Muriel COLIN pour les formations portant sur l'utilisation des analyseurs. Merci à Brigitte DURAND, à Vincent MERCIER et à Michel LAURANSOT pour leur aide dans le lancement de l'essai au champ.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de bureau Florian CHABAUTY, Quentin AEMIG et Laure VOGEL pour le calme et le bon environnement de travail. Merci à Fiona OBRIOT pour sa gentillesse. Merci à tous les thésards et stagiaires ECOSYS pour la bonne ambiance : merci à Ophélie, Sabrina, Paul-Emile, Anaïs, Aurore, Karen. Un merci aussi à mes amis et collègues Sherin, Maria, Marina, Marta, Nicasio et Otavio pour leur accueil et leur aide durant mon stage effectué dans leur laboratoire à l'IRNAS.

Bien sûr, je n'oublie pas de remercier ma chère famille : merci à ma chère maman pour son soutien et son encouragement, sans l'aide de ma maman je n'aurais pas pu avoir l'occasion de faire cette thèse, mille et un mercis maman. Merci à mes frères Tarek et Ramy et à ma sœur Hela pour leur soutien et encouragement. Merci à mon âme sœur Abdul Rahman pour son soutien, sa patience et sa compréhension. Merci aussi à ma petite nièce Farah pour sa gentillesse et ses petits cadeaux d'au revoir à la fin de chaque vacance passée en famille.

Je remercie finalement sans citer des noms tous mes amis et proches pour leur encouragement.

## Résumé

La digestion anaérobie est un mode de traitement biologique des déchets organiques qui se développe fortement en France. En plus de produire de l'énergie, le digestat issu du procédé a des caractéristiques qui devraient lui conférer un potentiel agronomique intéressant. L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet d'apport au sol de digestats de méthanisation sur les cycles biogéochimiques du C et du N, en particulier leur potentiel de stockage de C dans les sols et la disponibilité potentielle du N pour les plantes, ainsi que sur les émissions de  $N_2O$  associées à leur apport. L'accent a été mis sur la variation de ces effets avec le type de déchets entrants en digestion et les post-traitements subis après la digestion. Ces travaux ont reposé sur des expérimentations en laboratoire, un essai de courte durée au champ et la modélisation.

Cinq types de digestat ont été utilisés, trois d'origine agricole et deux issus du traitement de déchets urbains issus ou non de collecte sélective. Quatre digestats bruts sont issus de méthanisation par voie humide et subissent une séparation de phase produisant deux digestats : liquide et solide. Le dernier digestat est issu de méthanisation par voie sèche. Les deux digestats solides d'origine urbaine subissent ensuite un compostage. Par ailleurs le séchage et l'osmose inverse ont été testés sur 2 des filières agricoles.

Les digestats d'origine agricole ont les pouvoirs fertilisant et amendant les plus importants. Le post-traitement par séparation de phase permet de distinguer un produit solide destiné à entretenir les stocks de C du sol qui peut être amélioré encore par le compostage et un produit liquide qui a un pouvoir fertilisant plus important. Les digestats bruts, solides et liquides sont tous caractérisés par une fraction résiduelle de C facilement biodégradable variant de 23 à 91% de leur carbone, associée au C de la fraction extractible à l'eau chaude des digestats. La stabilité du C des digestats augmente dans l'ordre liquide < brut < solide. En prenant en compte la teneur en matière sèche des digestats, seuls les digestats bruts à teneur en MS > 18%, solides et compostés ont un caractère amendant intéressant. Les digestats de méthanisation ont un fort pouvoir fertilisant azoté, essentiellement lié à la fraction de N ammoniacal présente initialement dans les digestats. Les C/N organiques relativement élevés génèrent des tendances à l'organisation du N associées à la dégradation de la MO résiduelle des digestats.

Un jeu de paramètres homogènes a pu être déterminé pour simuler avec le modèle CANTIS les cinétiques de minéralisation de C et de N après apport des digestats. Ce jeu de paramètres homogènes permet au modèle CANTIS de valider les relations entre le maintien du stock de C, la valeur fertilisante des digestats et leurs propriétés biochimiques.

Les digestats bruts sont ceux pour lesquels les émissions de  $N_2O$  après apport sont les plus fortes. Les post-traitements par séparation de phase et compostage diminuent ces émissions, les post-traitements par séchage ou osmose inverse les accentuent montrant la difficulté à associer intérêt agronomique maximal et absence d'impacts environnementaux.

Au champ, une forte perte d'azote minéral est constatée après apport des digestats, sans doute liée à la volatilisation de l'azote ammoniacal. Les digestats non compostés présentent des coefficients équivalent engrais compris entre 0.37 et 0.52 sans qu'on ait pu mettre en évidence d'effet de l'origine des déchets traités et de la séparation de phase. En revanche le compostage diminue de plus de 80% l'équivalence à l'engrais azoté.

## Abstract

Anaerobic digestion is a biological treatment of organic wastes which is strongly developing in France. In addition to producing energy, anaerobic digestion produces a digestate that has interesting agronomic potential. The objective of this work was thus to study the effect of applying digestates to a soil on the biogeochemical cycles of C and N, particularly the C storage potential in soil and the availability of N for plants, as well as the N<sub>2</sub>O emissions. The variation of these effects with the type of digested inputs and with the post-treatments after digestion was also studied. These studies were based on laboratory experiments, a short-term field experiment and modeling.

Five types of digestates were used: three of agricultural origin and two from urban wastes coming from separate collection or not. Four raw digestates were produced by wet anaerobic digestion and underwent phase separation producing thus two digestates: liquid and solid. The other digestate was produced by dry anaerobic digestion. The solid digestates from urban origin underwent composting also while the two digestates of agricultural origin underwent reverse osmosis and drying.

The digestates produced from agricultural wastes have the higher fertilizer and amending potentials. The phase separation produced a solid product which can mostly be used to maintain soil C stocks and which can be further improved by composting and a liquid product that has a greater fertilizing potential. All digestates raw, solid and liquid are characterized by a residual fraction of readily biodegradable C ranging from 23 to 91% of their organic C and related to the C content of the hot water extractable fraction. The biological stability of the digestates increases in this order: liquid < raw < solid. Taking into account the dry matter (DM) content of the digestates, only the raw ones with DM > 18%, the solid and the composted digestates have an interesting amending potential. The anaerobic digestates have also a high nitrogen fertilizer value, mainly related to the fraction of ammonia N initially present in the digestate; nevertheless, the high organic C/N ratios generate relatively high nitrogen organization associated with the degradation of digestate organic matter.

A unique set of parameters was determined from the previous experimentations to simulate the C and N mineralization kinetics, after applying digestates to the soil, using the CANTIS model. This set of parameters was used to evaluate the relationship between the soil C stock and the fertilizer value of digestate and their biochemical properties.

N<sub>2</sub>O emissions are higher from the raw digestates; but post-treatment by phase separation and composting reduce these emissions, while reverse osmosis and drying increase them showing thus the difficulty in associating agronomic interest and lack of environmental impacts at the same time.

In the field, a high loss of mineral nitrogen is found after application of digestate, probably because of the volatilization of ammonia nitrogen. The non-composted digestates have fertilizer equivalence between 0.37 and 0.52; the origin of the digestate and phase separation didn't have effect on this parameter. On the other side, composting decreases by more than 80% the equivalence to nitrogen fertilizer.

# Table des matières

|                                                                                                                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Introduction générale .....</b>                                                                                                                                                          | <b>1</b>   |
| <b>Chapitre 1. Synthèse bibliographique .....</b>                                                                                                                                           | <b>5</b>   |
| 1. Les déchets organiques : Gestion et valorisation .....                                                                                                                                   | 5          |
| 2. La méthanisation, de l'énergie renouvelable à l'agriculture .....                                                                                                                        | 6          |
| 3. Le digestat de méthanisation .....                                                                                                                                                       | 19         |
| 4. Valorisation des digestats de méthanisation, conséquences agronomiques et<br>environnementales.....                                                                                      | 28         |
| 5. Conclusion et objectifs .....                                                                                                                                                            | 44         |
| 6. Références .....                                                                                                                                                                         | 49         |
| <b>Préface : Digestats utilisés .....</b>                                                                                                                                                   | <b>59</b>  |
| <b>Partie 1. Valeur agronomique des digestats de méthanisation .....</b>                                                                                                                    | <b>62</b>  |
| <b>Chapitre 2. Impact de l'origine et du post traitement des digestats de méthanisation sur la<br/>stabilité de leur MO : Conséquences sur leur utilisation en tant qu'amendement .....</b> | <b>62</b>  |
| Abstract .....                                                                                                                                                                              | 62         |
| 1. Introduction.....                                                                                                                                                                        | 63         |
| 2. Material and methods .....                                                                                                                                                               | 64         |
| 3. Results and discussion .....                                                                                                                                                             | 69         |
| 4. Conclusion .....                                                                                                                                                                         | 82         |
| 5. References.....                                                                                                                                                                          | 83         |
| <b>Conclusion générale du chapitre 2 et introduction au chapitre 3 .....</b>                                                                                                                | <b>86</b>  |
| <b>Chapitre 3. Impact de l'origine et du post-traitement des digestats de méthanisation sur la<br/>disponibilité d'azote .....</b>                                                          | <b>88</b>  |
| Abstract .....                                                                                                                                                                              | 88         |
| 1. Introduction .....                                                                                                                                                                       | 89         |
| 2. Material and methods .....                                                                                                                                                               | 90         |
| 3. Results and discussion.....                                                                                                                                                              | 94         |
| 4. Conclusion.....                                                                                                                                                                          | 105        |
| 5. References .....                                                                                                                                                                         | 106        |
| <b>Conclusion générale du chapitre 3 et introduction au chapitre 4 .....</b>                                                                                                                | <b>108</b> |
| <b>Chapitre 4. Modélisation des dynamiques de carbone et d'azote dans le sol après apport de<br/>digestats de méthanisation: Utilisation de CANTIS.....</b>                                 | <b>110</b> |
| Abstract .....                                                                                                                                                                              | 110        |
| 1. Introduction .....                                                                                                                                                                       | 111        |
| 2. Material and methods .....                                                                                                                                                               | 112        |
| 3. Results and discussion.....                                                                                                                                                              | 119        |
| 4. Conclusion.....                                                                                                                                                                          | 133        |
| 5. References .....                                                                                                                                                                         | 134        |



|                                                                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Conclusion générale du chapitre 4 et introduction au chapitre 5 .....</b>                                                                                               | <b>138</b> |
| <b>Partie 2. Etude de l'impact environnemental des digestats de méthanisation .....</b>                                                                                    | <b>139</b> |
| <b>Chapitre 5. Effet de l'origine et du post-traitement des digestats de méthanisation sur les émissions de CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O après apport au sol .....</b> | <b>139</b> |
| Abstract .....                                                                                                                                                             | 139        |
| 1. Introduction .....                                                                                                                                                      | 140        |
| 2. Material and methods .....                                                                                                                                              | 141        |
| 3. Results and discussion.....                                                                                                                                             | 147        |
| 4. Conclusion.....                                                                                                                                                         | 160        |
| 5. Acknowledgments .....                                                                                                                                                   | 161        |
| 6. References .....                                                                                                                                                        | 161        |
| <b>Conclusion générale du chapitre 5 et introduction au chapitre 6 .....</b>                                                                                               | <b>164</b> |
| <b>Partie 3. Etude au champ de la valeur fertilisante azotée à court terme des digestats de méthanisation.....</b>                                                         | <b>166</b> |
| <b>Chapitre 6.Disponibilité de l'azote des digestats de méthanisation à court terme au champ .</b>                                                                         | <b>166</b> |
| Abstract .....                                                                                                                                                             | 166        |
| 1. Introduction .....                                                                                                                                                      | 167        |
| 2. Material and methods .....                                                                                                                                              | 167        |
| 3. Results and discussion.....                                                                                                                                             | 173        |
| 4. Conclusion.....                                                                                                                                                         | 185        |
| 5. References .....                                                                                                                                                        | 185        |
| <b>Synthèse et perspectives .....</b>                                                                                                                                      | <b>189</b> |

---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---



## Introduction générale

La France produit actuellement 868 millions de tonnes de déchets se répartissant selon les proportions décrites dans la Fig 1 :



Fig 1 : Proportion des différents types de déchets produits en France en 2008 (Grenelle de l'Environnement, 2011)

La loi Grenelle 1 donne des orientations en matière de traitement de déchets :

- Réduire des quantités de déchets partant en incinération ou en stockage : -15 %
- Réduire la production d'ordures ménagères et assimilées de 7 % par habitant pendant les 5 prochaines années.
- Orienter vers la valorisation de matière organique : 35 % des déchets ménagers et assimilés en 2012 et 45 % en 2015 (contre 24% en 2004).
- Atteindre un taux de recyclage de 75 % des déchets d'emballages ménagers en 2012.
- Orienter vers le recyclage de 75 % des déchets des entreprises (non compris les déchets des bâtiments et travaux publics, les déchets de l'agriculture, les industries agro-alimentaires et les activités spécifiques).

Malgré l'apparition de lois successives favorisant la mise en place de filières de traitement des déchets, imposant la disparition des décharges et règlementant les normes de rejets, le développement de filières de traitement des déchets reste limité ; souvent à cause des coûts élevés ou des risques environnementaux liés aux méthodes de traitement ou à la nature du déchet. Néanmoins différentes filières de collecte, de tri et de traitement de déchets ont été développées et ont permis de valoriser ces produits d'un côté et de résoudre les problèmes environnementaux de l'autre.

Par ailleurs on assiste à l'épuisement des ressources naturelles qui sont excessivement exploitées dans les activités industrielles et agricoles. La solution à ce problème est donc de s'orienter vers des ressources (énergies) renouvelables et préserver les énergies fossiles qui sont présentes en quantités finies pour éviter leur épuisement et les impacts environnementaux associés à leur utilisation (émission de gaz à effet de serre, changement climatique).

Une solution à ce problème d'épuisement des ressources naturelles est la valorisation des déchets en substitution des ressources naturelles favorisant ainsi le bouclage des cycles de matière dans l'environnement. Ainsi, une technique de production d'énergie utilisant la biomasse comme matière première a été développée depuis quelques dizaines d'années : la méthanisation ou digestion anaérobie. Cette technique a pour but la production de biogaz qui est transformé en énergie électrique et/ou thermique.

Actuellement, la méthanisation connaît un fort développement. En effet, elle présente de nombreux intérêts environnementaux, économiques et sociétaux. Elle permet le captage des émissions de méthane des déchets (boues urbaines, déjections animales, biodéchets municipaux et d'industries agroalimentaires), tout en produisant du biogaz valorisé en électricité et/ou en chaleur renouvelable. Pour tous ces avantages, la méthanisation a connu un développement majeur au cours des 20 dernières années, notamment en Europe (Moletta et Cansell, 2003), particulièrement en Grande Bretagne et en Allemagne.

En France, le développement de la méthanisation est beaucoup plus restreint malgré un gisement de matières organiques évalué à 307800 kT de matière brut réparties comme suit : 174000 kT de matière brute de déjections d'élevage, 54800 kT de matière brute de résidus de culture, 45300 kT de matière brute de CIVE (culture intermédiaire à vocation énergétique), 9500 kT de matière brute de déchets d'IAA et commerces et 24300 kT de matière brute de déchets de ménages et de collectivités (ADEME, 2013). L'application la plus ancienne de la méthanisation concerne le traitement des boues urbaines. En France, on comptait en 2012 plus de 250 installations de méthanisation dont 90 installations à la ferme, 15 centralisées, 80 installations dans le secteur industriel, 60 installations en stations d'épuration et 10 installations de traitement des ordures ménagères (Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013).

Le développement de la méthanisation présente de nombreux atouts, notamment dans le domaine des déchets organiques solides où elle affiche un bilan environnemental plus favorable que la mise en décharge ou le compostage direct (ADEME, 2007; Mata-Alvarez et al., 2000). La méthanisation participe ainsi (ADEME, 2010) :

- i. à la directive 1999/31/EC qui demande aux Etats-Membres de réduire la quantité de mise en décharge des déchets municipaux biodégradables à 35% de la quantité de 1995 à l'horizon 2016.
- ii. à la réduction des émissions de GES provenant des déchets municipaux. L'évaluation effectuée par l'EEA (2008) prédit une réduction des émissions depuis environ 55 millions de tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub> par an à la fin des années 80 vers 10 millions de tonnes d'équivalents CO<sub>2</sub> d'ici 2020. Des résultats similaires sont attendus concernant les effluents d'élevage qui représentent aujourd'hui environ 35% des émissions de gaz à effet de serre agricoles.
- iii. au rééquilibrage de la production énergétique française vers des systèmes décentralisés permettant davantage d'autonomie et l'atteinte de l'objectif de 20% d'énergies renouvelables (énergie finale) en 2020, dans de bonnes conditions environnementales et de faisabilité.
- iv. au confinement et à la réduction des odeurs pour les déjections animales, biodéchets et ordures ménagères résiduelles.

Parmi les freins analysés au développement de la méthanisation Française, l'ADEME souligne la demande par les utilisateurs d'une prise en charge totale des résidus (digestats) et l'absence d'analyse intégrée des bénéfices/risques de l'épandage des digestats d'un point de vue agronomique et environnemental (ADEME et Gaz de France, 2004). En effet, des études récentes montrent que le digestat, sous-produit de la méthanisation et produit riche en éléments nutritifs, peut être utilisé comme amendement organique pour les 45% de sols montrant de faibles taux de matière organique en Europe (Favoine, 2008) ; mais que sa qualité chimique, par contre, principalement influencée par le choix des intrants au procédé de méthanisation doit être analysée et étudiée (Kupper et Fuchs, 2007 ; Solagro, 2004).

En France, en 2006, aucune installation de méthanisation ne produisait des digestats bruts conformes aux critères de la norme NFU 44-051 (AFNOR, 2006) relative à la qualité des amendements organiques (ADEME, 2006). Pour que ces digestats puissent donner naissance à un amendement organique normé, un post-traitement par compostage seul ou en mélange avec une matière végétale est mis en œuvre pour stabiliser leur matière organique, réduire leur éventuelle phytotoxicité et améliorer leur potentiel humique (Flotats et al., 2009 ; Schmidt et Meissl, 2007 ; Salminen et al., 2001).

Un des points clés du marché de la méthanisation est donc d'évaluer et optimiser les filières de gestion des digestats, de manière à pérenniser et sécuriser les débouchés pour la totalité de la matière organique traitée. Une caractérisation précise de la composition des digestats est donc nécessaire pour garantir l'innocuité des produits générés, optimiser les procédés de post-traitement des digestats et enfin définir des normes sur les produits issus du post-traitement des digestats. Sur un plan réglementaire, cette caractérisation des filières de gestion des digestats et des produits finis permettra une définition claire de leur statut (déchet ou produit) et éliminera le handicap que représente leur qualification en tant que déchet pour leur valorisation.

C'est dans ce contexte que se place ce travail qui a pour objectifs de :

- i. Caractériser la valeur agronomique de digestats bruts et transformés.
- ii. Evaluer les conséquences des épandages des digestats sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote dans les sols.
- iii. Quantifier les émissions de gaz à effet de serre (principalement  $N_2O$ ) lors de l'épandage des digestats transformés ou non et ce dans le but d'établir un bilan environnemental permettant de modéliser les cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote au champ après épandage.
- iv. Etudier les interactions entre origine des digestats, post-traitement et valeur agronomique.
- v. Valider des indicateurs d'évaluation de la valeur agronomique des digestats.

Les travaux de cette thèse font partie du projet DIVA, financé par l'agence nationale de la recherche (ANR), qui a pour objectifs la caractérisation des digestats et l'évaluation technique, économique et environnementale de leurs filières de gestion dans un objectif de développement durable. Ce projet rassemble sept partenaires nationaux qui sont IRSTEA Rennes et Montoldre, SOLAGRO, ARMINES, UMR GPEB Poly Tech Montpellier, Géotexia MENET, SUEZ Environnement et UMR ECOSYS INRA Grignon.

---

## **Chapitre 1.**

### **Synthèse bibliographique**

---





## Chapitre 1. Synthèse bibliographique

### 1. Les déchets organiques : Gestion et valorisation

Actuellement, différents types de déchets organiques sont produits à différentes échelles permettant ainsi de les classer par type ou origine. Les principaux types sont :

- Les déchets municipaux et ménagers
- Les déchets d'industries agro-alimentaires
- Les déchets agricoles

L'objectif est de réduire les quantités d'effluents et de déchets produits par les activités humaines et de rendre ceux-ci aussi inoffensifs que possible, voir même plutôt maintenant de les valoriser et recycler grâce à de nouvelles technologies et systèmes de traitement dont on cite les plus utilisés :

- L'incinération et récupération d'énergie

L'incinération est une technique qui consiste à brûler complètement des matériaux et les réduire en cendres réduisant ainsi la masse du déchet solide de 70% et le volume de 90%. Dans les usines d'incinération, les déchets sont brûlés dans des conditions contrôlées et de la chaleur est récupérée pour fournir de la vapeur ou de l'eau chaude principalement pour la production d'électricité (Morales, 2014).

- Le compostage

Le compostage est un traitement biologique des déchets organiques qui consiste en la dégradation de la matière organique sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, pour la transformer en un produit stable et hygiénisé, riche en éléments nutritifs et utilisable comme amendement organique en agriculture, le compost.

- La méthanisation

La méthanisation est un procédé biologique de dégradation par des bactéries de la matière organique qui, en l'absence d'oxygène, va principalement transformer certaines de ses fractions en deux molécules carbonées : le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) ; ces molécules forment le biogaz. Ce biogaz est utilisé par la suite pour produire de l'énergie principalement sous forme d'électricité ou de chaleur (Moletta et Cansell, 2003).

## 2. La méthanisation, de l'énergie renouvelable à l'agriculture

### 2.1. Définition

La méthanisation présente l'avantage de produire de l'énergie renouvelable. C'est pour cette raison que la méthanisation a connu un développement majeur au cours des 20 dernières années, notamment en Europe (Moletta et Cansell, 2003).

La Fig 1 représente un schéma général de la méthanisation depuis la gestion des intrants jusqu'à la valorisation des produits et sous-produits de la méthanisation montrant ainsi les nombreux avantages de cette technique de traitement de déchets.

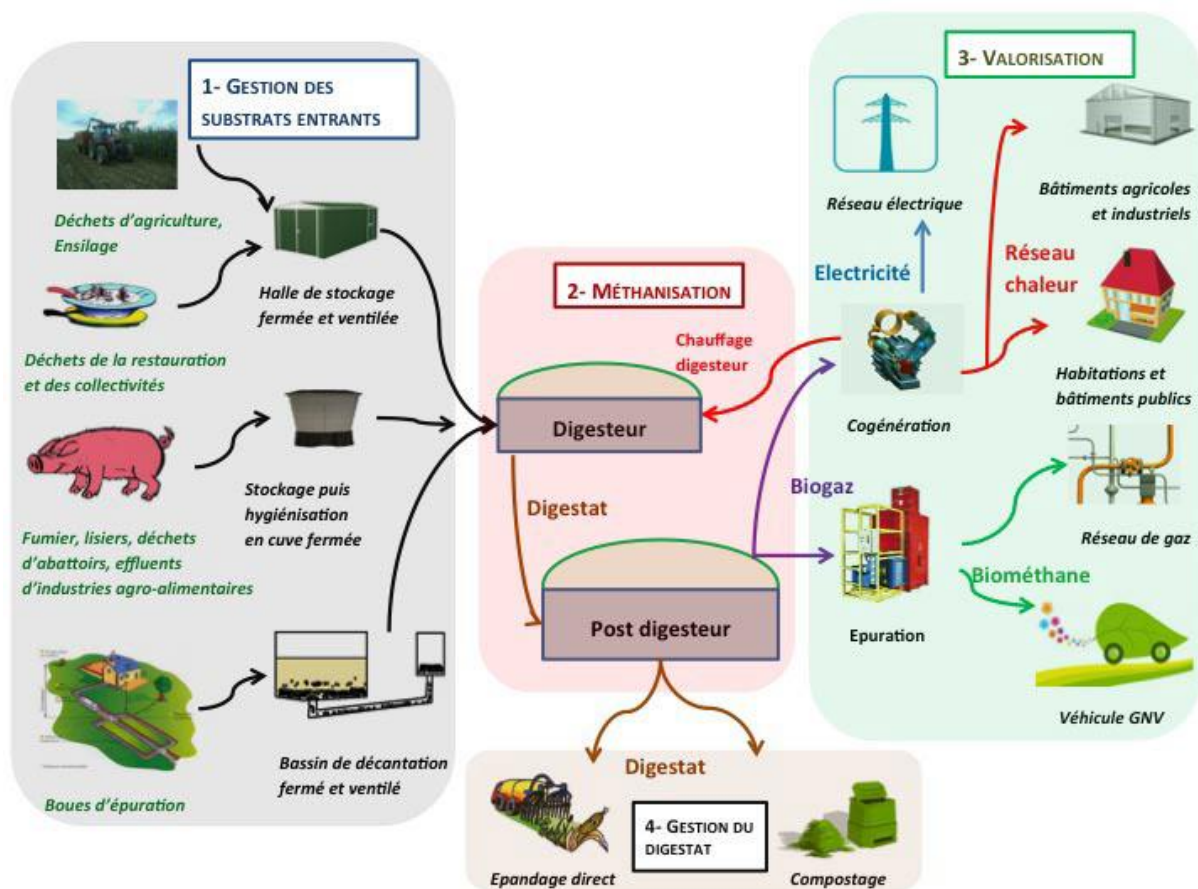


Fig 1 : Schéma général des installations de méthanisation (ATEE Club Biogaz, 2011)

### 2.2. Avantages et contraintes de la méthanisation

La méthanisation de déchets organiques présente de nombreux avantages mais aussi des contraintes.

### 2.2.1. Avantages de la méthanisation

- Un traitement possible des déchets organiques gras ou très humides, sans recours à des prétraitements (Ward et al., 2008).
- Une diminution des émissions de gaz à effet de serre par substitution à l'usage d'énergies fossiles ou d'engrais chimiques via l'utilisation des digestats en fertilisation des cultures.
- Une double valorisation de la matière organique et de l'énergie.
- Une limitation des émissions d'odeurs a priori du fait de digesteur hermétique et de bâtiments clos équipés de traitement d'air performant (ADEME, 2010).

### 2.2.2. Contraintes de la méthanisation

- Complémentarité avec l'incinération et/ou avec le stockage en centres de stockage de déchets non dangereux pour les déchets non organiques, ne pouvant pas être méthanisés.
- Complémentarité avec le compostage pour traiter les déchets ligneux plus difficilement dégradables et mal adaptés à la méthanisation ou pour finaliser la maturation de la matière organique, en particulier dans le cas d'une mise sur le marché sous les normes « amendement » NF U 44-051 ou NF U 44-095 (ADEME, 2014).
- Selon la valorisation choisie pour le biogaz, il faut une mise en place de traitements adaptés du biogaz (déshumidification, ...) (ADEME, 2010).

## 2.3. La méthanisation en France

La méthanisation, en France, relève, depuis la révision en 2009 et 2010 de la nomenclature des installations de traitement biologique des déchets, d'une rubrique ICPE (Installation Classée pour l'Environnement) (n°2781) subdivisée en 2 sous-rubriques en fonction de la nature des déchets traités. Ces régimes administratifs sont les suivants :

2781-1. Méthanisation de matières végétales, effluents d'élevage, matières stercoraires, lactosérum, déchets végétaux d'industries agroalimentaires :

- Autorisation si la quantité de déchets traités excède 50 t/j.
- Enregistrement si la quantité traitée est comprise entre 30t/j et 50 t/j.
- Déclaration avec contrôle périodique si la quantité de déchets traités est inférieure à 30 t/j.

2781-2. Méthanisation d'autres déchets (déchets ménagers, déchets animaux, boues d'épuration...) :

- Autorisation sans seuil.

Les prescriptions techniques en matière de conception, construction et exploitation des installations de méthanisation relevant de cette rubrique ont été fixées par arrêtés ministériels du 10 novembre 2009 (installations soumises à déclaration ou à autorisation) et du 10 août 2010 (installations soumises à enregistrement) (Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2011).

La méthanisation a un développement plus restreint en France que dans d'autres pays européens tels que la Grande Bretagne, la Suisse ou encore l'Allemagne qui compte près de 7000 unités de méthanisation, dont plus des deux tiers sont gérées par des agriculteurs.

Unrecensement, effectué en octobre 2008 par le ministère du Développement durable, a indiqué que 180 installations étaient à cette date en fonctionnement et 205 en projet à des stades variables d'avancement.

Sur les 180 installations de méthanisation opérationnelles en France en 2008, 90% appartenaient au secteur industriel et à celui de l'épuration urbaine. Il s'agit de secteurs pour lesquels les premières unités ont été construites dans les années 50 et ont connu depuis un développement constant. Le secteur agricole ne comptait que 12 installations en 2008 et une vingtaine en 2010, malgré la construction d'une centaine d'installations dans les années 80. Le secteur des ordures ménagères se limitait en 2010 à 6 installations, pour la plupart récentes à l'époque (ADEME et GRDF, 2010). Ces chiffres ne prennent pas en compte les installations, souvent anciennes, de traitement de boues d'épuration ou de déchets ou effluents industriels.

Ce nombre a vite augmenté pour atteindre plus de 250 installations en 2012 dont 90 installations à la ferme, 15 centralisées, 80 installations dans le secteur industriel, 60 installations en stations d'épuration et 10 installations de traitement des ordures ménagères (Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013). Le tableau 2 recense quelques installations en milieu agricole en France et les types de déchets utilisés dans ces installations.

Tableau 2 : Intrants de quelques installations françaises en 2010 (Ernst et Young, 2010)

| Installations          | Année de construction | Capacité nominale (t/an) | Investissement (k€) | Types de déchets                                                                                  | Valorisation |
|------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| AGPM                   | 1980                  | 5000                     | nd                  | Lisier de porc, déjections de canard                                                              | électricité  |
| Coop Mts JOUX (scorep) | 1986                  | 16000                    | nd                  | Lisier de porc, déchets d'IAA et autres (poussières de moulin, tontes de gazon)                   | chaleur      |
| GAEC Les Brimbelles    | 2003                  | 2000                     | nd                  | Déchets animaux et végétaux (dont boues)                                                          | cogénération |
| GAEC Oudet             | 2005                  | 2200                     | 210                 | Lisier, fumier, déchets agricoles, déchets verts collectivité (minoritaire)                       | cogénération |
| Lebbe                  | 2006                  | 600                      | nd                  | Fumier, eaux vertes et blanches                                                                   | chaleur      |
| SCEA des Trois Chênes  | 2007                  | 10000                    | 800                 | Corps gras, déchets d'IAA, déchets agricoles, lisier de porc                                      | cogénération |
| GAEC du Château        | 2007                  | 3000                     | 500                 | Cultures énergétiques, lisier, fumier                                                             | cogénération |
| GAEC Forget            | 2008                  | 5000                     | 700                 | Cultures énergétiques (maïs, herbes, céréales), pelouse, lisier bovin                             | cogénération |
| GAEC du Bois Joly      | 2008                  | 2000                     | 280                 | Déchets de produits alimentaires, lisier, fumier, déchets verts de collectivités, fruits, légumes | cogénération |
| GAEC Beets             | 2008                  | nd                       | 850                 | Lisier, fumier, sorgho, maïs, céréales, légumes                                                   | cogénération |
| SARL Gazea             | 2008                  | 4600                     | 853                 | Déchets animaux et végétaux (dont boues)                                                          | cogénération |
| Biogasyl               | 2008                  | 20000                    | 3500                | Déchets d'IAA, déchets d'élevage, autres (substrats IAA majoritaires)                             | cogénération |
| FERTI NRJ              | 2009                  | 38000                    | 7000                | Déchets d'IAA, déchets verts, boues                                                               | cogénération |

Actuellement, le nombre d'installations de méthanisation a encore augmenté tel que montré par la Fig 2 qui représente une cartographie récente des installations de méthanisation en France en 2015.

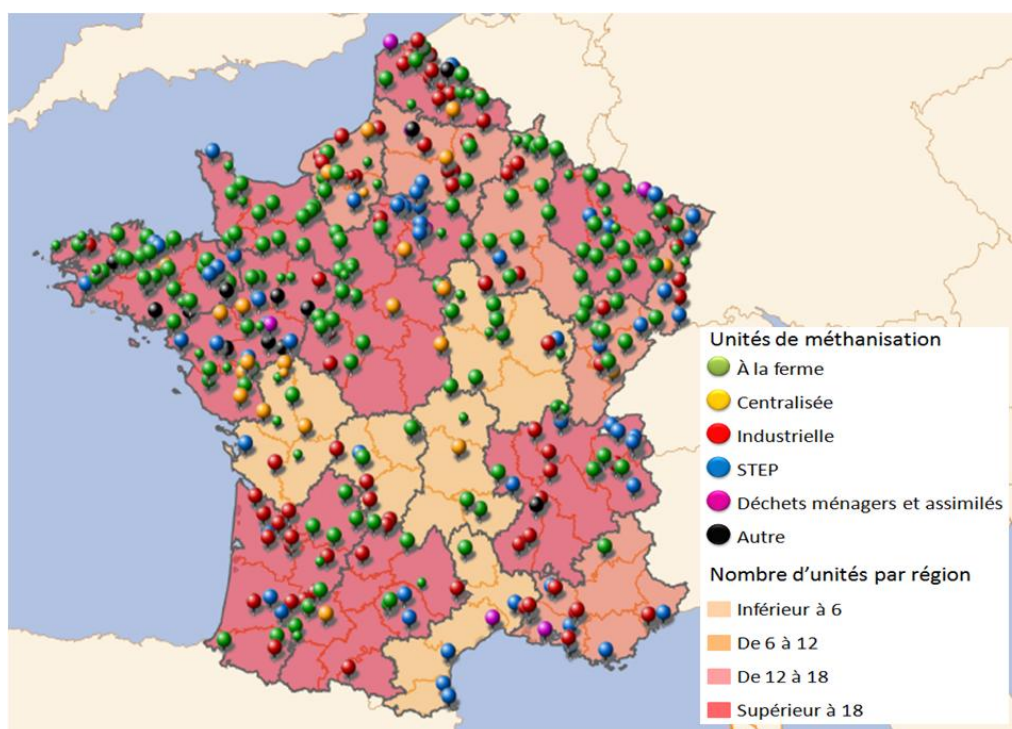


Fig 2 : Carte des unités de méthanisation et de biogaz (SINOE, 2015)

Selon les prévisions, le nombre d'installations de méthanisation pourra dépasser les 500 installations en 2020, réparties entre quatre secteurs (tableau 3).

Tableau 3 : Synthèse des perspectives de développement de la production de biogaz à l'horizon 2020 (ADEME et GrDF, 2010)

|               | Situation en 2008  |                           | Perspectives 2020 tendanciennes |                           |
|---------------|--------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|
|               | Nb d'installations | Energie primaire produite | Nb d'installations              | Energie primaire produite |
| Agricole      | 12                 | 50 GWh                    | 70 – 250                        | 500 – 2000 GWh            |
| Industrie     | 74                 | 700 GWh                   | 100 – 150                       | 860 – 1280 GWh            |
| STEP urbaines | 88                 | 920 GWh                   | 100 – 130                       | 1100 – 1300 GWh           |
| OM            | 6                  | 70 GWh                    | 18 – 36                         | 500 – 770 GWh             |
| Total         | 180                | 1740 GWh                  | 288 - 566                       | 2960 – 5350 GWh           |

Récemment, a été lancé par le Ministère de l'Agriculture en France, un plan « Energie Méthanisation Autonomie Azote » (EMAA) s'inscrivant dans une démarche agronomique de respect de l'équilibre de la fertilisation et la réduction de l'utilisation des intrants visant à :

- Gérer l'azote dans une logique globale sur les territoires, en valorisant l'azote organique, en particulier celui issu des effluents d'élevage, et en diminuant la dépendance de l'agriculture française à l'azote minéral. Le plan EMMA vise par la limitation des apports d'azote à limiter les pertes en azote et à substituer l'azote minéral par l'azote d'origine organique.
- Développer un "modèle français de la méthanisation agricole" pour faire de la méthanisation agricole collective de taille intermédiaire un complément de revenu pour les exploitations agricoles, en valorisant l'azote et en favorisant le développement de plus d'énergie renouvelable, dans une perspective d'agriculture durable et de transition énergétique et écologique.

#### 2.4. Gestion du biogaz : Stockage, valorisation et cadre réglementaire

Le biogaz produit par la méthanisation comporte entre 30 et 40% de  $\text{CO}_2$  et 60 à 70% de  $\text{CH}_4$ . Ce biogaz a la particularité d'être saturé en eau (vapeur) et de souvent contenir du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dans des proportions variant entre 0 et 5000 ppm, ainsi que d'autres constituants se trouvant à l'état de traces (ATEE Club Biogaz, 2011).

La production de biogaz dépend du déchet utilisé en intrant de la méthanisation, on appelle potentiel méthanogène la quantité de méthane produit par un substrat organique lors de sa biodégradation pendant la méthanisation. Le tableau 4 cite quelques données du potentiel méthanogène de certains des substrats les plus utilisés.

Tableau 4 : Potentiel méthanogène de différents substrats (France AgriMer, 2012)

|                          | Substrat                   | Potentiel méthanogène<br>( $\text{m}^3 \text{CH}_4$ /tonne matière brute) |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Déchets agricoles        | Lisier de porc             | 12                                                                        |
|                          | Fientes de volailles       | 60                                                                        |
|                          | Résidus de céréales        | 300                                                                       |
|                          | Tourteau de colza          | 350                                                                       |
| Déchets de collectivités | Pelouse (déchets de tonte) | 123                                                                       |
|                          | Graisses usagées           | 250                                                                       |
| Déchets d'IAA            | Graisse d'abattoir         | 186                                                                       |

Le biogaz récupéré à partir de l'installation de méthanisation peut être stocké ou directement valorisé (ADEME, 2014).



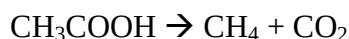
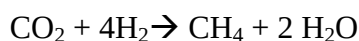
Un récent bilan du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie montre que le biogaz produit par digestion anaérobie est, dans la plupart des installations existantes, valorisé par :

- La production d'électricité et de chaleur combinée dans une centrale en cogénération. L'électricité est produite grâce à un générateur et la chaleur est récupérée au niveau du système de refroidissement.
- La production de chaleur qui sera consommée à proximité du site de production pour limiter le transport coûteux de la chaleur ou du biogaz (ADEME, 2014).
- La transformation en carburant sous forme de gaz naturel véhicule (GNV) qui nécessite de passer par des étapes d'épuration et de compression.
- L'injection dans les réseaux de gaz naturel après une étape d'épuration et élimination du gaz carbonique (le biogaz devient alors du biométhane). Il existe 4 décrets du 21 novembre 2011 et 4 arrêtés du 23 novembre 2011 qui définissent les dispositifs d'injection et de vente de ce biométhane (ADEME, 2014).

## 2.5. Mécanismes de la méthanisation

La production de biogaz par méthanisation est le résultat de quatre étapes biochimiques dans lesquelles les grandes chaînes de carbone sont transformées en acides gras et alcools. Ceux-ci sont alors réduits en méthane et CO<sub>2</sub>. Ces étapes sont :

- L'hydrolyse : C'est la décomposition des grands polymères de la matière organique en molécules simples par des enzymes. Cette étape peut être inhibée en cas de présence de composés difficilement hydrolysables tel que la cellulose et les graisses.
- L'acidogénèse : C'est un ensemble de réactions de fermentation dont les plus importantes sont les fermentations acidogènes : l'acétate est le produit final principal de cette étape. Il y a aussi durant cette étape une production d'acides gras volatils ainsi que de dioxyde de carbone et d'hydrogène par les espèces microbiennes acidogènes qui utilisent les substrats de l'étape précédente.
- L'acétogénèse : C'est la décomposition des acides volatils en acétate, dioxyde de carbone et hydrogène, qui sont les précurseurs de production de méthane, à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse tels que le propionate et le butyrate. L'accumulation d'hydrogène conduit à l'arrêt de l'acétogénèse. Ceci implique la nécessité d'une élimination constante de l'hydrogène produit.
- La méthanogénèse : C'est la conversion de l'acétate, du formaldéhyde, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone en méthane, dioxyde de carbone et eau par des micro-organismes anaérobies stricts (Moletta et Cansell, 2003) selon les équations suivantes :



La Fig 3 représente les étapes de la digestion anaérobie, ainsi que les types de bactéries impliquées et les flux de carbone exprimés en % de demande chimique en oxygène (% DCO).

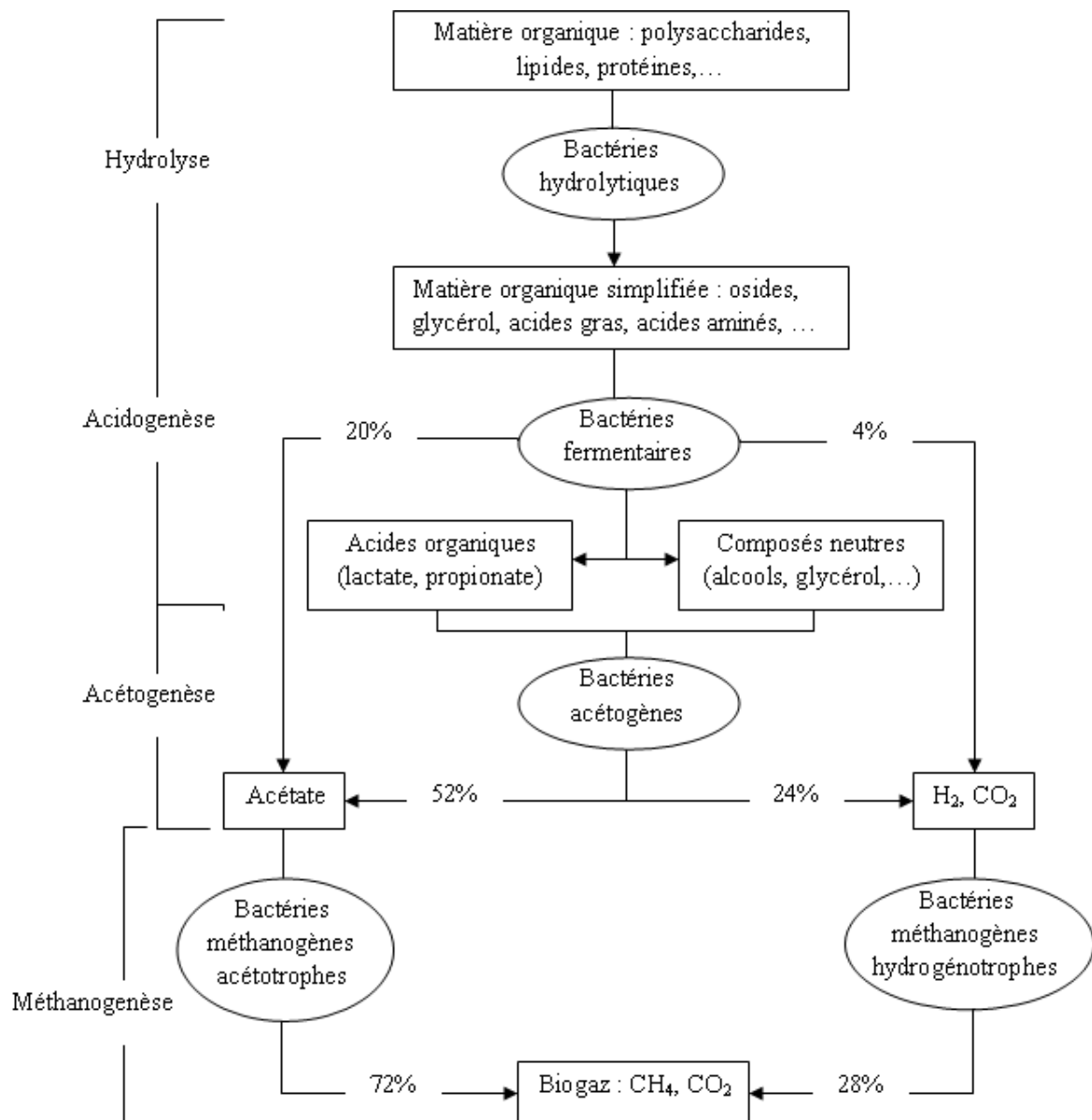
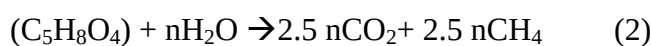
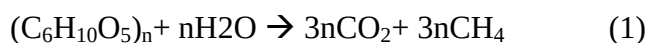


Fig 3 : Schéma général du processus de méthanisation (adapté de méthanisation.info)

Lorsque des déchets sont digérés en anaérobiose, une fraction du carbone biogénique est convertie en dioxyde de carbone et en méthane tels que décrits par les équations (1) et (2) pour la cellulose et l'hémicellulose, respectivement.



Le carbone biogénique qui ne se dégrade pas est considéré comme stocké. En plus du stockage de carbone pouvant être attribuée à la lignine, qui est récalcitrante dans des conditions anaérobies (Colberg, 1988), toute la cellulose et l'hémicellulose des déchets entrant ne sont pas dégradées et ces composés contribuent également au stockage du carbone (Eleazer et al., 1997).

## **2.6. Déchets et matières organiques utilisés en digestion anaérobie**

Une large variété de matières organiques trouvées dans les déchets municipaux, industriels, ménagers et agricoles peuvent être utilisées comme matière première en méthanisation. La composition et les caractéristiques des matières utilisées varient énormément et affectent significativement la performance de la méthanisation (Yebo et al., 2011).

### **2.6.1. Les déchets municipaux solides et ménagers**

La digestion anaérobie des déchets municipaux solides est devenue possible en raison de l'introduction de la séparation à la source des déchets lors de leur collecte et la récupération de la fraction biodégradable. Si au moment de la collecte, les déchets ne sont pas triés, un prétraitement sera nécessaire avant la méthanisation pour éliminer certains éléments inappropriés à la digestion tels que les inertes vecteurs de contaminants comme les métaux lourds. De plus, les déchets ménagers contiennent des teneurs élevées en matières organiques solubles qui peuvent facilement être transformées en acides gras volatils. Ceci a l'inconvénient de causer une chute du pH et inhiber le processus de méthanogenèse en cas d'une production excessive d'acides gras volatils au début de la digestion (Cho J.K. et al., 1995).

### **2.6.2. Les déchets industriels et d'industrie agroalimentaire**

Ces déchets ont des teneurs élevées en lipides qui malgré leur rôle dans l'accroissement du rendement en méthane (Cirne et al., 2007), sont problématiques pour la digestion anaérobie à cause de leur inhibition de l'activité microbienne liée à la présence de longues chaînes d'acides gras difficiles à dégrader (Angelidaki et Ahring, 1992).

Ces matériaux sont généralement co-digérés en présence d'autres substances pour réduire les concentrations en acides gras volatils et en lipides dans le digesteur (Lansing et al., 2010).

### **2.6.3. Les déchets agricoles et les cultures énergétiques**

Les déchets agricoles constituent une intéressante matière première pour la digestion anaérobie vu leur faible coût ainsi que leur fort potentiel méthanogène. Les carbohydrates contenus dans les déchets agricoles qui sont souvent sous forme de polysaccharides, cellulose

et hémicellulose ne sont pas facilement disponibles à la fermentation. La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont reliées entre elles ce qui empêche la dégradation des carbohydrates, ce qui nécessite un prétraitement (Petersson et al., 2007).

Concernant les cultures énergétiques, le maïs et le tournesol sont les cultures les plus utilisées en méthanisation (Amon et al., 2007). Il est à signaler que la méthanisation des cultures énergétiques est une technique délicate qui nécessite un bon choix des espèces et des variétés des cultures qui sont le facteur clé qui détermine le rendement en méthane de l'installation de digestion.

#### **2.6.4. Le fumier**

Le fumier est parmi les matières premières les plus utilisées en digestion anaérobie en raison de sa disponibilité et ses hautes teneurs en azote favorables au développement des micro-organismes qui assurent le bon déroulement de la méthanisation. Le fumier et les déchets des animaux en général, sont constitués en majorité de carbohydrates, protéines et lipides (Moller et al., 2004) mais ils contiennent aussi généralement des fortes teneurs en composés ligneux qui sont très difficiles à dégrader (Angelidali et Ahring, 2000) ; de plus, certains déchets de ce type contiennent des concentrations en ammoniac qui peuvent dépasser le seuil d'inhibition de la méthanisation (Appels et al., 2011) et qui empêchent par conséquent le bon déroulement de la méthanisation.

#### **2.6.5. Les boues des stations d'épuration**

La digestion anaérobie est une technologie économiquement et écologiquement respectueuse de l'environnement pour traiter les énormes quantités de boues car elle a la capacité de réduire la charge en biosolides des boues (Appels et al., 2008) ; en effet, la digestion anaérobie stabilise la boue et réduit et inactive les pathogènes et les micro-organismes.

La digestion anaérobie de boues a le potentiel de production de biogaz (potentiel méthanogène) le plus important parmi tous les autres types de digestions anaérobies ; cette production est très dépendante de la composition des boues, cependant, théoriquement, elle devrait être d'environ  $0,590 \text{ m}^3/\text{kg ODS}$  (solide organique sec) (Owens et Chynoweth, 1993).

### **2.7. Paramètres de la méthanisation**

#### **2.7.1. Le temps de rétention hydraulique et solide**

Le temps de rétention (ou temps de séjour moyen) hydraulique est le temps que passent les déchets liquides dans le digesteur. Le temps de rétention solide est le temps que passent des déchets solides dans le digesteur. L'intensité de la réaction de digestion anaérobie est proportionnelle au temps de rétention. Cette durée dépend des déchets utilisés et elle est de 30

jours en moyenne. Des études ont montré qu'un temps de rétention inférieur à 5 jours est insuffisant pour assurer la digestion des déchets. Quand le temps de rétention est compris entre 5 et 8 jours, la décomposition de certains composés est encore incomplète, principalement la décomposition des lipides. Une digestion stable est obtenue après 8 à 10 jours de digestion et plus, c'est la durée minimale nécessaire pour que les concentrations en acides gras volatils diminuent (Appels et al., 2008).

### 2.7.2. La température

Dans les procédés industriels classiques, deux plages de températures sont communément utilisées : la plage mésophile entre 30°C et 40°C qui est la plus fréquente en France (ADEME, 2014), et la plage thermophile entre 50°C et 60°C qui permet une meilleure dégradation des chaînes carbonées, élimine mieux les germes de pathogènes et est caractérisée par un temps de séjour plus court avec un fort taux de production de biogaz tel que l'illustre la Fig 4 qui montre qu'avec un même temps de séjour ou de rétention, une température plus élevée permet de produire plus de biogaz qu'une température faible. Il est néanmoins possible que la méthanisation se fasse à une température psychrophile (< 25°C) mais cette technique n'est que très rarement utilisée.

Comparativement aux systèmes mésophiles, les systèmes thermophiles traitent des charges organiques plus importantes mais ils ont la contrainte de l'augmentation de la fraction d'ammoniac qui joue un rôle inhibiteur pour les micro-organismes. Ils sont aussi généralement plus instables et plus sensibles aux modifications extérieures et exigent plus d'isolation du digesteur pour limiter les pertes et optimiser le processus de digestion.

Généralement, il est important de maintenir une température de fonctionnement stable dans le digesteur, car de fortes fluctuations et/ou changements de température affectent les bactéries, en particulier méthanogènes. Une défaillance du processus de méthanisation peut se produire lors de changements de température de plus de 1°C/jour et des variations de température de plus de 0,6°C/jour doivent être évitées (Appels et al., 2008).

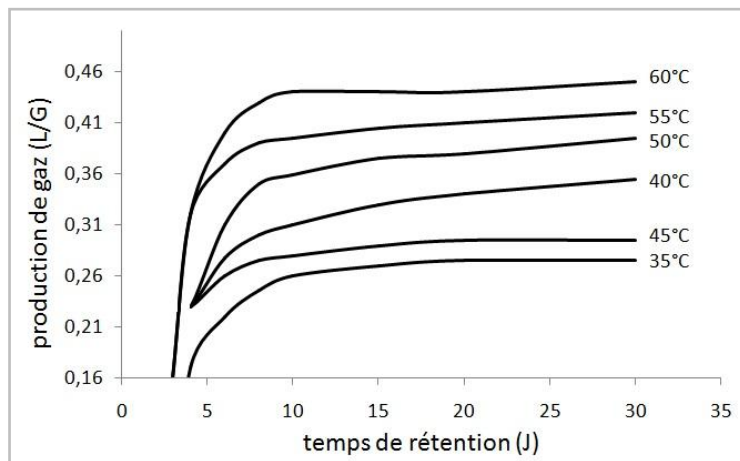


Fig 4 : Production de biogaz à différentes températures (Joassin et Matagne, 1981)

### **2.7.3. Le pH**

Généralement, la méthanisation se produit avec un maintien de pH neutre à l'intérieur du digesteur, c'est en effet le pH optimal de fonctionnement des bactéries méthanogènes au-dessous et au-dessus duquel ces bactéries sont inhibées. Des valeurs de pH supérieures à 7,5 induites notamment par l'accumulation d'ammoniac entraînent une inhibition microbienne et des risques de précipitation de composés minéraux et donc de prise en masse de l'intérieur du réacteur biologique.

L'accumulation d'acides gras volatils lors d'une surcharge du méthaniseur entraîne une chute rapide du pH à des valeurs inférieures à 5 ce qui est à l'encontre de l'activité des bactéries méthanogènes qui produisent de l'alcalinité sous forme de dioxyde de carbone, d'ammoniac et de bicarbonates ; tout ce processus entraîne une inhibition de la méthanisation.

Sur certaines unités de méthanisation une régulation du pH avec une solution à base de soude peut-être mise en place pour résoudre le problème.

### **2.7.4. L'humidité**

Selon la teneur en matière sèche, on distingue deux voies de la méthanisation : la voie sèche et la voie humide encore appelée voie liquide (ADEME).

#### **a. La méthanisation par voie sèche**

La méthanisation par voie sèche concerne principalement les déchets solides avec une teneur en matière sèche comprise entre 15 et 40%.

Les avantages de cette technique sont sa moindre consommation d'énergie, de chaleur et d'entretien pour le fonctionnement, sa moindre sensibilité aux indésirables et la production d'un digestat stockable en tas et facilement épandable.

Elle présente tout de même certains inconvénients dont ses coûts d'investissements relativement élevés, la limitation du système à l'incorporation de produits solides et le temps de séjour de la matière relativement plus long (ADEME, 2008 ; ADEME, 2014).

#### **b. La méthanisation par voie humide**

La méthanisation par voie humide concerne les produits plus ou moins liquides avec des teneurs en matières sèches ne dépassant pas les 15%. L'utilisation de ce procédé pour des effluents solides est possible mais à condition de les diluer au préalable.

Cette technique présente les avantages de manutention réduite de substrats et son homogénéisation, la maîtrise des conditions optimales de méthanisation et de fonctionnement

en continu et l'augmentation de la production de biogaz. Par contre elle a l'inconvénient de coûts élevés pour des installations de petites tailles, la nécessité d'humidification et d'ajout d'eau si le substrat n'est pas assez liquide d'où l'importance des flux de matières, la production de jus de lixiviat et le risque de formation de croûte si le mixage n'est pas suffisant, ce qui peut empêcher ou perturber l'évacuation du biogaz (ADEME, 2008 ; ADEME, 2014).

#### **2.7.5. Le rapport C/N**

Il est recommandé que le ratio C/N d'exploitation soit compris entre 20 et 30 avec un rapport optimal de 25 pour la croissance des bactéries anaérobiques dans un système de digestion anaérobie (Parkin et Owen, 1986). Des rapports C/N inappropriés peuvent entraîner un fort dégagement d'azote ammoniacal total et/ou une forte accumulation d'acides gras volatils dans le digesteur. Tous les deux : l'azote ammoniacal total et les acides gras volatils sont des intermédiaires importants et des inhibiteurs potentiels du processus de digestion anaérobie (Parkin et Owen, 1986).

#### **2.7.6. L'oxygène**

L'oxygène est toxique pour les bactéries méthanogènes et acétogènes qui interviennent durant les différentes étapes de la méthanisation. Pour éviter les problèmes d'aérobie, il est donc souvent recommandé que les digesteurs soient de faibles volumes et que les déchets utilisés aient une haute teneur en eau (ADEME, 2011).

#### **2.7.7. Les inhibiteurs**

Certains composés présents en trop fortes quantités, autre que l'oxygène, peuvent inhiber le processus de digestion anaérobie comme l'ammoniac (Angelidaki et Ahring, 1994) qui est le plus important inhibiteur vu sa toxicité quand il est présent avec des concentrations supérieures à 3000mg/L (McCarty, 1961) qui empêchent le développement des bactéries méthanogènes (Hobson et Shaw, 1976). D'autres composés peuvent aussi inhiber le processus de méthanisation tels que le chlorure de sodium, le cuivre, le chrome et le nickel (Méthaneva, 2012).

#### **2.7.8. La matière organique entrante et surcharge**

Il est à éviter de surcharger le digesteur en cours de digestion, principalement quand le déchet introduit en début du processus de digestion est très fermentescible car un taux de charge trop élevé risque d'acidifier le milieu avec une importante production d'acides gras ce qui risque de déséquilibrer la digestion jusqu'à l'arrêter.

Il existe deux types de charges :

- La charge volumique appliquée (CVA) qui correspond à la quantité quotidienne de matières organiques introduites par unité de volume du réacteur biologique.
- La charge massique appliquée (CMA) qui correspond à la quantité quotidienne de matières organiques introduites par quantité de biomasse présente dans le digesteur.

#### **2.7.9. Les nutriments**

Pour croître dans des conditions optimales, les bactéries anaérobies ont besoin de macronutriments comme l'azote et le phosphore. Le ratio optimal C/N/P est estimé à 100/5/1. Des éléments minéraux sont aussi nécessaires, tels que le potassium, le calcium, le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt, ...etc.

#### **2.7.10. La composition de la matière**

Les déchets traités en méthanisation contiennent une fraction organique, une fraction combustible et une fraction inerte.

La fraction organique est celle qui se dégrade au cours de la digestion pour produire le biogaz. La fraction combustible contient par exemple de la lignine, très lentement biodégradable. La fraction inerte est composée de verre, sable, métaux... Il est souhaitable que les deux dernières composantes de la matière, à savoir : la composante combustible et la composante inerte, ne soient pas introduites en quantité trop importante afin de ne pas augmenter inutilement le volume du méthaniseur.

#### **2.7.11. Le mixage**

L'objectif du mixage dans un digesteur est de mélanger la matière fraîche entrante avec du digestat contenant des bactéries. De plus le mixage empêche la formation d'une croûte et évite les gradients de température. Néanmoins un mixage excessif peut rompre les colonies bactériennes perturbant ainsi leur fonctionnement et inhibant par conséquent le processus de méthanisation ; c'est pourquoi un mixage lent est préférable.

### **3. Le digestat de méthanisation**

#### **3.1. Définition**

Lors de la méthanisation, certaines fractions contenues dans le déchet traité, en particulier la lignine et les composés ligno-cellulosiques, réfractaires aux attaques anaérobies, ne vont être que très peu modifiées et subsisteront à l'issue du procédé de méthanisation formant ainsi le



sous-produit de la digestion anaérobie : le digestat de méthanisation qui contient également les produits des transformations des fractions organiques ayant contribué à la production de biogaz (corps microbiens et leurs métabolites par exemple).

C'est un produit riche en azote minéral, résidu de la dégradation des fraction organiques et peut être utilisé comme fertilisant (Tambone et al., 2009) et apporter des nutriments au sol (Carter et al., 2012). Sa richesse en matière organique fait qu'il peut être utilisé comme amendement organique (Tambone et al., 2009) pour les 45% de sols montrant de faibles taux de MO en Europe (Favoino, 2008), et ce à condition qu'il ne contienne pas de composants nocifs pour l'environnement, ce qui peut être le cas lorsqu'il est issu de la méthanisation d'effluents d'industries chimiques ou d'ordures ménagères (ATEE Club Biogaz, 2011).

Les digestats de méthanisation contiennent généralement très peu ou pas d'organismes nuisibles car ces derniers sont éliminés par la digestion anaérobie en raison des conditions du procédé (principalement les conditions anaérobies). La digestion anaérobie (à 39°C) de déchets ménagers et industriels séparés à la source peut éliminer la plupart des bactéries. Cependant certains germes qui sporulent comme *Bacillus cereus*, par exemple, survivent dans ces mêmes conditions et peuvent même se multiplier dans le réservoir de digestion (Govasmark et al., 2011). Les champignons, quant à eux, semblent survivre très mal en anaérobie (Engeli et al., 1993; Schnürer et Schnürer, 2006). L'utilisation des effluents d'élevage augmente le risque de propagation de pathogènes intestinaux des animaux, y compris les parasites.

En ce qui concerne la résistance des graines de mauvaises herbes à la digestion anaérobie, les études sont très rares mais il a été démontré que les graines de certaines espèces végétales perdent leur capacité germinative au bout de 14 jours de digestion anaérobie à 55°C (Engeli et al., 1993).

### 3.2. Utilisation des digestats de méthanisation

Les digestats de méthanisation sont largement valorisés en agriculture (Möller, 2009). En effet, les digestats de méthanisation contiennent une fraction ligneuse qui contribue à la formation de l'humus dans les sols et de l'azote minéralisé par la méthanisation sous forme d'ammonium ( $\text{NH}_4$ ), forme azotée facilement assimilable par les plantes après nitrification (Chambres d'Agriculture d'Aquitaine, 2008).

Par le retour des digestats sur sol cultivé, on cherche à valoriser les teneurs plus élevées de ces produits en azote minéral (ammoniac), que dans les fumiers ou les engrais verts (Möller et Stinner, 2009). En effet, suite à l'apport du digestat au sol, l'ammoniac est rapidement nitrifié en nitrates assimilables par les plantes. Cependant une fraction d'azote minéral peut être perdue par volatilisation de l'ammoniac avant nitrification, dénitrification ou lessivage des nitrates dans les eaux souterraines.

Les digestats peuvent constituer une source de matière organique pour les sols, mais les teneurs en carbone organique peuvent être faibles, surtout dans les digestats liquides, et non

suffisantes pour reconstituer le pool de carbone organique du sol. L'apport de N minéral pourrait même contribuer à l'accélération de la dégradation des stocks de C organique dans les sols (Arthurson, 2009).

Les digestats du secteur agricole, des industries agroalimentaires et des boues de station d'épuration urbaine sont dans la majorité des cas épandus sur des surfaces agricoles, selon un plan d'épandage régi par la réglementation ICPE (Installation Classée pour l'Environnement) ou boue. Ce plan d'épandage est défini de telle sorte que la terre soit en mesure d'absorber les éléments fournis par le digestat, en particulier l'azote, sans polluer les nappes phréatiques. Les concentrations et flux en contaminants sont aussi réglementés. Dans ce cas, le digestat garde le statut d'un déchet.

Si le digestat subit une phase de maturation par compostage par exemple, il peut selon sa composition (critères agronomiques et d'innocuité) satisfaire les prescriptions envisagées par la norme NF U 44-051 (ou NF U 44-095) et être alors normé ou faire l'objet d'une procédure d'homologation. Il est alors considéré comme un amendement organique ou une matière fertilisante. Le digestat prend donc dans ce cas le statut de produit et peut être utilisé comme tout autre produit organique disponible sur le marché (ADEME, 2014).

Outre les avantages de l'application des digestats sur les terres arables, la fertilisation avec ces produits peut causer la propagation d'agents pathogènes, des graines de mauvaises herbes, ainsi que des métaux lourds et des micropolluants organiques (Venglovsky et al., 2009 ; Govasmark et al., 2011), c'est pour cette raison qu'un post-traitement des digestats de méthanisation peut, dans certains cas, être nécessaire avant utilisation de ces produits.

### **3.3. Post-traitements des digestats de méthanisation**

Des post-traitements sont souvent effectués en sortie de digesteurs avec pour objectif de faciliter leur gestion et valorisation en agriculture et d'améliorer leur innocuité.

Le premier traitement qu'un digestat peut subir à la sortie du digesteur est la séparation de phase. Ensuite, selon l'état du digestat et ses caractéristiques différents types d'autres post-traitements peuvent être utilisés.

La Fig 5 schématise les différents post-traitements applicables aux digestats de méthanisation selon leurs caractéristiques.

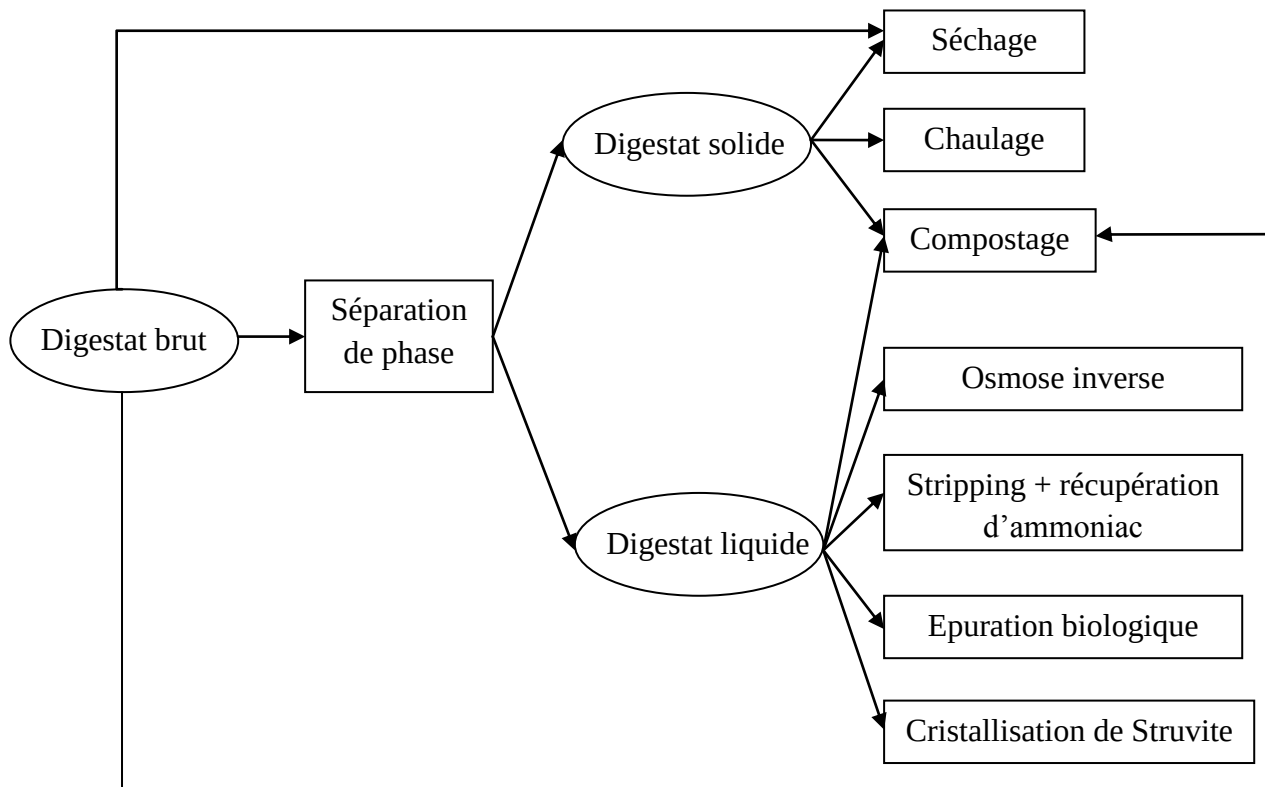


Fig 5 : Schéma des principaux modes de post-traitement des digestats

### 3.3.1. La séparation de phase

La séparation de phase est la technique la plus basique qui représente la première étape d'un second traitement.

Cette technique consiste en l'utilisation d'un équipement de séparation de phase qui permet de dissocier la phase liquide (MS < 5%) de la phase solide (MS > 30%). Ceci peut se faire à l'aide d'une presse à vis, une presse à courroie ou un filtre presse, ou par centrifugation (ADEME, 2011). Tous ces équipements ont des performances et des efficacités différentes qui dépendent également de la teneur en matière sèche du digestat brut initial.

La séparation de phase par presse à vis permet de séparer un digestat solide à taux de matière sèche de l'ordre de 20 à 55% d'un digestat liquide, à partir d'un digestat brut de départ ayant une teneur en matière sèche comprise entre 1 et 16% (ADEME, 2011).

La séparation de phase par centrifugation permet de passer d'un taux de matière sèche de 2-8% vers un digestat solide ayant une teneur en matière sèche de 18 à 30% (ADEME, 2011).

La presse à courroie peut être utilisée sur un digestat brut qui a une teneur en matière sèche de l'ordre de 3-7% pour donner un digestat solide avec une teneur en matière sèche comprise entre 21 et 25% (ADEME, 2011).

La séparation de phase par filtre presse permet d'avoir un digestat liquide et un digestat solide à 10% de matière sèche à partir d'un digestat brut plus ou moins liquide avec une teneur en matière sèche comprise entre 0,5 et 5% (ADEME, 2011).

Il existe aussi la séparation de phase par décantation et sédimentation mais ces deux techniques sont les moins efficaces vu les teneurs en matière sèche récupérées dans les phases solides de digestats qui ne dépassent pas les 5% avec un digestat de départ à 0,5% de matière sèche (ADEME, 2011).

La phase solide, récupérée suite à la séparation de phase, est composée essentiellement de matière organique et surtout de fibres et fractions ligneuses ; elle peut ensuite éventuellement être directement épandue, ou compostée ou peut subir un autre type de post-traitement. Cette phase est plus riche en matière sèche, elle est plus facile à manipuler, à transporter, à stocker et à épandre que le digestat liquide (ADEME, 2011).

La phase liquide, contient beaucoup de potassium et on y trouve la majorité de l'azote minéral du digestat brut ; cet azote se retrouve principalement sous forme de  $\text{NH}_4^+$ . Cette phase du digestat a des caractéristiques fertilisantes intéressantes et peut être post-traitée dans le but de la rendre conforme aux spécifications des normes « matières fertilisantes » (ATEE Club Biogaz, 2011). Cette phase est plus difficile à manipuler et il est préférable, dans un intérêt économique de l'épandre à proximité de l'installation.

### **3.3.2. Traitements spécifiques à la phase solide**

#### **a. Le compostage**

Dans certains cas, et selon l'origine des digestats, il est parfois nécessaire de passer par le compostage dans le but d'avoir un produit plus stable. Le compostage peut être appliqué au digestat solide et dans certains cas au digestat brut en fonction de son taux de matière sèche.

Le compostage se fait en deux étapes : la fermentation et la maturation qui se passent en quatre phases de changement de température comme montré sur la Fig 6:

- Une première phase mésophile durant laquelle la température de réaction est comprise entre 20 et 40°C. C'est la phase initiale du compostage. Durant les premiers jours de compostage, la présence de matières organiques facilement biodégradables entraîne une forte activité microbienne générant une rapide montée de température au cœur du compost.
- Une deuxième phase thermophile durant laquelle la température peut atteindre les 60°C et plus. Seuls les micro-organismes thermorésistants (bactéries) peuvent survivre à ces hautes températures. Une part importante de la matière organique est perdue sous forme de  $\text{CO}_2$  et l'assèchement du compost est lié à l'évaporation de l'eau.
- Une troisième phase de refroidissement, suivie de la quatrième phase de maturation durant lesquelles la température se situe entre 10 et 40°C. Durant cette phase, la diminution de la quantité de matières organiques facilement dégradables ralentit l'activité microbienne ce qui entraîne le refroidissement du compost. Au cours de la

maturation, se poursuit l'humification de la matière organique et la dégradation lente des composés les plus résistants qui n'ont pas été dégradés pendant les étapes précédentes. C'est l'étape la plus lente.

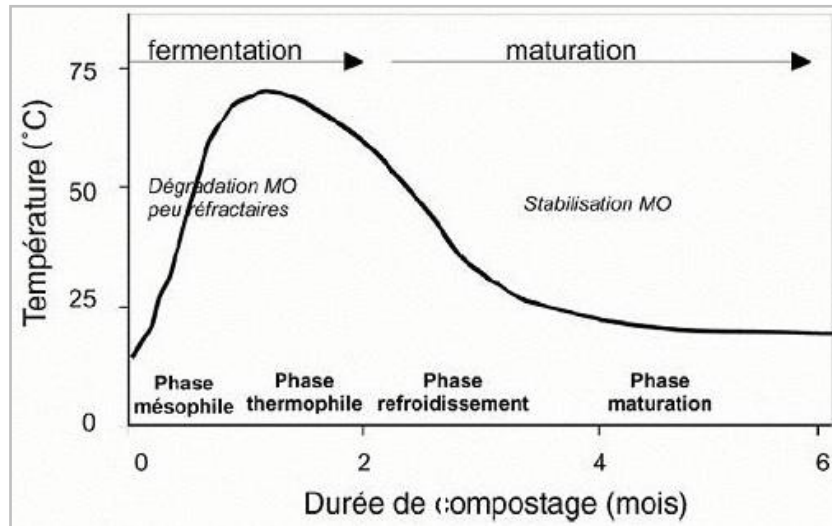


Fig 6 : Phases du compostage : évolution de la température en fonction du temps (adapté de Francou 2003)

Etant donné que la matière organique du digestat a déjà été dégradée durant la méthanisation, le compostage ne sera donc pas un compostage classique avec toutes ses étapes. En effet, le compostage des digestats peut être considéré comme seulement une phase de maturation d'une matière organique, en raison d'une plus faible montée en température.

Cependant, le traitement des digestats de méthanisation par compostage permet d'hygiéniser la matière organique du digestat en plus de la stabiliser d'avantage. Au cours du compostage, on observe une augmentation du pH ainsi que la diminution des concentrations en acides organiques, en carbone organique dissous (72 à 74% de diminution selon la durée du traitement), en solides totaux et volatils, en ammoniac (diminution de 30% à peu près) (Salminen et al., 2001) et aussi la diminution du rapport C/N en raison de l'appauvrissement en fraction facilement dégradable de la matière organique (Abdullahi et al., 2008). Cependant, au cours du compostage d'un digestat, la volatilisation d'ammoniac peut être la cause de la perte d'environ 50% d'azote (Salminen et al., 2001).

En France, le compostage des digestats de méthanisation est surtout appliqué pour des digestats issus d'ordures ménagères ou de biodéchets, ce qui permet de les valoriser en tant qu'amendement organique conforme à la norme NFU 44-051.

### **b. Le séchage**

Le séchage est une technique qui consiste en l'élimination de toute l'eau excédentaire qui persiste dans la phase solide du digestat après séparation de phase. Il peut également s'appliquer au digestat brut en cas de procédé par voie sèche. Il permet de réduire le volume du digestat, ce qui représente un avantage de point de vue stockage et conservation, ainsi que d'éliminer des pathogènes grâce à la haute température utilisée. Le digestat obtenu sera riche en phosphore et autres éléments, mais va perdre beaucoup d'azote par volatilisation, ce qui signifie la non conservation du potentiel fertilisant du digestat dans le cas de l'utilisation de cette technique (ADEME, 2011).

### **c. Le chaulage**

Cette méthode est très répandue principalement dans le traitement des boues des stations d'épuration mais elle est aussi efficace dans le traitement des digestats de méthanisation bien que pas assez utilisée actuellement en France. Elle consiste en un apport de chaux vive ( $\text{CaO}$ ) ou de chaux éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) et leur malaxage avec le digestat. Au contact de l'eau, la chaux vive réagit et produit de la chaleur selon la réaction  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  ce qui permet d'éliminer une grande partie des pathogènes et par conséquent obtenir un produit hygiénisé. Le chaulage a pour conséquence l'augmentation du pH du produit ce qui peut permettre d'utiliser les produits issus du chaulage en tant qu'amendements basiques pour équilibrer le pH de sols acides (ADEME, 2011).

## **3.3.3. Traitements spécifiques à la phase liquide**

Il existe différentes techniques de traitement des digestats liquides ; certaines techniques parmi celles citées ci-dessous ne sont pas encore utilisées en France ou sont très peu répandues. Les effets des traitements sur le produit final varient selon l'intrant ainsi que selon la technique même. C'est ce qu'illustre le tableau 5 qui montre la répartition des éléments fertilisants dans les différentes fractions issues des post-traitements des digestats.

### **a. L'osmose inverse**

L'osmose inverse est une technique utilisée surtout dans la purification d'eau contenant des matières dissoutes qui s'éliminent par un système de filtres qui ne laissent passer que les molécules d'eau. Le principe de cette technique est la séparation membranaire ou de sélectivité par diffusion. Comme son nom l'indique, c'est le phénomène inverse de l'osmose : il s'agit de l'écoulement ou la migration de l'eau d'un milieu plus concentré vers un milieu moins concentré à travers une membrane semi-perméable placée entre deux compartiments contenant des solutions de concentrations différentes. L'application de pression supérieure à la pression osmotique sur la solution la plus concentrée, fait diriger le flux d'eau en sens inverse du flux osmotique, c'est-à-dire de la solution la plus concentrée vers la solution la

moins concentrée. Appliqué aux digestats liquides, ce procédé donne naissance à quatre types de produits :

- Un produit solide représentant 18% du volume avec 28% de matière sèche qui a un aspect pâteux et qui est difficile à manipuler. Il contient environ 75% du phosphore.
- Un concentré d'ultrafiltration qui représente 12% du volume du digestat avec une teneur en matière sèche aux alentours de 17%. Dans ce produit on retrouve 13% de l'azote du digestat traité et 20% de phosphore.
- Un concentrât d'osmose inverse qui ne contient pas de solides et qui contient la majorité de l'azote du digestat avec 70% de l'azote sous forme de  $\text{NH}_4^+$  et qui contient aussi beaucoup de potassium. Il est aussi riche en sels ce qui consiste en une source d'inhibition pour les plantes et il peut aussi concentrer les micropolluants du digestat.
- Un effluent d'osmose inverse qui est dépourvu de tout élément, ressemblant ainsi à de l'eau et peut être rejeté dans l'environnement ou être utilisé comme eau de procès. C'est la fraction majoritaire obtenue suite à l'osmose inverse (53% de l'effluent initial) (ADEME, 2011)

#### **b. Le stripping et la récupération d'ammoniac**

La technique de stripping est connue dans le domaine de traitement et dépollution des nappes d'eau sous-terraines. Elle consiste en un pompage de l'eau polluée souterraine suivi par un transfert des polluants contenus dans cette eau en une phase gazeuse qui sera traitée séparément et dépolluée.

Le but de ce traitement est la récupération de l'ammoniac par volatilisation en milieu basique. La volatilisation de l'ammonium en ammoniac est provoquée par l'augmentation de la température et du pH de la solution jusqu'à 10, déplaçant l'équilibre  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  à 100 % vers l'ammoniac qui est ensuite absorbé par une solution d'acide.

Les produits obtenus sont un sous-produit solide, un digestat liquide appauvri en  $\text{NH}_4^+$  et une solution de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium valorisable en engrais liquide (ADEME, 2011).

#### **c. L'épuration biologique**

Il s'agit de la méthode classique de traitement des eaux usées, consistant en un apport de bactéries, en milieu aérobie. Appliquée aux digestats de méthanisation liquides, ces bactéries utilisent la matière organique restante dans le digestat et la dégradent pour assurer leur développement. A la fin du traitement, les bactéries constitueront les boues et le reste sera une solution équivalente à de l'eau traitée qui sera séparée de la boue formée. Cette technique n'est pas encore très utilisée actuellement.

#### d. La cristallisation de Struvite ou précipitation des phosphates

Cette méthode permet de dépolluer les effluents et de produire un composé d'intérêt agronomique. Son principe est simple : il s'agit, dans un milieu basique, d'ajouter et mélanger du magnésium au produit à traiter ; Ensuite par précipitation, les différentes fractions seront récupérées. On obtient ainsi un produit solide, un minéral contenant du magnésium, du phosphate et de l'ammonium appelé le Struvite à forte valeur agronomique pouvant être utilisé comme fertilisant (Celen et Turker, 2001 ; Hanhoun, 2011) et finalement un produit liquide contenant peu d'azote et de phosphate mais beaucoup de potassium.

Comme précédemment, cette technique n'est pas très utilisée actuellement dans le traitement des digestats de méthanisation.

Tableau 5 : Répartition des éléments fertilisants lors des post-traitements (ADEME, 2011)

|                                   |                                                          | Volume<br>% | MES<br>% | N total<br>% | Norganique<br>% | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>% | P<br>%  | K<br>%  |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------|----------|--------------|-----------------|-----------------------------------|---------|---------|
| Presse à vis                      | liquide                                                  | 80 - 90     | 45 - 80  | 75 - 92      | nd              | 89 - 97                           | 8 - 28  | 87 - 94 |
|                                   | solide                                                   | 10 - 20     | 20 - 55  | 8 - 25       | nd              | 3 - 11                            | 72 - 92 | 6 - 13  |
| Centrifugation                    | liquide                                                  | 93          | 52       | 78           | 79              | 90                                | 21 - 73 | 97      |
|                                   | solide                                                   | 7           | 48       | 22           | 21              | 10                                | 27 - 99 | 3       |
| Osmose inverse                    | solide après centrifugation                              | 18          | 70       | nd           | nd              | 18                                | 76      | 17      |
|                                   | concentré par ultrafiltration                            | 12          | 30       | nd           | nd              | 13                                | 20      | 12      |
|                                   | concentré par osmose inverse                             | 18          | 0        | nd           | nd              | 70                                | 4       | 70      |
|                                   | effluent liquide                                         | 53          | 0        | nd           | nd              | 0                                 | 0       | 0       |
| Stripping + oxydation catalytique | liquide                                                  | 91          | 52       | 36           | nd              | 27                                | 25      | 93      |
|                                   | solide                                                   | 7           | 48       | 22           | 17 - 25         | 10                                | 75      | 3       |
| Stripping + lavage acide          | liquide                                                  | 90          | 52       | 8            | 75 - 83         | 9                                 | 21 - 73 | 93      |
|                                   | solide                                                   | 7           | 48       | 22           | 17 - 25         | 10                                | 27 - 79 | 3       |
|                                   | NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>                          | nd          | nd       | nd           | nd              | 81                                | nd      | nd      |
| Evaporation                       | solide                                                   | 10 - 20     | 20 - 50  | 8 - 25       | nd              | 3 - 11                            | 8 - 28  | 6 - 13  |
|                                   | concentré                                                | 28          | 45 - 80  | 75 - 92      | nd              | 89 - 97                           | 72 - 92 | 87 - 94 |
|                                   | effluent                                                 | 62          | nd       | nd           | nd              | nd                                | nd      | nd      |
| Séchage thermique                 | liquide après presse à vis                               | 80 - 90     | 46       | 80           | nd              | 91                                | 8 - 28  | 87 - 94 |
|                                   | digestat séché                                           | 5           | nd       | 11           | nd              | nd                                | 72 - 92 | nd      |
|                                   | eau de lavage                                            | 2           | nd       | 9            | nd              | 9                                 | nd      | nd      |
| Struvite                          | solide (centrifugation + coagulant)                      | 7           | 48       | 22           | 17 - 25         | 10                                | 79      | 3       |
|                                   | liquide séparé des boues de magnésium-ammonium phosphate | 93          | 52       | nd           | nd              | 9                                 | 21      | 97      |
|                                   | boues de MAP                                             | nd          | nd       | nd           | nd              | 81                                | 43      | 0       |



### 3.4. Propriétés et caractéristiques des digestats de méthanisation

Un digestat de méthanisation se distingue des autres matières fertilisantes d'origine résiduelles telles que les composts, les boues ou tout autre produit issu du traitement biologique de déchets organiques. C'est, en effet, un produit riche en éléments nutritifs tels que le potassium, le calcium, le phosphore, l'azote, le magnésium,... dont les concentrations dépendent des matériaux d'origine (Fuchs et al., 2008). Concernant l'azote, le digestat se distingue par des fortes teneurs totales, ce qui explique les faibles rapports C/N, et en général des fortes proportions en ammonium (Tambone et al., 2009). Un digestat a aussi des teneurs plus faibles en matière organique par rapport aux intrants ; cette teneur diminue de 75% au cours de la digestion anaérobie. Les teneurs en acides gras volatils formés en début de digestion diminuent aussi fortement au cours de la digestion (Tambone et al., 2009).

Au cours de la digestion anaérobie, on observe également une concentration des métaux lourds dans les digestats par rapport aux déchets entrants en raison de la dégradation de la matière organique au cours du procédé (Tableau 6, Selling et al., 2008). Cependant, les concentrations en métaux lourds des digestats restent inférieures aux seuils autorisés par les législations (Montemurro et al., 2010).

Tableau 6 : Concentration en métaux lourds dans le maïs, le fumier de cheval et leurs digestats respectifs (Selling et al., 2008).

|                              | Cd<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Cr<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Cu<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Ni<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Pb<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Zn<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) |
|------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Maïs                         | 0,03±0,003                                | 0,9±0,05                                  | 4,6±0,8                                   | 1,8±1,2                                   | 0,3±0,2                                   | 18,8±0,9                                  |
| Digestat de maïs             | 0,05±0,004                                | 16±0,9                                    | 28,5±4,5                                  | 5,0 ±0,8                                  | 1,3±0,2                                   | 34,3±3,3                                  |
| Fumier de cheval             | 0,10±0,07                                 | 1,9±0,1                                   | 5,4±0,4                                   | 1,0 ±0,1                                  | 1,9±0,1                                   | 18,8±1,0                                  |
| Digestat de fumier de cheval | 0,26±0,01                                 | 10,3±0,5                                  | 14±0,4                                    | 3,8±0,1                                   | 3,2±0,4                                   | 43,2±2,5                                  |

### 4. Valorisation des digestats de méthanisation, conséquences agronomiques et environnementales

Au cours de la digestion anaérobie, approximativement 50% de la matière organique est convertie en méthane et en dioxyde de carbone provoquant ainsi une diminution de la quantité de carbone dans le digestat par rapport au déchet organique utilisé en méthanisation. En parallèle, la teneur en azote du digestat augmente de 20% environ par rapport aux intrants de la méthanisation (Tambone et al., 2010). En effet, dans une matière organique (déchet organique), la plupart de l'azote est liée aux protéines ; pendant le processus de méthanisation, une partie de cet azote organique lié est réduite par désamination en ammonium dissous. Par conséquent, la teneur en azote total est renforcée de 0,2% à 27% dans le digestat par rapport aux effluents bruts vu la diminution de matière sèche après la méthanisation, ce qui crée un effet de concentration de l'azote, en particulier minéral,

et d'autres éléments tels que potassium et phosphore soluble (Tambone et al., 2010). Cette augmentation de la concentration en azote est d'autant plus importante que le temps de séjour des matières dans le digesteur augmente. Elle permet, en cas de retour au sol des digestats, en comparaison des déchets bruts, une meilleure et rapide assimilation de l'azote par les plantes (Mignon, 2009).

Cette richesse des digestats de méthanisation en éléments nutritifs laisse supposer un important intérêt de leur valorisation en agriculture (Tambone et al., 2009). Par la valorisation agronomique des digestats, on entend leur utilisation agricole en tant que produits amendants ou fertilisants en se basant sur leurs propriétés et compositions chimiques et nutritionnelles et l'intérêt de ces dernières vis-à-vis du sol et de la plante. Malgré une faible connaissance des digestats de méthanisation, une plus large compréhension de leurs propriétés agronomiques et de leurs effets sur le sol et l'environnement commence à se développer (Nkoa, 2014). Ces propriétés et caractéristiques peuvent être étudiées grâce aux paramètres chimiques et biochimiques du produit. Le tableau 7 rassemble les principales caractéristiques chimiques et biochimiques de digestats relevées dans la littérature. Il s'agit pour chaque caractéristique d'une fourchette de variation globale incluant différents types de digestats.

Tableau 7 : Propriétés chimiques de digestats de méthanisation typiques (adapté de Nkoa, 2014)

| Paramètre                                                       | Valeur        | Références                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------|
| MS (%)                                                          | 1,5 – 45,7    | Svobda et al., 2013a et b ; Teglia et al., 2011a et b ; Guster et al., 2005  |
| MO (% MS)                                                       | 38,6 – 75,4   | Teglia et al., 2011a et b ; Möller et al., 2008 ; Voca et al., 2005          |
| N total (% MS)                                                  | 3,1 – 14      | Möller et al., 2008 ; Voca et al., 2005                                      |
| N total (% MF)                                                  | 0,12 – 1,5    | Guster et al., 2005 ; Kluge et al., 2008 ; Poetsch et al., 2004              |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> total (% MF)                       | 0,15 – 0,68   | Svobda et al., 2013a et b ; Ökologischen et Bodenschutz, 2008                |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (% N total)                        | 35 – 81       | Guster et al., 2005 ; Möller et al., 2008 ; Martin 2004                      |
| C total (% MS)                                                  | 36 – 45       | Möller et al., 2008                                                          |
| C/N                                                             | 2 – 24,8      | Guster et al., 2005 ; Möller et al., 2008                                    |
| P total (% MS)                                                  | 0,2 – 3,5     | Teglia et al., 2011a et b ; Pötsch, 2005 ; Voca et al., 2005                 |
| P total (% MF)                                                  | 0,04 – 0,26   | Möller et al., 2010 ; Ökologischen et Bodenschutz, 2008 ; Kluge et al., 2008 |
| K total (% MS)                                                  | 1,9 – 4,3     | Möller et al., 2010 ; Pötsch, 2005 ; Voca et al., 2005                       |
| K total (% MF)                                                  | 0,12 – 1,15   | Möller et al., 2010 ; Ökologischen et Bodenschutz, 2008                      |
| Mg total (% MF)                                                 | 0,03 – 0,07   | Kluge et al., 2008 ; Voca et al., 2005                                       |
| Ca total (% MF)                                                 | 0,01 – 0,023  | Pötsch, 2005 ; Kluge et al., 2008 ; Voca et al., 2005                        |
| S total (% MF)                                                  | 0,02 – 0,04   | Kluge et al., 2008                                                           |
| CEL/LIC                                                         | 0,22 – 1,71   | Tambone et al., 2009 ; Teglia et al., 2011a et b                             |
| CEC (meq/100 g)                                                 | 20,3 – 53,4   | Teglia et al., 2011a et b                                                    |
| Taux d'absorption d'O <sub>2</sub> (mg O <sub>2</sub> /h/kg MO) | 1,129 – 6,187 | Teglia et al., 2011a et b                                                    |
| pH                                                              | 7,3 - 9       | Chantigny et al., 2008 ; Kluge et al., 2008 ; Möller et al., 2008            |

MS matière sèche, MO matière organique, MF matière fraîche, CEL cellulose, LIC lignine

Connaissant les propriétés chimiques et biochimiques des digestats de méthanisation, un retour au sol de ces produits peut être envisagé en les considérant comme produits amendants ou fertilisants. Leurs effets sur les cycles de carbone et d'azote doivent donc être étudiés pour déterminer la valeur agronomique de ces produits.

La valeur agronomique des digestats de méthanisation est largement dépendante de l'origine des déchets traités ainsi que des post-traitements qui leurs sont appliqués avant leur apport au sol.

Une fois le digestat apporté au sol, une partie du carbone organique du digestat est dégradée par la microflore du sol et se minéralise sous forme de  $\text{CO}_2$  en tant que source d'énergie, le reste s'incorporant à la matière organique du sol sous réserve de l'absence de perte par lessivage de carbone organique dissous. L'azote apporté au sol par les digestats se trouve sous forme organique et surtout minérale. La minéralisation de la matière organique des digestats apportés produit, outre le  $\text{CO}_2$  mentionné précédemment mais également de l'azote minéral. Une partie de l'azote minéralisé est réincorporée à la matière organique du sol via les microorganismes dégradants. On parle d'organisation de l'azote. Quand les flux de minéralisation sont supérieurs aux flux d'organisation, la teneur en N minéral augmente dans le sol et on parle de minéralisation nette et la teneur en N minéral augmente dans le sol. A l'inverse quand les flux d'organisation sont supérieurs à ceux de minéralisation, on parle d'organisation nette et la teneur en N minéral dans le sol diminue. L'incorporation des C et N du digestat apporté à la matière organique du sol se fait donc soit via la microflore du sol (utilisation du C et du N comme source de C et N par les microorganismes), soit via l'incorporation directe d'une part de la matière organique des digestats à la matière organique du sol.

Les digestats sont riches en N minéral ammoniacal et ont un pH basique. Ces 2 paramètres sont favorables à la volatilisation de l'ammoniac. Cette volatilisation peut être représentée une proportion importante du N minéral apporté. C'est une émission polluante et cela diminue fortement la valeur fertilisante des digestats. La part volatilisée augmente si le digestat n'est pas enfoui dans le sol rapidement après apport et quand les conditions climatiques sont favorables à la volatilisation.

Le reste de l'azote minéral et minéralisé présent sous forme de  $\text{NH}_4$  se nitrifie formant ainsi du  $\text{NO}_3$  assimilable par les plantes mais dont une partie pourra être lessivée. Au cours de la nitrification, des émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  peuvent avoir lieu. La dénitrification peut également être liée au processus de dénitrification favorisée par la présence de C organique facilement biodégradable dans les digestats

Les digestats de méthanisation ont donc un double intérêt agronomique : contribuer au stock de C du sol et disponibilité d'azote aux plantes. Néanmoins, cet intérêt agronomique s'accompagne potentiellement d'impacts environnementaux qu'il faut chercher à minimiser : perte de valeur fertilisante par volatilisation ammoniacale, lixiviation de nitrates et émissions de gaz à effet de serre ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Il s'avère important d'étudier ces différents aspects pour une meilleure valorisation des digestats et une bonne maîtrise de leur apport au sol.

#### **4.1. Valeur amendante des digestats de méthanisation**

La valeur amendante d'un produit organique est sa capacité à entretenir les stocks de carbone dans le sol, elle est en rapport avec la stabilité de sa matière organique ou encore sa résistance à la biodégradation qui, une fois le produit apporté au sol, permet d'expliquer son devenir dans le sol. Cette valeur amendante peut être déterminée expérimentalement par le suivi de la minéralisation de la matière organique ou par l'utilisation des indicateurs de stabilité biologique.

##### **4.1.1. Biodégradabilité du carbone organique des digestats de méthanisation**

La qualité et les propriétés d'un digestat varient largement en fonction de l'origine et la nature des déchets utilisés comme matière première, ainsi que du type de procédé utilisé (mésophile, thermophile, voie humide ou sèche,...) ; ainsi la stabilité biologique, les teneurs en matière organique et la proportion résiduelle de composés biodégradables en sortie de procédé déterminent le pouvoir amendant d'un digestat et sa capacité à entretenir les stocks de carbone du sol après apport.

La teneur en matières organiques est l'un des critères utilisés dans l'évaluation du pouvoir amendant d'un produit organique ; pour un digestat de méthanisation, elle varie largement entre 40 et 85% par rapport à la matière sèche en fonction de la nature des déchets utilisés (Teglia et al., 2011a). De même, la demande biochimique en oxygène, la concentration de carbone organique dissout et le ratio C/N correspondant sont considérés comme indicateurs de la biodégradabilité de la matière organique des digestats (Alburquerque et al., 2012a ; Möller et Müller, 2012).

En outre, les cinétiques de biodégradation de la matière organique des digestats peuvent être mesurées au laboratoire au cours d'incubations qui permettent de suivre la décomposition du carbone et ainsi permettent de déterminer le pouvoir amendant du produit et sa capacité à entretenir le stock de carbone du sol (Lashermes et al., 2009).

Cayuela et al.(2010) ont montré que l'apport de digestats au sol et plus généralement de produits organiques à faible ratio C/N a pour conséquence l'augmentation immédiate du taux de respiration au niveau du sol qui atteint un pic au bout des trois premiers jours après apport au sol indiquant la présence d'une fraction organique facilement biodégradable (Alburquerque et al., 2012a et b). La matière organique des digestats est décrite également par un second compartiment plus résistant qui se décompose plus lentement (Alburquerque et al., 2012a et b). Ces cinétiques de minéralisation sont décrites à l'aide de modèles mathématiques à 2 compartiments se dégradant selon des cinétiques d'ordre 1 et/ou 0 (Cayuela et al., 2010a ; Alburquerque et al., 2012b ; Galvez et al., 2012 ; Schouten et al., 2012).

La décomposition de la matière organique des digestats est plus faible que celle des produits non digérés ou d'autres résidus organiques de procédés énergétiques (Cayuela et al., 2010a ; Johansen et al., 2013 ; Marcato et al., 2009). Ceci est dû à la décomposition d'une partie du

carbone organique au cours de la digestion anaérobie qui a permis de produire le biogaz. Le carbone restant est normalement récalcitrant et difficilement biodégradable, expliquant ainsi la plus faible biodégradabilité de la matière organique des digestats par rapport à des produits non digérés. Cependant cette biodégradabilité peut rester forte avec 30 à 60% de carbone minéralisé (Cayuela et al., 2010a ; Albuquerque et al., 2012b).

A titre d'exemple, la Fig 7 compare les cinétiques de biodégradation du carbone organique d'un lisier et d'un lisier digéré, mettant en évidence la stabilisation de la matière organique par la méthanisation qui s'illustre par une minéralisation de carbone de l'ordre de 10-12% au bout de 3 mois d'incubation pour le lisier digéré alors qu'elle est de 18-20% dans le lisier non digéré (Marcato et al., 2009). Ce résultat montre l'intérêt de la méthanisation dans la stabilisation de la matière organique d'une matrice, bien que ceci ne soit pas l'objectif de la méthanisation qui est avant tout la production d'énergie.

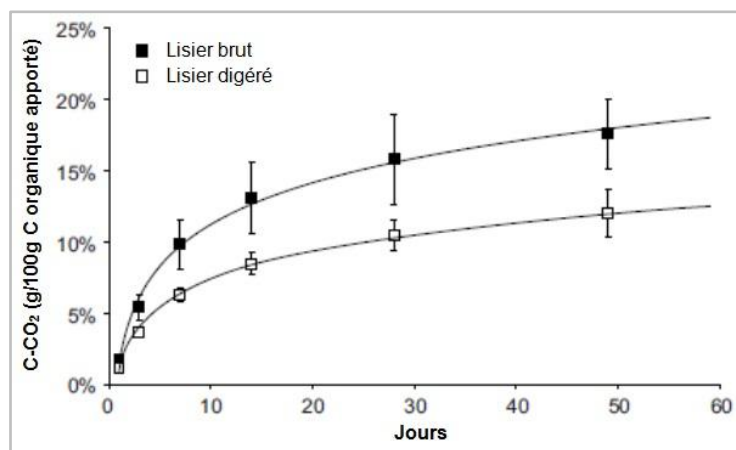


Fig 7 : Minéralisation cumulée du carbone de lisier brut et de lisier digéré durant 60 jours d'incubation (Marcato et al., 2009)

Cayuela et al. (2010a) ont étudié les cinétiques de minéralisation et le pouvoir amendant de plusieurs résidus organiques issus de filières énergétiques dont des digestats ; ils ont montré que les digestats avaient un pouvoir amendant plus important que d'autres résidus tels que les résidus de biocarburant de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> génération. Les digestats ont, en effet, une capacité à entretenir les stocks de carbone qui est supérieure à celle d'autres produits organiques (Fig 8). Les digestats de fumier et de lisier utilisés dans l'étude de Cayuela et al. (2010a) permettent d'avoir entre 60 et 70% de carbone résiduel. Le digestat de fumier (CMD dans la Fig 8) permet un stockage plus important du carbone que le fumier non digéré (CM en Fig 8).

Cette même étude montre aussi l'effet de l'origine du digestat sur sa capacité à entretenir le stock de carbone du sol. En effet, le digestat de fumier CMD stocke plus de carbone que le digestat de lisier PSD confirmant ainsi le rapport entre stockage de carbone dans le sol et type de déchets utilisés en méthanisation.

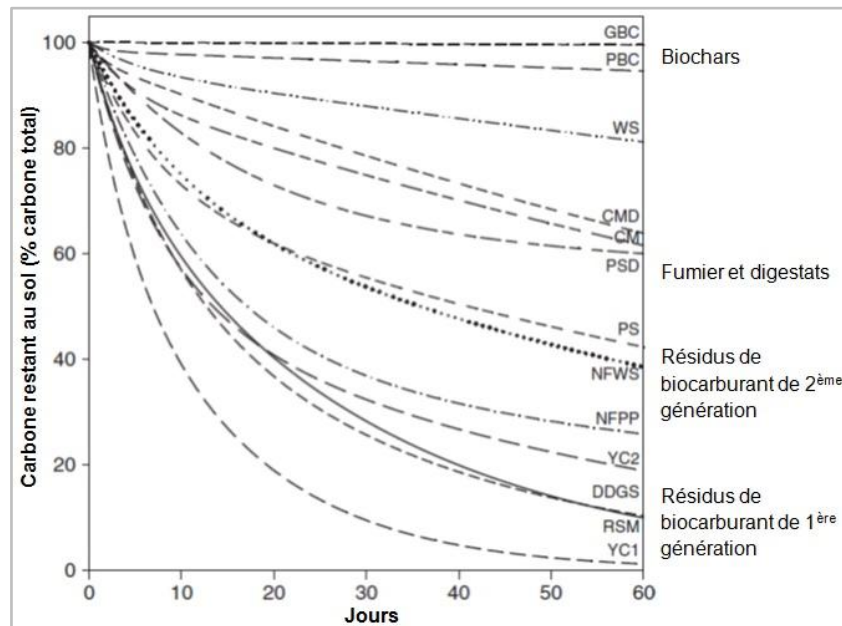


Fig 8 : Fraction de carbone organique restant dans le sol selon un modèle de décomposition à deux compartiments, après apport de différents résidus organiques au sol (Cayuela et al., 2010a)

Peu d'études ont établi actuellement l'effet de la séparation de phase d'un digestat ou l'effet d'un autre type de post-traitement sur sa valeur amendante.

Dans une étude portant sur la biodégradabilité du carbone organique et la valeur amendante de digestats de méthanisation, De la Fuente et al. (2013) ont montré que la séparation de phase effectuée sur un digestat brut permet d'avoir un digestat solide biologiquement stable et un digestat liquide beaucoup moins stable. Le digestat solide minéralise moins de carbone que le digestat brut et le digestat liquide. La faible minéralisation du carbone des digestats solides est due à des fortes teneurs en matière organique ligno-cellulosique qui s'est accumulée dans cette fraction suite à la séparation de phase. Cette matière organique récalcitrante est le résultat de la dégradation de la matière organique labile au cours de la méthanisation.

Le carbone des digestats liquides est plus biodégradable que celui des digestats solides et bruts. Ceci est probablement dû à la présence de la fraction de matière organique la plus biodégradable dans ce digestat. Le digestat brut est donc un intermédiaire entre le digestat solide et le digestat liquide en terme de biodégradabilité du carbone.

Le post-traitement le plus utilisé actuellement, autre que la séparation de phase, est le compostage, connu par sa capacité à stabiliser la matière organique qui devient partiellement humifiée et résistante à la biodégradation à la fin de ce processus de post-traitement (Bernal et al., 1998). De La Fuente et al. (2013) ont montré que l'apport de digestat composté au sol s'accompagnait par un rapide pic de production de CO<sub>2</sub> qui correspond à la dégradation d'une matière organique facilement dégradable dès l'apport du compost au sol. Suite à ce pic, la biodégradation est lente et stable montrant l'importance de la fraction de matière organique récalcitrante dans ces produits. Cette étude de De La Fuente et al. (2013) a donc démontré que

le compostage de digestat solide permet de poursuivre la stabilisation de sa matière organique conduisant ainsi à une plus faible biodégradabilité du carbone et un plus important potentiel de stockage correspondant à une plus importante valeur amendante des digestats compostés par rapport aux digestats solides.

Outre la biodégradabilité du carbone, la composition biochimique d'un produit organique sert d'indicateur de sa valeur amendante par l'intermédiaire de la détermination d'indicateurs de stabilité biologique. Pour les digestats de méthanisation, aucun indicateur spécifique de stabilité biologique n'a été développé ; néanmoins des indices existants ayant été développés pour d'autres types de produits organiques peuvent être valables pour ces digestats de méthanisation aussi.

#### **4.1.2. Composition biochimique des digestats de méthanisation et rapport avec la stabilité biologique**

La valeur amendante des digestats de méthanisation et principalement la décomposition de leur carbone organique est, comme tout amendement organique, largement dépendante de leur caractéristiques biochimiques. La biodégradabilité du carbone est en effet fonction des teneurs en fractions biochimiques facilement biodégradables et fractions difficilement biodégradables.

La détermination des fractions facilement biodégradables et celles difficilement biodégradables peut se faire par le moyen des fractionnements biochimiques tel que le fractionnement Van-Soest qui, dans les végétaux, permet de séparer une fraction soluble contenant des protéines, des carbohydrates et d'autres composés solubles, ainsi qu'une fraction cellulosique, de l'hémicellulose et de la lignine (Van-Soest et Wine, 1967). Ce fractionnement biochimique a été utilisé pour caractériser les amendements organiques sans qu'il soit certain que les fractions extraites correspondent exactement aux fractions biochimiques extraites dans les végétaux. C'est pourquoi, on parle plutôt d'extraction de fractions hemicellulose-like, cellulose-like, lignine-like.

Au cours de la digestion anaérobie, la fraction labile de la matière organique se dégrade en premier en produisant du biogaz (Schievano et al., 2009). La dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose quant à elle, se déclenche suite à la diminution de la concentration en solides totaux (Schievano et al., 2009). La dégradation de ces composés labiles provoque l'augmentation des concentrations en molécules les plus stables et récalcitrantes (lignine et composés ligneux) qui s'accumulent dans le digestat final (Marcato et al., 2009) suggérant ainsi que la digestion anaérobie engendre une augmentation de la stabilité biologique (Schievano et al., 2009 ; Tambone et al., 2009 ; Tambone et al., 2010).

Dans le but de déterminer l'effet de la digestion anaérobie sur la composition biochimique d'un produit organique, Marcato et al. (2009) ont comparé un digestat de lisier au même lisier frais sans digestion (Fig 9), ils ont trouvé que les deux produits ont la même tendance de distribution des composés organiques avec une fraction labile dominante et des composés cellulosiques et ligneux faibles. Par ailleurs, cette étude a montré que suite à la digestion anaérobie, la teneur en fractions labiles diminue dans le lisier digéré comparé au lisier non

digéré tandis que la teneur en fractions ligneuses, en cellulose et en hémicellulose augmente très légèrement après la digestion anaérobie. Ces fractions sont en effet moins facilement biodégradables et contribuent au caractère récalcitrant de la matière organique des matières digérées. L'augmentation de leur concentration dans le digestat de méthanisation confirme le rôle de la digestion anaérobie dans la stabilisation de la matière organique (Tambone et al., 2009).

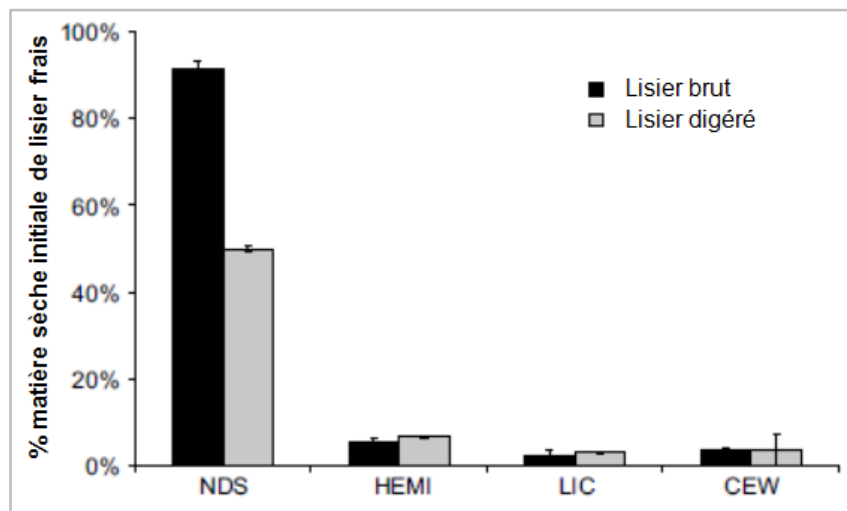


Fig 9 : Fractionnement biochimique de lisier et de lisier digéré (Marcato et al., 2009)

A partir de la composition biochimique de composts, il est possible de déterminer les ratios de maturité de la matière organique tels que lignine / (cellulose + hémicellulose) (Francou, 2003) ou (cellulose + hémicellulose) / lignine qui est un indice du degré d'humification ou encore le ratio cellulose / lignine. Néanmoins aucune relation linéaire n'est définie entre ces ratios et la biodégradabilité de la matière organique des digestats (Teglia et al., 2011a) ; ce qui signifie que la connaissance de ces fractions biochimiques uniquement ne permet pas de juger de la stabilité de la matière organique ni de sa capacité à approvisionner le sol en carbone, d'où l'intérêt des indices de stabilité biologique de la matière organique.

ISB et ISMO sont des indices de stabilité biologique de la matière organique qui considèrent la composition biochimique dans le but de déterminer le degré de stabilité biologique d'un produit organique. L'indice ISMO définit la contribution de la matière organique exogène dans l'apport et la conservation des stocks de carbone du sol (Lashermes et al., 2009) et se calcule comme suit :

$$\text{ISMO} = 44,5 + 0,5 \text{ SOL} - 0,2 \text{ CEL} + 0,7 \text{ LIC} - 2,3 \text{ min C3} \quad (\text{Lashermes et al., 2009})$$

Avec SOL : fractions solubles en % MO

CEL : cellulose en % MO

LIC : lignine en % MO

min C3 : carbone minéralisé au jour 3 d'incubation en %



En plus de la quantification des fractions biochimiques de la matière organique, il est possible de les qualifier pour mieux comprendre l'effet de chaque type de composés sur la stabilité du produit organique. Selon Tambone et al. (2009), cinq types de carbone peuvent être distingués dans les digestats de méthanisation :

- à courte chaîne aliphatique (tels que les acides gras volatils et molécules stéroïdes), disponibles à la biodégradation
- à longue chaîne aliphatique (bio-polymères aliphatiques de plantes) et protéines,
- les O-alkyl (polysaccharides) : carbone récalcitrant difficilement biodégradable
- carbone aromatique (lignine) : carbone résistant à la biodégradation
- carbonyle dans les esters aliphatiques, groupes carboxyle et carboxyle-amide

Cet aspect d'étude de l'effet de la caractérisation biochimique des digestats sur leur valeur amendante n'est actuellement pas développé bien que semble intéressante et sera étudié dans ce travail.

#### **4.2. Valeur fertilisante azotée des digestats de méthanisation**

La valeur fertilisante exprime la capacité d'un produit à apporter de l'azote disponible sous forme minérale pour les plantes après apport au sol. Cet azote disponible provient à la fois de l'azote minéral initialement présent dans le produit et aussi de la minéralisation de l'azote organique. Il est ainsi indispensable de suivre l'évolution de l'azote minéral et la minéralisation de l'azote organique dans le sol après apport du produit organique. Il est aussi important d'identifier les possibles pertes d'azote par volatilisation ammoniacale et/ou par émissions gazeuses. Ce suivi peut se faire par des expérimentations au laboratoire ainsi que par des expérimentations au champ ; ces dernières permettent de plus d'identifier les effets de l'apport azoté sur les rendements des cultures et permet d'étudier l'efficacité de la fertilisation.

Un digestat de méthanisation est un produit riche en azote dont une faible proportion est organique tandis que le reste est minéral, principalement sous forme ammoniacale  $\text{N-NH}_4$ , provenant de la minéralisation de l'azote organique des déchets au cours de la méthanisation (Fuchs et al., 2008 ; Pognani et al., 2009) avec des teneurs qui peuvent varier de 16 à 76 g/kg de matière sèche selon la nature des intrants et donc un rapport C/N faible (ADEME, 2011). Ceci signifie que les digestats de méthanisation peuvent permettre une forte disponibilité de N minéral pour les plantes, rapidement après leur apport, suggérant qu'ils peuvent être apportés au sol en tant que fertilisants (Möller, 2009).

Différents facteurs affectent la disponibilité d'azote après apport du digestat ou autre produit organique au sol tels que le rapport C/N du produit, sa teneur en azote (Zeng et al., 2010 ; Galvez et al., 2012), l'efficacité de l'utilisation microbienne du carbone et de l'azote et le rapport C/N de la biomasse microbienne du sol (Flavel et Murphy, 2006). D'autre part, il existe un fort rapport entre la disponibilité de l'azote d'une part et la biodégradabilité du carbone et la minéralisation de l'azote organique d'autre part suggérant l'efficacité de ces deux paramètres, comparés aux teneurs totales en carbone et en azote, comme indicateurs de

la disponibilité de l'azote (Hadas et al., 2004). En effet, Galvez et al. (2012) ont montré que la décomposition de la matière organique est proportionnelle à la teneur du produit organique en azote total ; de même, Alburquerque et al. (2012a) ont montré qu'une forte corrélation négative existe entre la minéralisation nette de l'azote organique et la biodégradation du carbone avec un coefficient de l'ordre de -0,949.

Lors de l'apport de digestats de méthanisation au sol, une partie du carbone sert comme source de carbone et d'énergie pour la microflore du sol et l'azote sert de nutriment ; les micro-organismes du sol décomposent le carbone organique en récupérant de l'énergie indispensable pour les réactions d'hydrolyse et de désamination de l'azote organique pour produire les acides aminés servant dans la synthèse protéique et aussi produire l'azote minéral (N'Dayegamiye et al., 2007).

Néanmoins, vu la richesse des digestats de méthanisation en azote ammoniacal (De la Fuente et al., 2013), un phénomène d'immobilisation ou organisation de l'azote minéral est souvent observée. Ce phénomène est d'autant plus important que durant la méthanisation des composés organiques facilement disponibles s'accumulent suite à un déséquilibre de dégradation de la matière organique pour produire du biogaz. Ceci a pour conséquence donc une accumulation de composés instables (facilement biodégradables) (Schievano et al., 2010). Ces composés peu stables biologiquement, dès l'apport du digestat au sol, renforcent l'activité microbienne du sol, ce qui résulte en une forte biodégradation du carbone organique (De La Fuente et al., 2010 ; Kirchmann et Lundvall, 1993) qui s'accompagne par une importante demande en oxygène, ce qui appauvrit le sol en oxygène et entraîne également une immobilisation de l'azote (Bernal et Kirchmann, 1992 ; Kirchmann et Lundvall, 1993 ; De La Fuente et al., 2013). Cette immobilisation s'observe dès l'apport du digestat et s'atténue au bout de quelques jours (Fig 10).

Après la forte immobilisation de l'azote ammoniacal, une minéralisation a lieu produisant ainsi des fortes quantités d'azote nitrique qui a pour résultat l'augmentation de la teneur en azote minéral du sol (Alburquerque et al., 2012a).

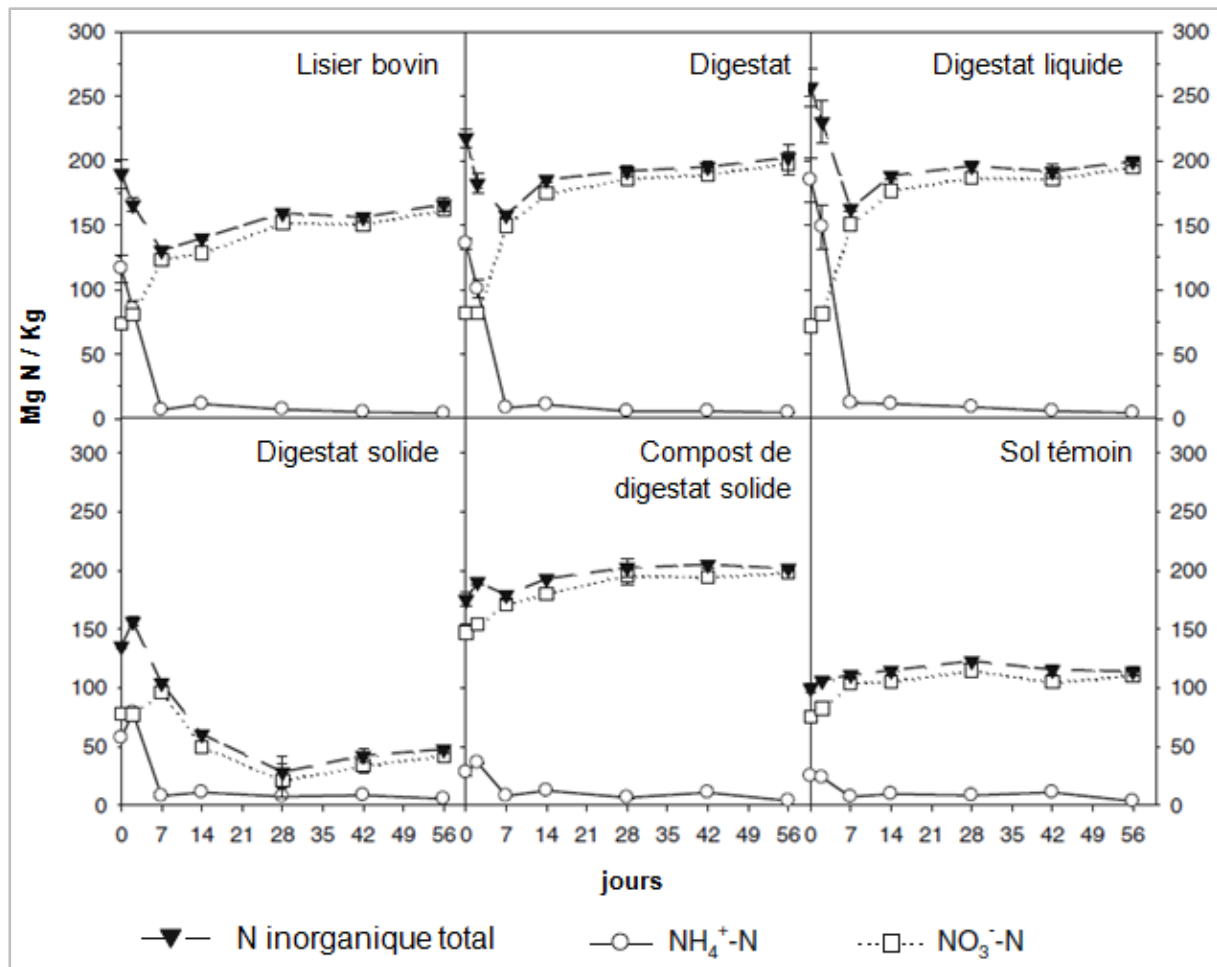


Fig 10 : Evolution de l'azote inorganique à partir de différents matériaux ajoutés au sol (De La Fuente et al., 2013)

Comparé à un produit non digéré, un digestat de méthanisation appliqué au sol montre une disponibilité d'azote plus importante en raison de sa plus forte teneur en azote ammoniacal qui garantit la disponibilité d'azote minéral dans le sol malgré le risque de fortes pertes par volatilisation (De Boer, 2008). De La Fuente et al. (2013) ont prouvé ceci en comparant l'évolution de l'azote minéral à partir d'un lisier bovin et de son digestat. Le lisier non digéré avec moins d'azote ammoniacal, nitrifie moins donnant ainsi des teneurs en azote minéral inférieures à celles obtenues à partir du digestat (Fig 10).

La séparation de phase appliquée à un digestat donné à la sortie du digesteur, a pour conséquence une accumulation du phosphore et de l'azote organique dans le digestat solide (Möller et al., 2010) qui contient jusqu'à 18 fois moins d'azote minéral que le digestat brut (ADEME, 2011). Le digestat liquide, par ailleurs, accumule l'azote minéral (Möller et al., 2010) ; ceci suggère une plus forte disponibilité de l'azote à partir du digestat liquide et par conséquent une plus forte valeur fertilisante de ce dernier. Enfin, selon De La Fuente et al. (2013), un digestat liquide a l'avantage, comparé à un digestat solide, d'immobiliser moins d'azote (Fig 10). Ceci n'exclut pas la possibilité de perte d'azote par dénitrification puisque ces digestats permettent une forte activité respiratoire microbienne qui diminue le taux

d'oxygène dans le sol favorisant ainsi la perte d'azote généralement sous forme de protoxyde d'azote (Dendooven et al., 1998).

Le compostage d'un digestat solide diminue le risque d'immobilisation, selon De La Fuente et al. (2013), (Fig 10) vu sa plus faible teneur en  $\text{N-NH}_4$  par rapport au digestat brut ; néanmoins un compost n'aura pas obligatoirement une moindre disponibilité d'azote puisque ce produit est plus riche en matière organique qui se dégrade après apport au sol pour libérer de l'azote minéral. Ceci reste fonction de l'origine du digestat.

Une étude de la valeur fertilisante des digestats de méthanisation conduite au champ en épandant, en hiver, du lisier de porc, du lisier bovin, du digestat de lisier de porc et du digestat de lisier bovin à différentes teneurs en matières sèches a montré, d'une part, une meilleur utilisation de l'azote avec un digestat de lisier qu'avec du lisier non digéré (Fig 11), ce qui montre l'effet de la digestion anaérobie sur l'amélioration du pouvoir fertilisant des matières organiques. D'autre part, cette étude a montré un plus important pouvoir fertilisant du digestat de lisier de porc par rapport à celui du digestat de lisier bovin ce qui montre l'effet de l'origine d'un digestat sur sa valeur fertilisante. De même, cette étude a montré qu'un lisier à plus faible teneur en matière sèche a un pouvoir fertilisant plus important qu'un digestat à forte teneur en matière sèche, c'est-à-dire qu'un digestat plus liquide a un pouvoir fertilisant plus important qu'un digestat solide, confirmant ainsi l'intérêt de la séparation de phase dans l'amélioration de la disponibilité de l'azote à partir des digestats de méthanisation (Fig 11) (Sorensen et Moller, 2008).

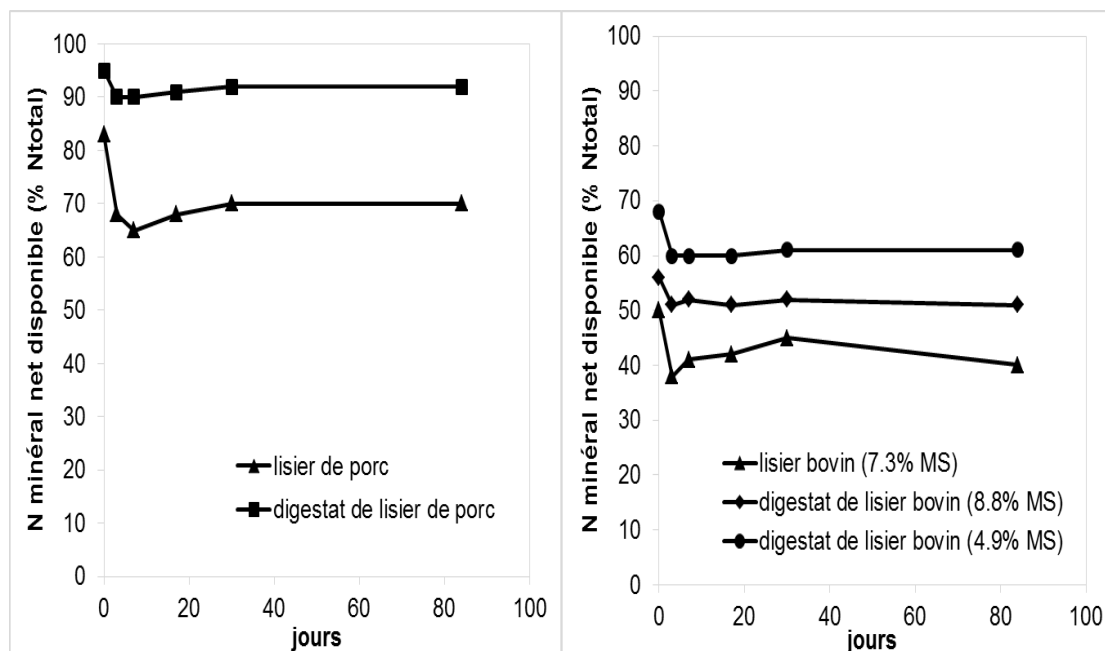


Fig 11 : Disponibilité de l'azote dans le sol après application de digestats de fumiers porcin et bovin et des fumiers non digérés respectifs à un sol sableux limoneux (Sorensen et Moller, 2008)

Des études ont montré que la valeur fertilisante d'un digestat de méthanisation est élevée, principalement la première année après application au sol et surtout quand le digestat est directement incorporé au sol (Möller et Müller, 2012). Les digestats de méthanisation ont montré aussi leur efficacité même à des faibles températures (Kelderer et al., 2008). Ces études ont montré, par ailleurs, que peu d'azote organique reste dans le sol après la saison de culture ce qui réduit l'effet à long terme de l'azote résiduel ainsi que l'effet à long terme du lessivage de l'azote (Sorensen et Moller, 2008). De plus, des études ont montré que le fort pouvoir fertilisant des digestats de méthanisation permet de les utiliser comme substituant aux engrais minéraux (Montemurro et al., 2010). Ceci a été prouvé par une étude de Brikmose et Pedersen (2009) qui a montré que si un agriculteur fertilise du blé d'hiver, par exemple, avec 170 kilogrammes d'azote total provenant d'un digestat de lisier, il peut économiser environ 54 kilogrammes d'azote sous forme d'engrais minéraux et avoir le même rendement de cultures.

En ce qui concerne les rendements des cultures, en comparant un produit organique digéré au même produit non digéré, des effets contradictoires ont été relevés dans la littérature : certaines études montrent qu'il n'existe aucun effet sur les rendements des cultures (Loria et Sawyer, 2005 ; Möller et al., 2008 ; Pötsch, 2005), quant à certaines autres, elles montrent un effet positif des digestats de méthanisation (Odlare, 2005). Cet aspect reste encore peu développé dans la littérature qui s'intéresse surtout aux caractéristiques chimiques et agronomiques des digestats de méthanisation.

De même, pour pouvoir juger de la valeur fertilisante ainsi que la valeur amendante des digestats de méthanisation, il est indispensable de tenir compte des impacts environnementaux associés à l'intérêt agronomique de ces produits, principalement de leur forte tendance à perdre de leur valeur fertilisante par volatilisation ammoniacale ainsi que par dégagements de gaz à effet de serre.

### **4.3. Impacts environnementaux de l'apport des digestats au sol**

L'apport de digestats de méthanisation au sol peut avoir des effets néfastes sur le sol et l'environnement ; il peut aussi faire l'objet d'une perte en valeur agronomique principalement par la perte de l'azote sous forme de gaz à effet de serre et/ou par volatilisation ammoniacale, ce qui implique ainsi la diminution de la valeur fertilisante de ces digestats.

#### **4.3.1. Emissions de gaz à effet de serre**

Les potentielles émissions de gaz à effet de serre représentent un inconvénient de l'apport de fertilisants au sol vu leur contribution au réchauffement climatique de la planète en plus de leurs effets quant à la perte en valeur amendante et fertilisante.

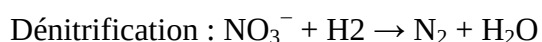
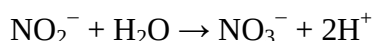
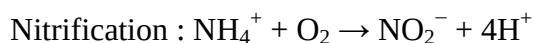
Les principaux gaz à effet de serre issus du traitement biologique (de la biodégradation de la matière organique) et de son apport au sol sont le méthane (CH<sub>4</sub>) dont les émissions à partir

des digestats lors de l'apport au sol sont faibles (Pezzolla et al., 2012), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O).

Le dioxyde de carbone se forme suite à la décomposition de la matière organique dans le sol et est le résultat de la respiration microbienne.

Le protoxyde d'azote se forme en tant que produit intermédiaire au cours des mécanismes de nitrification, généralement dans les sols limoneux, ou dénitrification de l'azote dans les sols argileux principalement (Rochette et al., 2008 ; Wrage et al., 2001), il peut être formé dans le sol suite à une forte respiration microbienne dans ce dernier conduisant à la diminution de la concentration en oxygène qui est suivi par la dénitrification et par conséquent la perte d'azote sous forme d'oxyde nitreux (Clemens et Huschka, 2001 ; Dendooven et al. ; 1998 ; Petersen et al., 1996), ceci est influencé par plusieurs facteurs, dont le climat (Moller et al., 2009), la nature du produit apporté au sol (Mallard et al., 2006) et la composition chimique des digestats (Galvez et al., 2012), la teneur du sol en matières organiques disponibles (Johansen et al., 2013), les processus microbiens se déroulant dans le sol (Bateman et Baggs, 2005), l'humidité du sol qui en augmentant participe à l'augmentation des flux de N<sub>2</sub>O (Senbayram et al., 2009 ; Smith, 2004 ; Wulf et al., 2002) et la texture et type du sol (Moller et al., 2009 ; Schouten et al., 2012) ; en effet, un sol plus aéré comme le sol sableux présente un moindre risque de perte d'azote sous forme de protoxyde d'azote (Schouten et al., 2012) par rapport à un sol argileux où les émissions sont beaucoup plus élevées (Chantigny et al., 2010).

Les mécanismes de nitrification et de dénitrification se déroulent donc selon les équations ci-dessous :



Dès l'apport au sol du digestat, vu la forte teneur de ce produit en azote ammoniacal, le mécanisme de nitrification se déclenche libérant ainsi du N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère ; ces émissions de N<sub>2</sub>O sont généralement détectées pendant les premiers jours après apport et coïncident avec le maximum de dégagement de dioxyde de carbone (Cayuela et al., 2010b ; Galvez et al., 2012). En effet, durant la méthanisation, et suite à la biodégradation de la matière organique en vue de produire du biogaz, la concentration en matière organique biodégradable diminue dans le digestat donnant ainsi un digestat moins riche en matière organique labile en comparaison avec le produit utilisé en intrant. Dès l'apport des digestats au sol, la nitrification du NH<sub>4</sub> augmente. La matière organique restante dans le digestat commence à se décomposer donc dès l'apport du digestat au sol favorisant ainsi la nitrification.

Suite à la forte décomposition de la matière organique, peu de carbone organique reste dans le digestat (ou le sol), ce carbone restant est de nature récalcitrante et se décompose très peu. La faible teneur en matière organique labile ainsi que le manque d'oxygène dans le milieu (puisque déjà utilisé par les microorganismes du sol dans les mécanismes respiratoires) ont

ensuite pour effet la limitation de la nitrification et donc la diminution des émissions gazeuses azotées (Petersen et al., 1996 ; Schouten et al., 2012) qui sont beaucoup plus faibles que les émissions pouvant être détectées à partir des déchets ou intrants de la méthanisation (Chantigny et al., 2007 ; Petersen et al., 1996 ; Schouten et al., 2012). Néanmoins, la dénitrification se déclenche après la nitrification suite au manque d'oxygène. Ceci permet la production de  $N_2O$  qui se stabilise au bout de quelques temps après l'apport.

Les émissions gazeuses augmentent dans le cas de faibles rapports carbone organique total / azote total et fortes teneurs en azote minéral (Cayuela et al., 2010b ; Velthof et al., 2002) ; ainsi, les émissions cumulées de  $N_2O$  sont linéairement reliées aux teneurs en azote minéral du produit (Chantigny et al., 2010).

Pour étudier l'effet de la digestion anaérobie sur les émissions de gaz à effet de serre, Schouten et al. (2012) ont suivi pendant 80 jours les émissions de  $N_2O$  à partir d'un digestat de méthanisation, d'un fumier et d'un biochar. L'étude a montré une plus forte émission de  $N_2O$  à partir du fumier comparé au digestat de méthanisation et au biochar (Fig 12) montrant ainsi l'intérêt de la digestion anaérobie dans la limitation des émissions gazeuses après apport au sol du produit organique. Les émissions de  $N_2O$  à partir de ces derniers ont été nulles durant tout le début de l'essai en raison du manque d'eau. Le processus de dénitrification est observé après humidification qui a déclenché les émissions qui ont été encore plus favorisées par le dégel. Ce résultat montre que le taux d'humidité du sol a un effet sur les émissions de gaz à effet de serre ; en effet, selon Arriaga et al. (2010) la nitrification a lieu quand les pores du sol sont saturés à un taux entre 30% and 60% et la dénitrification quand les pores sont saturés entre 60% et 90%.

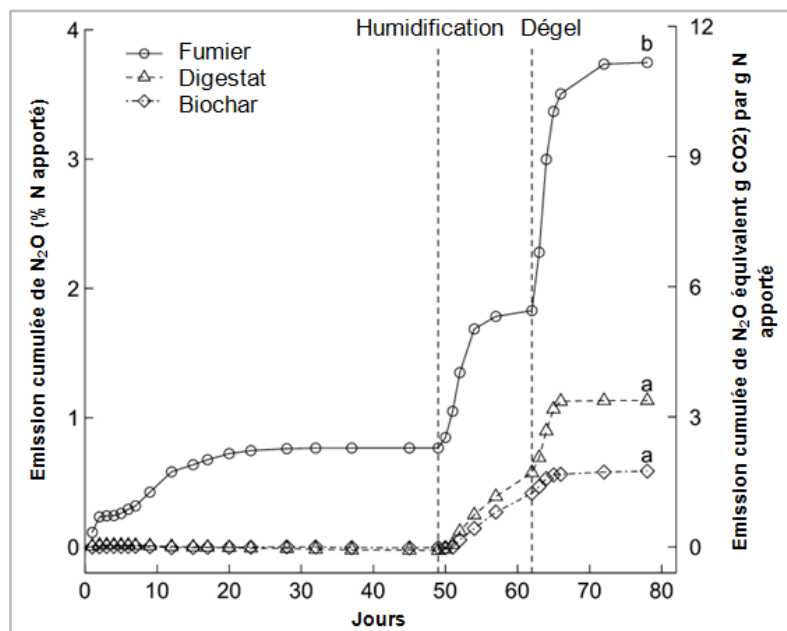


Fig 12 : Emissions cumulées de  $N_2O$  après application de fumier, digestat et biochar au sol. Les lettres a et b montrent les différences significatives (après 78 jours) selon le test de Tukey ( $P < 0,05$ ) (Schouten et al., 2012)

Les émissions de protoxyde d'azote après apport au sol des digestats de méthanisation sont considérées comme faibles (< 1% de l'azote total apporté) par rapport à d'autres produits organiques ainsi que par rapport aux déchets organiques utilisés en intrant de la méthanisation. Ceci est dû à l'appauvrissement en matière organique labile des digestats par rapport aux déchets organiques suite à la conversion de cette matière organique en biogaz (Cayuela et al., 2010b).

Börjesson et Berglund (2007) ainsi que Chantigny et al. (2007) ont relevé une importante baisse des émissions de N<sub>2</sub>O suite à l'apport de digestats de méthanisation au sol par rapport à des émissions détectées depuis des déchets non digérés. Ils ont respectivement trouvé une baisse des émissions de 40 à 25g par tonne de produit apporté et entre 54 et 69% dans le cas de sol limoneux et 17 à 71% pour un sol sableux pour des digestats d'origine agricole. Ces résultats ont donc confirmé l'intérêt de la digestion anaérobie dans la diminution de l'impact environnemental des digestats de méthanisation apportés au sol.

La comparaison d'un digestat et du déchet initial utilisé pour le produire, a montré que des émissions de N<sub>2</sub>O à partir de digestat de lisier porcin et de digestat de fumier bovin sont beaucoup moins faibles que celles déterminées à partir de lisier porcin et fumier bovin non digérés (1% seulement d'azote apporté) ; ce résultat confirme donc l'effet de la digestion anaérobie sur les émissions de gaz à effet de serre et montre aussi que ces émissions sont dépendantes de la nature du digestat (Cayuela et al., 2010b).

#### **4.3.2. Volatilisation d'ammoniac**

Au cours de la digestion anaérobie, le rapport C/N diminue, le pH augmente suite à la dégradation des acides organiques et la concentration en azote ammoniacal augmente suite à la minéralisation de l'azote organique des déchets (Fuchs et al., 2008 ; Pognani et al., 2009) ; cet azote se trouve sous forme d'ammonium et d'ammoniac qui sont en équilibre (Albuquerque et al., 2012a ; Möller et Stinner., 2009) ; cet équilibre peut être affecté par plusieurs facteurs tels que la température et le pH (Nkoa, 2014). Cette caractéristique des digestats de méthanisation accentue le risque de perte d'azote par volatilisation durant le stockage du produit tout comme après l'application de ce dernier au sol (Hansen et al., 2005 ; Möller et Stinner, 2009) ce qui affectera ainsi l'air, le sol ou l'eau (Nkoa, 2014).

Théoriquement, le risque de volatilisation d'ammoniac après application de digestats au sol est supposé être élevé (Nkoa, 2014) à cause des fortes teneurs de ces produits en azote ammoniacal et des pH élevés (Nkoa, 2014), mais ce phénomène peut être maîtrisé et ce en appliquant les techniques et utilisant le matériel les plus adaptés lors de l'apport de ces digestats au sol. Une acidification du produit avant apport au sol, par exemple, aura pour effet de diminuer la volatilisation d'ammoniac (Kai et al., 2008) ou encore une incorporation rapide du digestat au sol, aura pour conséquence la limitation de la volatilisation d'ammoniac (Mignon, 2009 ; Misselbrook et al., 2001) ; en effet, 50% de l'ammoniac total susceptible de se volatiliser est dégagé pendant les 12 premières heures après l'application du produit au sol



(Sommer et Huchtings, 2001), par conséquent une bonne maîtrise de l'apport limitera ces risques.

En outre, lors de l'apport de digestats de méthanisation au sol, les pertes d'azote par volatilisation ammoniacale, peuvent être réduites (Brikmose et Pedersen, 2009), lorsque le digestat est directement incorporé au sol après l'apport (Möller et al., 2008). De plus, les faibles teneurs en matière sèche des digestats comparés aux intrants de la méthanisation leur donne la possibilité de s'infiltrer plus aisément dans le sol et de diminuer par conséquent les pertes d'azote sous forme d'ammoniac (Gutser et al., 2005 ; Sorensen et al., 2011 ; Sorensen et Moller, 2008). De même, l'homogénéisation du digestat et son apport au sol dans des conditions climatiques favorables où il y a peu ou pas de vent (Quakernack et al., 2012) peut assurer la diminution de la volatilisation ammoniacale. Cette volatilisation est d'autant plus faible que la couverture végétale est importante (Sommer et Huchtings, 2001).

## 5. Conclusion et objectifs

La digestion anaérobie est un mode de traitement des déchets organiques qui connaît actuellement un important développement ; elle permet de produire de l'énergie verte et aussi de produire du digestat de méthanisation qui a des caractéristiques agronomiques intéressantes.

Etant donnée la large variabilité des déchets utilisés en méthanisation, les caractéristiques des digestats résultants divergent et restent mal connues.

Lors de la digestion anaérobie, une importante fraction du carbone et des composés labiles sont dégradés pour produire du biogaz, ceci donne naissance à la fin de la méthanisation à un digestat biologiquement stabilisé avec des teneurs en matière organique inférieures aux teneurs en matière organique des déchets méthanisés. Cette stabilisation de la matière organique du digestat fait que lors de son apport au sol, peu de carbone se minéralise ce qui permet ainsi de maintenir les stocks de carbone du sol. De plus, la méthanisation fait diminuer la teneur du digestat en azote organique mais augmente par contre sa teneur en azote minéral qui doit être disponible à la plante et qui doit donner aux digestats de méthanisation un fort potentiel fertilisant. Néanmoins, les fortes teneurs des digestats de méthanisation en azote minéral ammoniacal suggèrent des pertes potentielles en valeur fertilisante par volatilisation ammoniacale due essentiellement aux larges teneurs de ces produits en  $\text{N-NH}_4$ . Il existe aussi d'autres impacts environnementaux potentiels par émissions de gaz à effet de serre, essentiellement des émissions de  $\text{N}_2\text{O}$  favorisées dès l'apport du digestat au sol par la nitrification de l'azote ammoniacal et poursuivies ultérieurement par l'intermédiaire de la dénitrification.

Les pouvoirs amendant et fertilisant des digestats de méthanisation sont fortement dépendant des intrants utilisés en méthanisation ainsi que du mécanisme de méthanisation lui-même. De plus, dans plusieurs cas, des post-traitements des digestats de méthanisation s'avèrent obligatoires dans le but de la stabilisation de la matière ou tout simplement dans le but de mieux manipuler le digestat. Ces post-traitements ont ainsi des effets différents sur les

digestats vis-à-vis de leurs compositions chimiques et biochimiques. Le compostage par exemple, en tant que mode de traitement des plus utilisés est connu par sa capacité à stabiliser la matière organique dans le but d'un meilleur maintien des stocks de carbone du sol.

Un bon nombre de travaux de recherche de caractérisation des digestats de méthanisation existe déjà, mais peu sont les travaux portant sur la valeur agronomique des digestats, les interactions origine/valeur amendante ou fertilisante, et encore plus rares sont les travaux portant sur les effets et impacts environnementaux de l'utilisation de ces produits en agriculture. L'effet des post-traitements des digestats de méthanisation sur leur valeur agronomique est aussi un aspect qui n'est encore pas étudié d'après la littérature ou du moins pas assez développé.

C'est donc dans ce contexte d'évaluation de la valeur agronomique de digestats de méthanisation de différentes origines, sous différents états et pour répondre aux questions précédentes que s'est engagé ce travail de thèse.

Les Fig 13 et 13bis résument les effets des apports de digestats sur les cycles biogéochimiques du C et du N et leurs impacts environnementaux permettent de resituer les processus considérés dans ce travail les uns par rapport aux autres.

En se référant à ces figures, les objectifs de la thèse peuvent se décliner selon les points suivants :

- i. Etudier la capacité des digestats à participer au maintien des stocks de carbone du sol (chapitres 2 et 4)
- ii. Evaluer la disponibilité potentielle de l'azote pour les plantes après apport au sol de digestats de méthanisation (Chapitres 3, 4 et 6)
- iii. Etudier les impacts environnementaux de l'utilisation des digestats de méthanisation en agriculture (chapitre 5)

Pour chacun des objectifs récemment listé, on a aussi étudié les interactions entre l'origine et les post-traitements des digestats d'une part et les effets listés précédemment d'autre part.

Pour ce faire, des expérimentations au laboratoire et d'autres au champ ont été réalisées.

- Des incubations de mélanges de sol et digestats ont servi au suivi de la biodégradabilité du carbone servant ainsi à déterminer en partie la valeur amendante des digestats de méthanisation. Cette détermination de la valeur amendante a été complétée par l'étude de la composition biochimique des digestats étudiés pour expliquer leur stabilité.
- Ces mêmes incubations ont permis le suivi de l'évolution de l'azote minéral, pour évaluer la disponibilité de l'azote à partir de ces produits et ainsi déterminer leur valeur fertilisante. Cette étude a été complétée par un essai au champ de courte durée qui est venu valider les résultats obtenus par les essais du laboratoire et qui a encore permis de déterminer l'effet des digestats de méthanisation sur les cultures.
- Une partie modélisation, en utilisant le modèle CANTIS (Garnier et al., 2001 ; Garnier et al., 2003), a été conduite dans le but de modéliser les cycles de C et N en faisant le

lien entre ces dynamiques et les caractéristiques biochimiques des digestats permettant ainsi de déterminer aussi l'effet de l'origine des digestats de méthanisation sur leurs pouvoirs amendants et fertilisants. Ces travaux de modélisation ont permis aussi de mettre en évidence les flux bruts de minéralisation et immobilisation d'azote.

- Enfin, les impacts environnementaux ont été déterminés au cours d'incubations au laboratoire et ce concernant les émissions de gaz à effet de serre, principalement les émissions de  $N_2O$  qui représentent un fort pouvoir de réchauffement global.

Toutes les données récoltées à partir des expérimentations au laboratoire et celles au champ seront mises en relation dans la discussion générale pour conclure sur la valeur fertilisante azotée et le potentiel amendant des digestats de méthanisation.

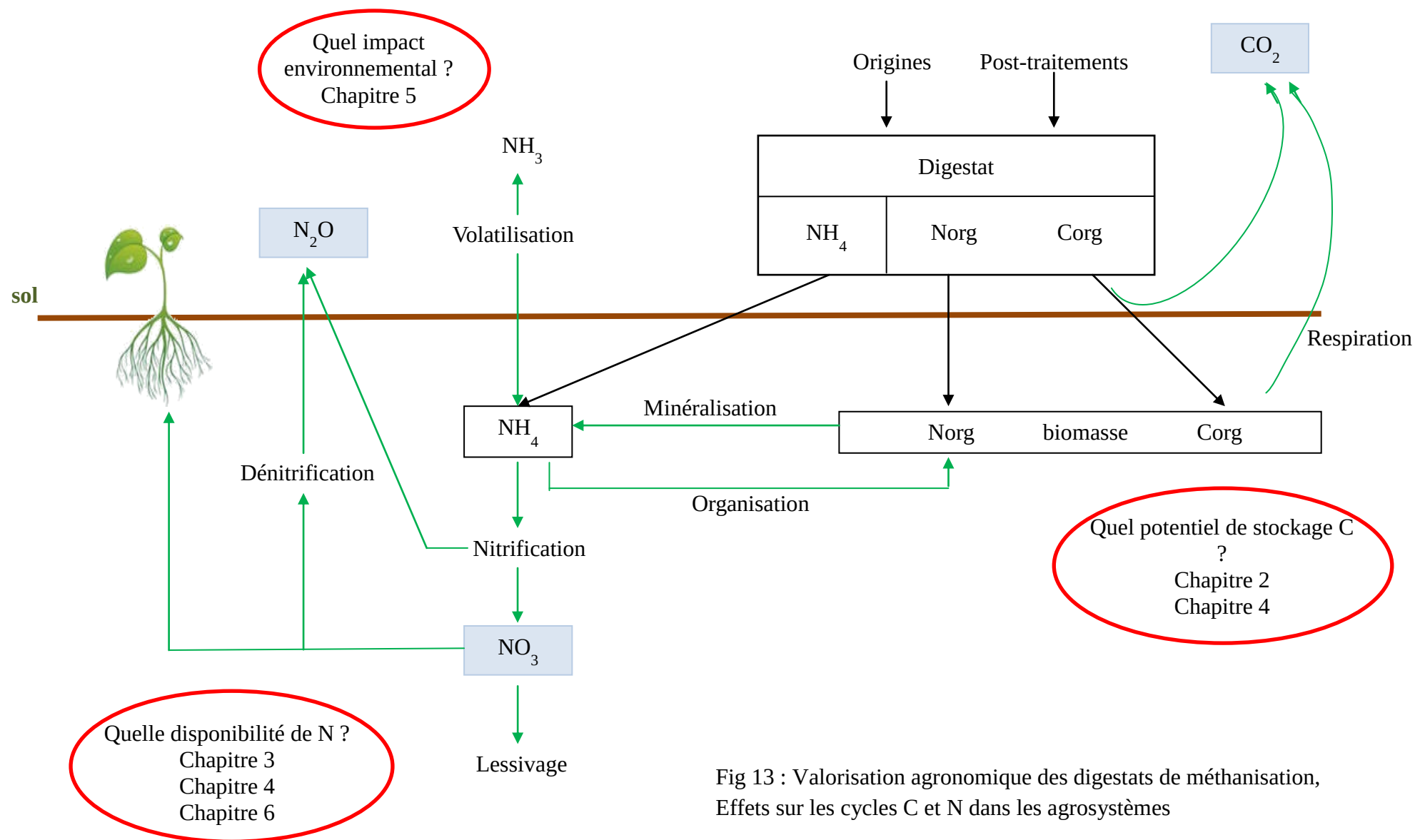


Fig 13 : Valorisation agronomique des digestats de méthanisation, Effets sur les cycles C et N dans les agrosystèmes

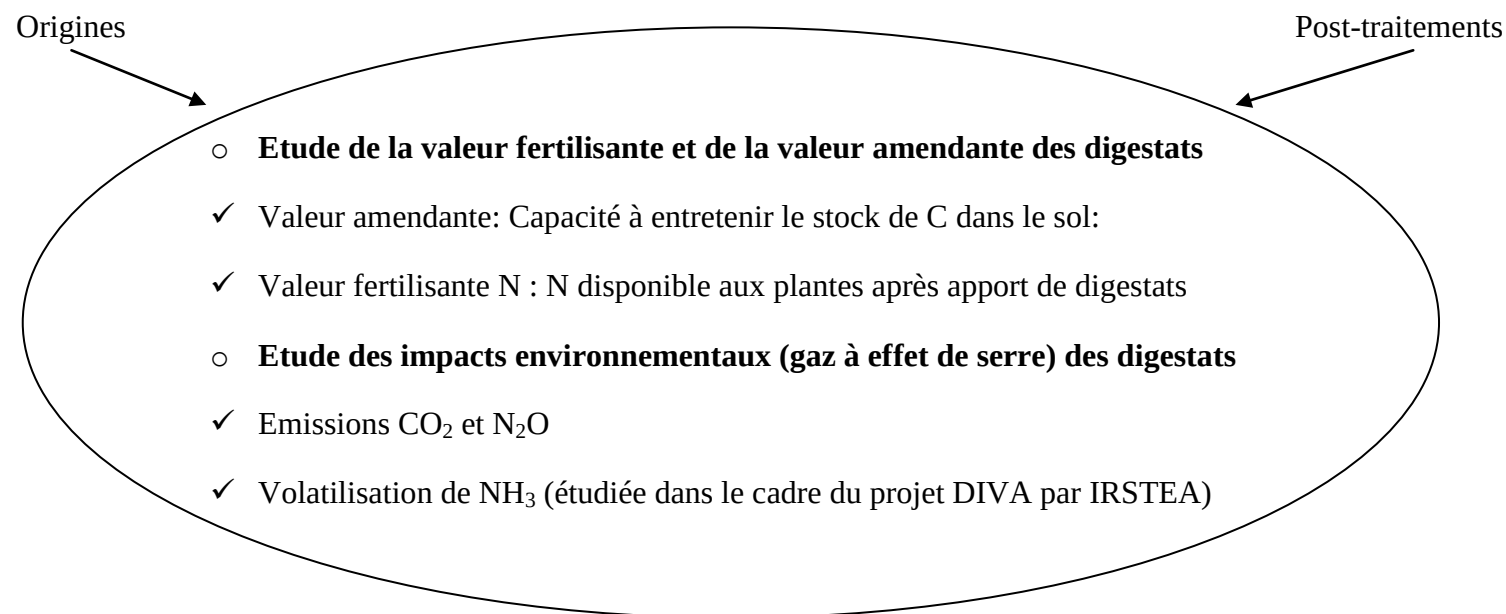


Fig 13bis. Effet de l'origine et du post-traitement des digestats de méthanisation sur leurs cycles C et N et leurs impacts environnementaux

## 6. Références

- Abdullahi Y.A., Akunna J.C., White N.A., Hallett P.D., Wheatley R., 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *Bioresource Technology* 99, 8631-8636.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), site de l'ADEME. <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?catid=15556>
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2006. Gestion des déchets organiques en France - Le point sur les filières de gestion biologique avec retour au sol.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2007. Les déchets en chiffres.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2008. Les installations de traitement d'ordures ménagères - Résultats 2006.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2011. Qualité agronomique et sanitaire des digestats. 250p.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2013. Estimation des gisements potentiels de substrats utilisables en méthanisation. Rapport final, 117P.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2014. Méthanisation : Fiche technique.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et Gaz de France, 2004. Le marché de la méthanisation en France.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et GrDF (Gaz réseau Distribution France), 2010. Etude de marche de la méthanisation et des valorisations du biogaz.
- AFNOR, 2006. NF U44-051 Amendements organiques - Dénominations, spécifications et marquage.
- Alburquerque J.A., Gonzalez J., Garcia D., Cegarra J., 2007. Effects of a compost made from the solid by-product ("alperujo") of the two phase centrifugation system for olive oil extraction and cotton gin waste on growth and nutrient content of ryegrass (*Lolium perenne* L.). *Bioresour. Technol.* 98, 940-945.
- Alburquerque J.A., De La Fuente C., Bernal M.P., 2012a. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics amended soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 15-22.
- Alburquerque J.A., De La Fuente C., Ferrer-Costa A., Carrasco L., Cegarra J., Abad M., Bernal M.P., 2012b. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. *Biomass and Bioenergy* 40, 181-189.
- Alluvione F., Fiorentino N., Bertora C., Zavattaro L., Fagnano M., Chiarandà F.Q., Grignani C., 2013. Short-term crop and soil response to C-friendly strategies in two contrasting environments. *Eur. J. Agron.* 45, 114-123.
- Amon T., Amon B., Kryvoruchko V., Machmüller A., Hopfner-Sixt K., Bodiroza V., 2007. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresources Technology* 98, 3204-3212.

- Angelidaki I., Ahring B.K., 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl Microbiol Biotechnol* 37, 808-812.
- Angelidaki I., Ahring B.K., 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Res.* 28, 727-731.
- Angelidaki I., Ahring B.K., 2000. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Sci Technol* 41, 189-194.
- Appels L., Baeyens J., Degreè J., Dewil R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in energy and combustion science* 34, 755-781.
- Appels L., Lauwers J., Degreè J., Helsen L., Lievens B., Willems K., Van Impe J., Dewil R., 2011. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and sustainable energy reviews* 15, 4295-4301.
- Arriaga H., Salcedo G., Calsamiglia S., Merino P., 2010. Effect of diet manipulation in dairy cow N balance and nitrogen oxides emissions from grasslands in northern Spain. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 135, 132-139.
- Arthurson V., 2009. Closing the global energy and nutrient cycle through application of biogas residues to agricultural land – potential benefits and drawbacks. *Energies* 2, 220-242.
- ATEE club biogaz, association technique énergie environnement, 2011.
- Balet J.M., 2011. Aide-mémoire de gestion des déchets. 3<sup>ème</sup> édition. Dunod 2011. 272 pages.
- Bateman E.J., Baggs E.M., 2005. Contributions of nitrification and denitrification to N<sub>2</sub>O emissions from soils at different water-filled pore space. *Biol. Fertil. Soils* 41, 379-388.
- Bernal M.P., Kirchmann H., 1992. Carbon and nitrogen mineralization and ammonia volatilization from fresh, aerobically and anaerobically treated pig manure during incubation with soil. *Biol. Fert. Soils* 13, 135-141.
- Bernal M.P., Sánchez-Monedero M.A., Paredes C., Roig A., 1998. Carbon mineralisation from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agric Ecosyst Environ* 69, 175-189.
- Brikmose T., Pedersen T.R., 2009. Contribution of biogas plants to nutrient management planning. *Anaerobic digestion : Opportunities for agriculture and environment* 19-26.
- Bureau d'étude Ernst et Young. (2010). Etude de marché de la méthanisation et des valorisations du biogaz. *Marché ADEME N°0706C0053*.
- Carter M.S., Hauggard-Nielsen H., Heiske S., Jensen M., Thomsen S.F., Schmidt J.E., Johansen A., Ambus P., 2012. Consequences of field N<sub>2</sub>O emissions for the environmental sustainability of plant-based biofuels produced within an organic farming system. *Glob. Change Biol. Bioenergy* 4, 435-445.
- Cayuela M.L., Oenema O., Kuikman P.J., Bakker R.R., Van Groenigen J.W., 2010a. Bioenergy by-products as soil amendments. Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. *Global change biology* 2, 201-213.
- Cayuela M.L., Velthof G., Mondini C., Sinicco T., Van Groenigen J.W., 2010b. Nitrous oxide emissions during initial decomposition of animal by-products applied as fertilizers to soils. *Geoderma* 157, 235-242.
- Celen I., Turker M., 2001. Recovery of ammonia as Struvite from anaerobic digester effluents. *Environmental Technology*, 22:1263-1272.

- Chambre d'agriculture Aquitaine, 2008. La méthanisation : Production et valorisations à la ferme. Programme SOLEA.
- Chambres de commerce et d'industrie (CCI) de France. Site internet.
- Chantigny M.H., Angers D.A., Belanger G., Rochette P., Eriksen-Hamel N., Bittman S., Buckley K., Masse D., Gasser M.O., 2008. Yield and nutrient export of grain corn fertilized with raw and treated liquid swine manure. *Agron J* 100, 1303-1309.
- Chantigny M.H., Angers D.A., Belanger G., Rochette P., Masse D., Cote D., 2007. Gaseous N emissions and forage N uptake on soils fertilized with raw and treated swine manure. *J Environ Qual.* 36, 1864-1872.
- Chantigny M.H., Rochette P., Angers D.A., Bittman S., Buckley K., Massé D., Bélanger G., Eriksen-Hamel N., Gasser M.O., 2010. Soil nitrous emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. *J. Environ. Qual.* 39, 1545-1553.
- Cho J.K., Park S.C., Chang H.N., 1995. Biochemical methane potential and solid-state anaerobic-digestion of Korean food wastes. *Bioresource Technology* 52, 245-253.
- Churkina G., Brown D.G., Keoleian G., 2009. Carbon stored in human settlements : the conterminous United States. *Global Change Biology* 16, 135-143.
- Cirne D.G., Paloumet X., Björnsson L., Alves M.M., Mattiasson B., 2007. Anaerobic digestion of lipid-rich waste, effects of lipid concentration. *Renew Energy* 32, 965-975.
- Clemens J., Huschka A., 2001. The effect of biological oxygen demand of cattle slurry and soil moisture on nitrous oxide emissions. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 59, 193-198.
- Colberg, 1988. Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols and monoaromatic lignin derivatives. In: Zehnder (Ed.), *Biology of anaerobic microorganisms*. Wiley-Interscience, New York, 886-889.
- De Boer H.C., 2008. Co-digestion of animal slurry can increase short-term nitrogen recovery by crops. *J. Environ. Qual.*, 37, 1968-1973.
- De La Fuente C., Albuquerque J.A., Clemente R., Bernal M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol. Fertil. Soils* 49, 313-322.
- De La Fuente C., Clemente R., Martinez J., Bernal M.P., 2010. Optimization of pig slurry application to heavy metal polluted soils monitoring nitrification processes. *Chemosphere* 81, 603-610.
- Dendooven L., Bonhomme E., Merckx R., Vlassak K., 1998. N dynamics and sources of N<sub>2</sub>O production following pig slurry application to a loamy soil. *Biol Fertil Soils* 26, 224-228.
- Eleazer W.E., Odle W.S., Wang Y.S., Barlaz M.A., 1997. Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory-scale landfills. *Environmental Science and Technology* 31, 911-917.
- Engeli H., Edelmann W., Fuchs J., Rottermann K., 1993. Survival of plant pathogens and weed seeds during anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 27, 69-76.
- Epstein E., 1997. *The Science of Composting*. Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, USA, 1429 P.



- Favoino E., 2008. Strategies for the management of biowaste in the EU - optimising the C cycle. Communication at the ECN/Orbit Workshop 2008. The future for Anaerobic Digestion of Organic Waste in Europe.
- Flavel T.C., Murphy D.V., 2006. Carbon and nitrogen mineralization rates after application of organic amendments to soil. *J. Environ. Qual.* 35, 183-193.
- Flotats X., Bonmatí A., Fernández B., MagríA., 2009. Manure treatment technologies: On-farm versus centralized strategies. NE Spain as case study. *Bioresource Technology*, 100, 5519-5526..
- France AgriMer, 2012. La méthanisation, état des lieux et perspectives de développement. *Biomasse* 1, 12P.
- Francou C., 2003. Stabilisation de la matière organique durant le compostage de déchets urbains. Relation avec la nature des déchets et le processus de compostage. Recherche des indicateurs de maturité. Thèse de doctorat, 288p.
- Fuchs J.G., Berner A., Mayer J., Smidt E. et Schleiss K., 2008. Influence of compost and digestates on plant growth and health : potentials and limits. International congress, CH-Solothurn.
- Galvez A., Sinicco T., Cayuela M.L., Mingorance M.D., Fornasier F., Mondini C., 2012. Short term effects of bioenergy by-products on soil C and N dynamics, nutrient availability and biochemical properties. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 3-14.
- Garnier P., Neel C., Aita C., Recous S., Lafolie F., Mary B., 2003. Modelling carbon and nitrogen dynamics in a bare soil with and without straw incorporation. *European Journal of Soil Science* 54, 555-568.
- Garnier P., Neel C., Mary B., Lafolie F., 2001. Evaluation of a nitrogen transport and transformation model in a bare soil. *European Journal of Soil Science* 52, 253-268.
- Govasmark E., Ståb J., Holen B., Hoornstra D., Nesbakk T., Salkinoja-Salonen M., 2011. Chemical and microbiological hazards associated with recycling of anaerobic digested residue intended for agricultural use. *Waste Manage.* 31, 2577-2583.
- Gutser R., Ebertseder T., Weber A., Schraml M., Schmidhalter U., 2005. Short-term and residual availability of nitrogen after long-term application of organic fertilizers on arable land. *J Plant Nutr Soil Sci* 168, 439-446.
- Hadas A., Kautsky L., Goek M., Kara E.E., 2004. Rates of decomposition of plant residues and available nitrogen in soil, related to residue composition through simulation of carbon and nitrogen turnover. *Soil Biol. Biochem.* 36, 255-266.
- Hanhoun M., 2011. Analyse et modélisation de la précipitation de Struvite : vers le traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat, 193 P.
- Hansen M.N., Birkmose T., Mortensen B., Skaaning K., 2005. Effects of separation and anaerobic digestion of slurry on odour and ammonia emission during subsequent storage and land application. In: Bernal M.P., Moral R., Clemente R., Paredes C. *Sustainable Organic Waste Management for Environmental Protection and Food Safety*. FAO and CSIC, Murcia, Spain, 265-269.
- Hobson P.N., Shaw B.G., 1976. Inhibition of methane production by *Methano-bacterium-formicum*. *Water Res.* 10, 849-852.

- Hossain A.B.M.S., Fazlily A.R., 2010. Creation of alternative energy by bio-ethanol production from pineapple waste and the usage of its properties for engine. *Afr. J. Microbiol. Res.* 4 (9), 813-819.
- IPCC, 2007a. Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), vol. 2.10.3. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- IPCC, 2007b. Climate Change 2007: Working Group III: Mitigation of Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Joassin L., Matagne D., 1981. Méthanisation des résidus urbains : Etude théorique du bilan énergétique et aspects économiques. *Studies in environmental science* 9, 175-183.
- Johansen A., Carter M.S., Jensen E.S., Hauggard-Nielsen H., Ambus P., 2013. Effects of digestates from anaerobically digested cattle slurry and plant materials on soil microbial community and emission of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Applied Soil Ecology* 63, 36-44.
- Kai P., Pedersen P., Jensen J.E., Hansen M.N., Sommer S.G., 2008. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *Eur. J. Agron.* 28, 148-154.
- Kelderer M., Stimpfl E., Thalheimer M., Stickstoff M., 2008. Mineralisierung von organischen Bodenverbessern und Handelsdüngern bei unterschiedlichen Temperaturen (8°C/ 16°C). Versuchsbericht des Land- und Forstwirtschaftlichen Versuchszentrums Laimburg.
- Kirchmann H., Lundvall A., 1993. Relationship between N immobilization and volatile fatty acids in soil after application of pig and cattle slurry. *Biol. Fert. Soils* 15, 161-164.
- Kluge R., Wagner W., Mokry M., Dederer M., 2008. Final report of the project "Inhaltsstoffe von Garprodukten und Möglichkeiten zu ihrer geordneten landwirtschaftlichen Verwertung". [http://www.landwirtschaftmlr.badenwuerttemberg.de/servlet/PB/show/1235603\\_11/ltz\\_Projektbericht](http://www.landwirtschaftmlr.badenwuerttemberg.de/servlet/PB/show/1235603_11/ltz_Projektbericht). Accessed Feb 2009.
- Kupper T. et Fuchs J., 2007. Compost et digestat en Suisse.
- Lansing S., Martin J.F., Botero Botero R., Nogueira Da Silva T., Dias Da Silva E., 2010. Wastewater transformations and fertilizer value when co-digesting differing ratios of swine manure and used cooking grease in low-cost digesters. *Biomass Bioenergy* 34, 1711-1720.
- Lashermes G., Nicolardot B., Parnaudeau V., Thuries L., Chaussod R., Guillotin M.L., Lineres M., Mary B., Metzger L., Morvan T., Tricaud A., Villette C., Houot S., 2009. Indicator of potential residual carbon in soils after exogenous organic matter application. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 297-310.
- Loria E.R., Sawyer J.E., 2005. Extractable soil phosphorus and inorganic nitrogen following application of raw and anaerobically digested swine manure. *Agron. J.*, 97, 879-885.
- Mallard P., Gabrielle B., Vial E., Rogeau D., Vignoles M., Sablayrolles C., Carrère M., Renou S., Pierre N., Muller O., Coppin Y., 2006. Impacts environnementaux associés au traitement biologique et à l'utilisation agricole des déchets organiques – Bilan des connaissances en vue de l'évaluation environnementale globale des filières. *Ingénieries EAT* 48, 3-11.

- Mancini S.D., Nogueira A.R., Kagohara D.A., Schwartzman J.A., De Mattos T., 2007. Recycling potential of urban solid waste destined for sanitary landfills : the case of Indaiatuba, SP, Brazil. *Waste Management and Research* 25, 517-523.
- Marcato C.E., Mohtar R., Revel J.C., Pouech P., Hafidi M., Guiresse M., 2009. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. *International Biodeterioration and biodegradation* 63, 260-266.
- Martin J.H., 2004. A Comparison of Dairy Cattle Manure Management with and without Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. Report for the AgSTAR Program, U.S. Environmental Protection Agency, 2004, P 58. Available at: <http://www.ncgreenpower.org/documents/nydairy2003.pdf>. Accessed 18 Jan 2013.
- Mata-Alvarez J., Mace S., et al., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74,1, 3-16.
- McCarty P.L., McKinney R.E., 1961. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. WPCF* 33, 399-415.
- Mehta C.M., Palni U., Frankle-Whittle I.H., Sharma A.K., 2014. Compost: Its role, mechanism and impact on reducing soil-borne plant diseases. *Waste management*. 34, 607-622.
- Mignon C., 2009. Biométhanisation : Utilisation du digestat comme fertilisant en agriculture. ValBiom, Version finale.
- Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt, 2013. Dossier : Le Plan Énergie Méthanisation Autonomie Azote (EMAA).
- Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, 2011. Méthanisation de déchets non dangereux. Prévention des risques.
- Misselbrook T.H., Van der Werden T.J., Pain B.F., Jarvis S.C., Chambers B.J., Smith K.A., Phillips V.R., Demmers T.G.M., 2000. Ammonia emission factors for UK agriculture. *Atmos. Environ.* 34, 871-880.
- Moletta R., Cansell F., 2003. Méthanisation des déchets organiques. Etude bibliographique, n°01-0408/1A.RECORD.
- Moller H.B., Sommer S.G., Ahring B.K., 2004. Biological degradation and greenhouse gas emissions during pre-storage of liquid animal manure. *J. Environ. Qual.* 33, 27-36.
- Moller J., Boldrin A., Christensen T.H., 2009. Anaerobic digestion and digestate use: Accounting of greenhouse gases and global warming contribution. *Waste Manag. Res.* 27, 813-824.
- Möller K., 2009. Effects of biogas digestion on soil organic matter and nitrogen inputs, flows and budgets in organic cropping systems. *Nutr.Cycl.Agroecosys.* 84, 179-202.
- Möller K., Müller T., 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth : A review. *Eng. Life Sci* 3, 242-257.
- Möller K., Schulz R., Müller T., 2010. Substrate inputs, nutrient flows and nitrogen loss of two centralized biogas plants in southern Germany. *Nutr Cycl Agroecosyst* 87, 307-325.
- Möller K., Stinner W., 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). *Eur. J. Agron.* 30, 1-16.

- Möller K., Stinner W., Deuker A., Leithold G., 2008. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic farming systems. *Nutr Cycl Agroecosyst* 82, 209-232.
- Montemurro F., Ferri D., Tittarelli F., Canali S., Vitti C., 2010. Anaerobic Digestate and On-Farm Compost Application: Effects on Lettuce (*Lactuca sativa* L.) Crop Production and Soil Properties. *Compost science and utilization* 18, 184 – 193.
- Morales M., Chimenos J.M., Espiell F., Segarra M., 2014. The effect of temperature on mechanical properties of oxide scales formed on a carbon steel in a simulated municipal solid waste incineration environment. *Surface and coatings technology* 238, 51-57.
- N'Dayegamiye A., Giroux M., Gasser M.O., 2007. La contribution en azote du sol reliée à la minéralisation de la MO : Facteur climatique et régions agricoles influençant les taux de minéralisation d'azote. *Colloque sur l'azote CRAAQ – OA*.
- Nicolardot B., 1988. Changes of the soil microbial biomass level during a long-term incubation : Relationships with carbon and nitrogen mineralization. *Revue d'écologie et de biologie du sol* 25, 287-304.
- Nkoa R., 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomy and Sustainable development* 34, 473-492.
- Odlare M., 2005. Organic residues : A resource for arable soils. Thèse de doctorat, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
- Ökologischen L., Bodenschutz, 2008. Einsatz von Garresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel. *LfL-Information, Institut für Agrarökologie*.
- Owens J.M., Chynoweth D.P., 1993. Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. *Water Sci Technol* 27, 1-14.
- Parkin G.F., Owen W.F., 1986. Fundamentals of anaerobic-digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering-ASCE* 112, 867-920.
- Petersen S.O., 1999. Nitrous oxide emissions from manure and inorganic fertilizers applied to spring barley. *Journal of Environmental Quality* 28, 1610-1618.
- Petersen S.O., Nielsen T.H., Frostregard A., Olesen T., 1996. Oxygen uptake, carbon metabolism and denitrification associated with manure hot-spots. *Soil Biol. Biochem.* 28, 341.
- Petersson A., Liden G., 2007. Fed-batch cultivation of *Saccharomyces cerevisiae* on lignocellulosic hydrolyzate. *Biotechnology Letters* 29, 219-225.
- Pezzolla D., Bol R., Gigliotti G., Sawamoto T., Lopez A.L., Cardenas L., Chadwick D., 2012. Greenhouse gas (GHG) emissions from soils amended with digestate derived from anaerobic treatment of food waste. *Rapid Commun. Mass Spectrom* 26, 2422-2430.
- Poetsch E.M., Pfundtner E., Much P., 2004. Nutrient content and hygienic properties of fermentation residues from agricultural biogas plants. In: Lüscher A., Kessler W., Huguenin O., Lobsiger M., Millar N., Suter D. (eds) *Land use systems in grassland dominated regions. Proceedings of the 20th General Meeting of the European Grassland Federation, Luzern, Switzerland, 21-24 June 2004*, P. 1055-1057.
- Pognani M., D'Imporzano G., Scaglia B., Adani F., 2009. Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farm level: A full-scale plant study. *Process Biochem.* 44, 817-821.

- Pötsch E.M., 2005. Nutrient content of fermentation residues from agricultural biogas systems and their utilization on permanent grassland. Final report 32 P.
- Quakernack R., Pacholski A., Techow A., Herrmann A., Taube F., Kage H., 2012. Ammonia volatilization and yield response of energy crops after fertilization with biogas residues in a coastal marsh of northern Germany. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 66-74.
- Rademakers P., Hesselings W., Van de Wetering J., 2002. Review on corrosion in waste incinerators and possible effect of bromine, TNO Industrial Technology Report.
- Rochette P., Angers D.A., Chantigny M.H., Gagnon B., Bertrand N., 2008. N<sub>2</sub>O fluxes in soils of contrasting textures fertilized with liquid and solid dairy cattle manures. *Can. J. Soil Sci.* 88, 175-187.
- Salminen E., Rintala J., Härkönen J., Kuitunen M., Högmander H., Oikari A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresource Technology* 78, 81-88.
- Schievano A., Adani F., Tambone F., D'Imporzano G., Scaglia B., Genevini P.L., 2009. What is the digestate? Anaerobic digestion : Opportunities for agriculture and environment 7-18.
- Schievano A., D'Imporzano G., Malagutti L., Fragali M., Ruboni G., Adani F., 2010. Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresources Technology*. 101, 5728-5732.
- Schmidt E., Meissl K., 2007. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Management* 27, 2, 268-276.
- Schnürer A., Schnürer J., 2006. Fungal survival during anaerobic digestion of organic household waste. *Waste Manage.* 26, 1205-1211.
- Schouten S., Van Groenigen J.W., Oenema O., Cayuela M.L., 2012. Bioenergy from cattle manure. Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil. *Global change biology bioenergy* 4, 751-760.
- Schuster C., Garz J., 1990. Release of CO<sub>2</sub>, changes in microbial biomass, and inorganic nitrogen contents of the soil after addition of several plant materials : Model studies into decomposition of crop residues. *Archives of agronomy and soil science* 34, 549-557.
- Selling R., Hakansson T., Bjornsson L., 2008. Two-stage digestion enables heavy metal removal. *Water science and technology* 57, 553-558.
- Senbayram M., Ruri C., Muehling K.K., Dittert K., 2009. Contribution of nitrification and denitrification to nitrous oxide emissions from soils after application of biogas waste and other fertilizers. *Rapid commun mass spectrum* 23, 2489.
- SINOE, 2015. [Carto.sinoe.org](http://carto.sinoe.org) (site internet).
- Smith P., 2004. Carbon sequestration in croplands : The potential in Europe and the global context. *Eur. J. Agron* 20, 229.
- SOLAGRO, 2004. La qualité agronomique des digestats - Synthèse.
- Sommer S.G., Huchtings N.J., 2001. Ammonia emission from field manure and its reduction – invited paper. *Eur. J. Agron.* 15, 1-15.
- Sorensen P., Mejnertsen P., Moller H.B., 2011. Nitrogen fertilizer value of digestates from anaerobic digestion of animal manures and crops. NJF seminar 443. Falköping, Sweden, 29-30 November.

- Sorensen P., Moller H.B., 2008. Fate of nitrogen in pig and cattle slurries applied to the soil cropsystem. *Anaerobic digestion : Opportunities for agriculture and environment* 27-37.
- Svoboda N., Taube F., Wienforth B., Kluß C., Kage H., Herrmann A., 2013a. Nitrogen leaching losses after biogas residue application to maize. *Soil Tillage Res* 130, 69-80.
- Svoboda N., Taube F., Wienforth B., Kluß C., Wienforth B., Kage H., Ohl S., Hartung E., Herrmann A., 2013b. Crop production for biomass and water protection. A trade-off? *Agric Ecosyst Environ* 177, 36-47.
- Tambone F., Genevini P., Imporzano G., Adani F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresources Technology* 100, 3140-3142.
- Tambone F., Scaglia B., D'Imporzano G., Schievano A., Orzi V., Salati S., Adani F., 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere* 81, 577-583.
- Teglia C., Tremier A., Martel J.L., 2011a. Characterization of solid digestates : Part 1, Review of existing indicators to assess solid digestates agricultural use. *Waste biomass valor* 2, 43-58.
- Teglia C., Tremier A., Martel J.L., 2011b. Characterization of solid digestates: Part 2, Assessment of the quality and suitability for composting of six digested products. *Waste Biomass Valor* 2, 113-126.
- US Environmental Protection Agency, 2012. Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2010. No. EPA 430-R-12-001. Washington, DC.
- Van Soest P.J., Wine R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 50, 50-55
- Velthof G.L., Kuikman P.J., Oenema O., 2002. Nitrous oxide emission from soils amended with crop residues. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 62, 249-261.
- Venglovsky J., Sasakova N., Placha I., 2009. Pathogens and antibiotic residues in animal manures and hygienic and ecological risks related to subsequent land application. *Bioresources Technology* 100, 5386-5391.
- Voća N., Kricka T., Cosic T., Rupic V., Jukic Z., Kalambura S., 2005. Digested residues as a fertilizer after the mesophilic process of anaerobic digestion. *Plant Soil Environ* 51, 262-266.
- Walker D.J., Bernal M.P., 2008. The effects of olive mill waste compost and poultry manure on the availability and plant uptake of nutrients in a highly saline soil. *Bioresour. Technol.* 99, 396-403.
- Ward A.J., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresources Technology* 99, 7928-7940.
- Weiland P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849-860.
- Wrage N., Velthof G.L., Van Beusichem M.L., Oenema O., 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biol. Biochem.* 33, 1723-1732.

- Wulf S., Meating M., Clemens J., 2002. Application technique and slurry co-fermentation effects on ammonia, nitrous oxide, and methane emissions after spreading : II. Greenhouse gas emissions. *J. Environ. Qual* 31, 1795.
- Yebo L., Stephen Y.P., Jiying Z., 2011. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and sustainable energy reviews* 15, 821-826.
- Zeng D.H., Mao R., Chang S.X., Li L.J., Yang D., 2010. Carbon mineralization of tree leaf litter and crop residues from poplar-based agroforestry systems in Northeast China: A laboratory study. *Appl. Soil Ecol.* 44, 133-137.

---

**Préface.**

**Digestats utilisés**

---





## Préface : Digestats utilisés dans l'étude

Les digestats utilisés ont été issus de la méthanisation de déchets agricoles (CM, CS, PS) et de déchets urbains (BW, HW).

Le tableau 1 et les Fig 1 et 2 suivants présentent les différents digestats étudiés, les intrants utilisés dans leur production, les procédés de digestion anaérobie utilisés ainsi que les procédés de séparation de phase utilisés.

Tableau 1 : Digestats utilisés : intrants de la digestion anaérobie et procédés de méthanisation

|              |                                              | Intrants                                                                                            | Procédé de digestion anaérobie | Post-traitements                               |
|--------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|
| Agricultures | Digestat de fumier bovin (CM)                | 95% fumier bovin, 5% céréales                                                                       | Mesophile humide (40°C – 42°C) | Séparation de phase                            |
|              | Digestat de fumier et lisier bovin (CS)      | 18% fumier bovin, 42% lisier bovin, 17% lisier porcin, 10% céréales and ensilage, 13% déchets d'IAA | Mesophile humide (44°C)        | Séparation de phase                            |
|              | Digestat de biodéchets (BW)                  | 85% biodéchets (papiers, déchets verts), 9% déchets d'IAA, 6% graisses                              | Thermophile humide (55°C)      | Séparation de phase et compostage              |
| Urbains      | Digestat de lisier porcin (PS)               | 51% lisier porcin, 49% déchets divers (déchets d'IAA, boues, céréales,...)                          | Mesophile humide (35°C – 38°C) | Séparation de phase, séchage et osmose inverse |
|              | Digestat de déchets d'ordures ménagères (HW) | 80% déchets ménagers, 20% biodéchets                                                                | Thermophile sèche              | Compostage                                     |

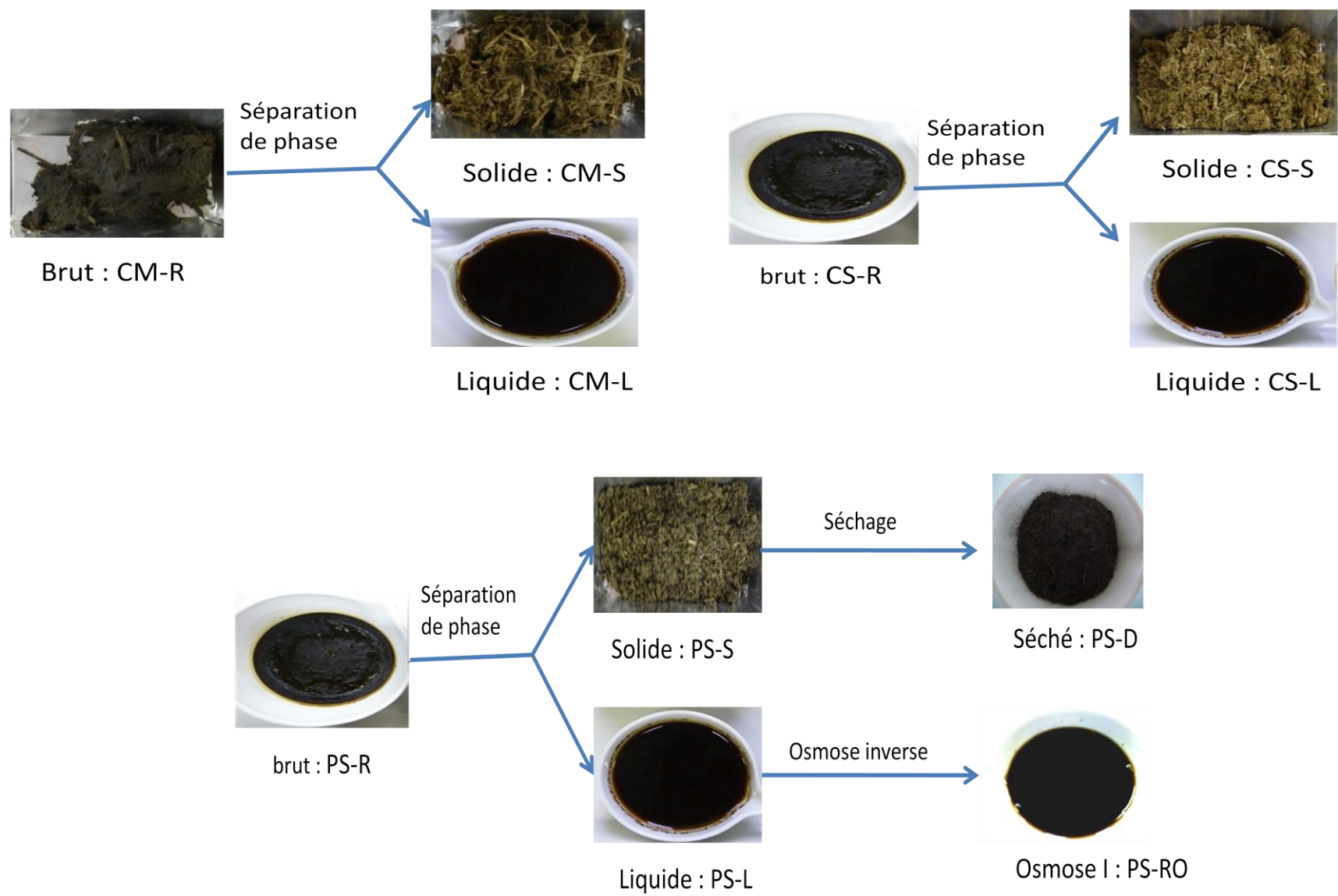


Fig 1 : Digestats agricoles



Fig 2 : Digestats urbains



---

## **PARTIE 1.**

# **VALEUR AGRONOMIQUE DES DIGESTATS DE MÉTHANISATION**

---



---

## **Chapitre 2.**

**Impact de l'origine et du post traitement des digestats de  
méthanisation sur la stabilité de leur matière organique:  
Conséquences sur leur utilisation en tant qu'amendements**

---





## **Impact of the origin and post treatment of anaerobic digestates on their organic matter stability: Consequences on their potential use as organic amendments**

Amira ASKRI\*, Sabine HOUOT\*

\*INRA-AgroParisTech, ECOSYS. 78850 Thiverval-Grignon, France

### **Abstract**

The use of anaerobic digestates as soil organic amendment under their raw state or after post-treatment requires determining their carbon storage potential by evaluating their biological stability and requires also to evaluate the interactions between the origin or the digestate and its post-treatment on its amendment quality.

In this study five digestates from different origins were evaluated with short-term soil incubation and biochemical fractionation, all underwent post treatment by phase separation, or else composting or else drying.

The results showed that digestate's composition, biodegradability and stability are dependent on the raw material and the process of anaerobic digestion and also on the the post treatments. The anaerobic digestates of urban origin, with their high lignin and low soluble fraction content have higher amendment potential than anaerobic digestates issued from the anaerobic digestion of farm and agriculture wastes. In addition, phase separation gives a solid digestate, with high recalcitrant fraction content making it thus highly biologically stable. The results showed also that composting and drying increase the recalcitrant fractions contents giving a higher amendment potential to the resulting products.

### **Keywords**

Anaerobic digestate, carbon mineralisation, biodegradability, biological stability

## 1. Introduction

Biological treatment processes are being developed for organic wastes, such as composting and anaerobic digestion which is a biological process that aims to convert the organic materials into biogas mainly methane ( $\text{CH}_4$ ) thanks to anaerobes (Gunaseelan, 1997). That biogas is stored and used to produce energy. This biogas conversion gives the anaerobic digestion an environment preserving character as it reduces the greenhouse gas emissions in addition of being a source of sustainable and renewable energy (Nkoa, 2014; Christy et al., 2014).

Additionally, the anaerobic digestion generates a by-product called digestate which is a stabilized nutrient rich product which contains all the undigested materials (Schievano et al., 2009; Makadi et al., 2012; Nkoa, 2014).

Actually, many studies related to the characterization of the anaerobic digestates have shown numerous interesting characteristics which remain dependent on the used feedstock (Fuchs et al., 2008) such as the reduced content of pathogens (Engeli et al., 1993), the high nutrients content in the digestates like potassium, phosphorus and ammonia-nitrogen (Christy et al., 2014) leading to an important fertilizing potential (Tambone et al., 2009). Moreover, the anaerobic digestates may have an interesting amending potential, defined as the potential at increasing soil organic matter (Moller and Stinner, 2009; Tambone et al., 2009).

These digestates can be applied to the soil directly after anaerobic digestion, or they can be post-treated before soil application. In fact, according to the European Union Regulation EC1772/2002 some substrates can be hardly digested or else can remain not well stabilized after anaerobic digestion, this makes it interesting to apply post-treatments such as composting on these products. On the other hand, phase separation is often applied after anaerobic digestion making easier the handling of the solid and liquid phases issued from phase separation.

Many studies showed that once the anaerobic digestates are applied on soil, their organic matter gets slowly decomposed (Cayuela et al., 2010; Johansen et al., 2013) as a large part of the carbon in the wastes got converted into biogas during the anaerobic digestion. In fact, after the anaerobic digestion the content of labile compounds in the digestate is much lower than that in the used waste, while the content of lignin and cellulose increases after the anaerobic digestion (Marcato et al., 2009). This change in the organic matter characteristics makes the digestates more stable (Marcato et al., 2009 ; Tambone et al., 2009 ; Tambone et al., 2010).

De la Fuente et al. (2013) showed that because of high lignin and cellulose content of solid digestats, these digestats are more stable than the liquids. Same goes to composted digestates shown to be more stable than the digestate itself due to their higher maturity often explained using biochemical ratios such as lignin/(cellulose+hemicellulose) or else cellulose/lignin (Francou, 2003). However these ratios cannot explain the biological stability of any organic matter (Teglia et al., 2011). For this purpose, biological stability indexes have been set, such as the Iroc (indicator of residual organic carbon in the soil) (Lashermes et al., 2009).

Little information is actually available about the anaerobic digestates organic matter biodegradability and stability (Tambone et al., 2009), it is yet interesting to study the interaction between anaerobic digestate origin and post-treatment on the stability of their organic matter (Galvez et al., 2012).

Indeed, the main objective of this study was to evaluate the stability of organic matter in digestates issued from the anaerobic digestion of various types of organic wastes and the effects of some post-treatments including phase separation, composting and drying on digestate organic matter stability. The present paper assesses the dynamics of carbon mineralization during soil incubation in laboratory controlled conditions of anaerobic digestates and the relationship between C biodegradability and biochemical composition using a Van Soest fractionation procedure. Experimental results will be used to predict the potential efficiency of digestates increasing soil organic matter after application.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Anaerobic digestates**

Five digestates were used in this study and were sampled from industrial plants. The details about their input composition and anaerobic digestion process are summarized in table 1. Three of these digestates were composed mostly of animal manures and territorial organic wastes (CM, CS and PS) and two were composed of urban biowastes home sorted and collected separately (BW) or collected into the residual wastes after separate collection of packaging (HW). For all of the digestates except HW, liquid process has been used and a phase separation was performed. Thus, the final products were:

- A cattle manure digestate (raw : CM-R, solid : CM-S, liquid : CM-L)
- A cattle manure and slurry digestate (raw : CS-R, solid : CS-S, liquid : CS-L)
- A biowaste digestate (raw : BW-R, solid : BW-S, liquid : BW-L)
- A pig slurry and food industry wastes digestate (raw : PS-R, solid : PS-S, liquid : PS-L)
- A household wastes digestate (HW-R)

Drying was then performed on the solid digestate PS-S to obtain PS-D. Composting was performed on the solid digestate BW-S to obtain BW-CS and on the raw digestate HW-R to obtain HW-CR.

The digesters were continuously feeded with more or less variable inputs which can change the characteristics of the digestates. For this reason, all digestates were sampled five times at different dates between July 2011 and July 2012, except PS-D and HW-CR (sampled only one time). At each sampling date, the raw, solid and liquid digestates were sampled the same day. The chemical characteristics of all the samples were determined immediately after sampling. Only one set of sampling (February to March 2012) was used in the present work.

To prevent any chemical and biological alteration of the digestates characteristics, all of them were stored at <20°C before their use (Albuquerque et al., 2012).

Table 1 : Characteristics of the inputs for anaerobic digestion and technical process

|                                          | Inputs                                                                                                                                                | Anaerobic digestion technique                                         | Phase separation                                                              |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Cattle manure (CM)                       | 95% cattle manure, 5% cereals                                                                                                                         | Mesophilic digestion (40°C – 42°C)<br>Retention time: 60 – 70 days    | Screw press and sieve                                                         |
| Cattle manure and slurry (CS)            | 18% cattle manure, 42% cattle slurry,<br>17% pig slurry, 10% cereals and silage,<br>13% food processing industry wastes                               | Mesophilic digestion<br>(44°C)<br>Retention time: 30 days             | Screw press and sieve                                                         |
| Biowastes (BW)                           | 85% biowastes (papers, green wastes,...),<br>9% food processing industry wastes,<br>6% fats                                                           | Thermophilic wet digestion<br>(55°C)<br>Retention time : 21days       | 3 steps : pressing, sieving<br>and centrifugation<br>(addition of flocculant) |
| Pig slurry and food industry wastes (PS) | 51% Pig slurry, 49% various wastes<br>(wastes from food processing industry,<br>slaughterhouse physio-chemical sludge,<br>cereals, poultry droppings) | Mesophilic wet digestion<br>(35°C – 38°C)<br>Retention time: :60 days | Centrifugation with<br>flocculant addition                                    |
| Household wastes (HW)                    | 80% household wastes, 20% biowastes                                                                                                                   | Thermophilic dry digestion                                            | -                                                                             |

## 2.2. Physico-chemical characteristics

The dry matter content was measured by drying the sample at 105°C during 48 hours. The water content of the sample corresponds to the weigh difference between the fresh sample and the dried sample. The method is that of NF ISO 11465.

The pH was measured directly in the liquid samples and after adding water in the solid samples.

The organic carbon was measured using the thermal oxidation which converts all the carbon of the sample into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The reaction is performed by bringing the sample to about 1000°C in the presence of oxygen. After chromatographic separation, the amount of produced carbon dioxide is quantified by thermal conductivity. The method is that of NF ISO 10694.

The total nitrogen was measured using the Kjeldahl method by boiling the sample in presence of sulfuric acid and a catalyst. The nitrogen is converted into ammonia measured by the acid. The method is that of NF EN 13342.

The mineral nitrogen was measured after suspension of fresh sample in KCl solution in a ratio of 1/4. The mixture undergoes mechanical agitating then after decantation the amount of mineral nitrogen in the solution is measured using colorimetry on a continuous flow analyzer using Berthelot method for measuring N-NH<sub>4</sub> and Griess method for measuring N-NO<sub>3</sub> (SKALAR, the Netherlands).

The organic nitrogen is the difference between the total nitrogen and the mineral nitrogen.

## 2.3. Biochemical fractionation

The biochemical extraction procedure developed by Van-Soest and Wine (1967) for fibrous feed characterisation as modified in the standard XPU 44-162 (AFNOR, 2009) was used in this study to determine the biochemical composition of the organic matter of the digestates.

The digestates were dried at 40°C and grounded at 1mm. In glass crucibles with coarse porosity (40-100 µm), 1g of digestate was mixed to 1g of inert sand previously burnt at 500°C to remove any organic residue. The mixtures were then used in the fractionation which consists in four successive extractions: the first extraction was a boiling water extraction for 30 minutes and the second one was the neutral detergent NDF (sodium dodecyl sulfate + EDTA-Na + sodium tetraborate + sodium hydrogen phosphate + triethylene glycol) extraction for 60 minutes; both of these extractions determine the content of the organic matter in soluble compounds (SOL<sub>W</sub> and SOL<sub>NDF</sub> respectively). The third extraction was the hot acid detergent ADF (hexadecyltrimethyl ammonium bromide + sulfuric acid) extraction for one hour which determines the content in hemicellulose-like (HEM). The fourth extraction with the sulphuric acid ADL (sulfuric acid 96%), which lasts 3 hours, gives the

content of the organic matter in cellulose-like (CEL), while the residue of this extraction corresponds to the lignin-like fraction (LIC).

The content of each fraction was calculated after drying then burning at 480°C the residue remaining after each extraction and was expressed as the percentage of organic matter:

$SOL_W = 100 - \text{water extraction residue}$

$SOL_{NDF} = \text{water extraction residue} - \text{NDF extraction residue}$

$HEM = \text{NDF extraction residue} - \text{ADF extraction residue}$

$CEL = \text{ADF extraction residue} - \text{ADL extraction residue}$

$LIC = \text{ADL extraction residue}$

Using the data of fractionation, the biological organic matter stability index Iroc (Lashermes et al., 2009) was calculated :

$Iroc = 44,5 + 0,5 SOL - 0,2 CEL + 0,7 LIC - 2,3 Cmin3^*$  (Lashermes et al., 2009)

\*Cmin3 : carbon mineralized after three days of incubation (%)

#### **2.4. Mineralisation of organic C during incubations of soil-digestate mixtures**

An arable loamy soil was sampled in the plough layer (0-20cm) at the experimental farm of Grignon in France. This soil had the following characteristics: pH 6.5, clay 19%, loam 73%, sand 8%, organic carbon 1.35% and total nitrogen 0.11%. After sampling, the soil was sieved at 4 mm and stored at 4°C till it was used.

Soil-digestate mixtures were prepared by mixing 10 g of fresh exogenous organic matter (raw digestates or post-treated digestates) and the equivalent of 90 g of dried soil. When necessary, deionised water was added to reach field capacity (pF 2.5) which corresponds to 26% of soil humidity in our study. All digestates were used without drying and grinding; thus the application rate was chosen to ensure a representative sampling.

The digestate-soil mixtures were placed in 1 liter hermetically closed vessels with a vial containing 20ml of 1M NaOH solution used to trap the evolved CO<sub>2</sub> and a vial containing 10ml of deionised water to ensure a constant humidity of the vessel's atmosphere. The vessels were then incubated in darkness under aerobic conditions, at 28 ± 1°C for 175 days.

Four replicates were run for each treatment and a control treatment was made with soil without any supply; in addition, empty jars were used as blanks.

The NaOH vials were changed after 1, 3, 7, 14, 21, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154 and 175 days and the CO<sub>2</sub> was measured using a colorimetric method on a continuous flow analyser

(Skalar, the Netherland). The soil moisture was maintained constant by weighting and adding deionised water on each sampling date of NaOH vial; the aerobic conditions were maintained by opening the jars when replacing the NaOH vials.

The mineralization of digestate organic carbon was calculated as the difference between the C-CO<sub>2</sub> evolved from the amended soils and that produced in the control sample soil, and was expressed as the percentage of the added organic carbon.

The same experiment was run in vessels of 2 liter volume to verify the limitation of oxygen in the jars and also a different dose of digestate's application was tried (170kg N.ha<sup>-1</sup>) to verify the effect of the application dose on the carbon mineralization. The results showed that neither the volume of the vessel nor the application dose significantly affect the carbon mineralization kinetics.

## 2.5. Statistical analysis

The XLSTAT 2011 software was used for statistical analysis and the Sigmaplot 11.0 software for the fitting of C-CO<sub>2</sub> kinetics to non-linear kinetic models of combined first and zero order :

$$y = y_0x + a (1 - e^{(-bx)}) \text{ (Albuquerque et al., 2012)}$$

Where: y: the mineralized carbon (%Corg)

y<sub>0</sub>: rate of mineralization of the slowly mineralized C (recalcitrant C) (%Corg.day<sup>-1</sup>),

x is the incubation time (days)

a is the easily mineralized carbon (%Corg)

b is the rate constant (day<sup>-1</sup>) of mineralization of the easily mineralizable pool.

Using this model, we determined the residual carbon which is the fraction of carbon that didn't get mineralized and remained in the soil after the degradation of the more easily degradable organic matter. This remaining carbon participates in maintaining the organic pool of the soil. It is calculated as the difference between the applied carbon and the mineralized carbon; it is expressed in % of organic carbon and calculated as follow:

$$\text{Residual C (\% Corg)} = 100\% - \text{mineralized carbon (\% Corg)}$$

Relationships were searched between the digestates characteristics and biochemical composition, the residual carbon and the mineralization kinetic parameters.



### 3. Results and discussion

#### 3.1. Physico-chemical characteristics

As mentioned previously, only the anaerobic digestates, the composts and the post-treated digestates sampled between January and March 2012 were used in this study. The chemical characteristics of these products are summarized in table 2.

The table 3 shows the average values of the chemical characteristics of the anaerobic digestates and the composts of all the sampling dates. We noticed that the chemical characteristics didn't change a lot between all the dates, which confirmed the representativeness of the results presented in this paper. We remind also that HW-CR and PS-D were sampled only one time.

The dry matter of the raw digestats varied between 5% and 25% and depended on the inputs of the anaerobic digestion, in fact CS-R and PS-R had a dry matter content of 5.5% FM and 5% FM respectively due to the input of around 50% of slurry (liquid) during anaerobic digestion. The other raw digestates had a dry matter content which ranged from 17% to 25% FM.

The organic carbon content of the raw digestates was the highest in PS-R (548 g.Kg<sup>-1</sup> DM) which is a digestate of an agricultural origin; it was the lowest in HW-R (262 g.Kg<sup>-1</sup> DM). The carbon content of the other raw digestates was approximately the same (table 2).

All the raw anaerobic digestates have a high total nitrogen content which is due to the high mineral nitrogen content resulting from the breakdown of the organic compounds (mainly amino-acids and proteins) during the anaerobic digestion (Fuchs et al., 2008). CS-R and PS-R had the highest total nitrogen content (81 g.Kg<sup>-1</sup> DM and 148 g.Kg<sup>-1</sup> DM respectively) because of their high mineral nitrogen content (table 2) which has as origin the input of slurry during anaerobic digestion. We notice also that the digestates of agriculture origin (CM-R, CS-R and PS-R) had the highest organic and mineral nitrogen content, their mineral nitrogen content was generally the double of their organic nitrogen content, while the digestates of urban wastes (BW-R and HW-R) had an organic and mineral nitrogen contents which were approximately equal (table 2).

The total C/N ratios were low for all the raw digestates (Abdullahi et al., 2008 ; Montemurro et al., 2010 ; Tambone et al., 2009) due to the high mineral nitrogen content. The highest total C/N were those of the digestates of urban wastes (BW-R and HW-R). On the other hand, due to the high carbon content and low organic nitrogen content of the raw digestates, the organic C/N ratios were high, mainly for BW-R and HW-R which had an organic C/N of 26.

All raw anaerobic digestates had alkaline pH (De La Fuente et al., 2013; Möller et al., 2008).

Phase separation had different effects on the distribution of the dry matter, the carbon and the nitrogen depending on the anaerobic digestion inputs and phase separation process. The Fig 1 shows that distribution, expressed on the basis of fresh matter and calculated considering no

loss of fresh material during the phase separation: the sum of the fresh matter in the solid and the liquid digestates corresponds to the fresh matter content of the raw digestate.

The mass balance established on the basis of fresh matter (Fig 1) showed that dry matter was mainly locked onto the solid phases after phase separation except for CS-R, for which 63% of the dry matter remained localized in the liquid phase CS-L showing thus that the phase separation process used for this digestate was not effective. The phase separation of CM-R was also not very efficient as the mass balance showed that the distribution of the dry matter was not much different between the solid CM-S which hold 58% of the initial dry matter and the liquid CM-L which hold 42% of the initial dry matter. Regarding the two other digestates on which phase separation was applied: BW-R and PS-R, 83% and 73% of the dry matter were hold in the solid digestates.

The raw digestates had mainly similar organic C content. The distribution of carbon between solid and liquid digestates after phase separation, expressed on the basis of fresh matter (Fig 1) showed that the solid digestates retained more carbon than the liquid digestates, except the case of the digestates issued from the phase separation of CS-R for which we previously mentioned that phase separation process was not efficient. The liquid digestates had higher total nitrogen content (table 2) which resulted from the retaining of at least 75% of the mineral nitrogen from the raw digestates as shown by the distribution of this nitrogen after phase separation (Fig 1) (Jørgensen and Jensen, 2009). The organic nitrogen was distributed equally between the solid and the liquid digestates after phase separation. This distribution of the organic carbon and the total and organic nitrogen made the total and the organic C/N ratios of the solid digestates higher to those of the liquid digestates.

Composting increased the dry matter content which was 47% FM and 60 % FM for BW-CS and HW-CR respectively (table 2). It decreased the carbon content when applied to the solid digestate and increased it when applied to raw digestate. The decrease of carbon content must be due to the degradation of a part of that carbon during composting of the solid digestate (Bustamante et al., 2012) while the increase when composting was applied to the raw digestate must be due to the increase of dry matter containing more organic matter. We also notice that total and organic nitrogen content increased in the composts, this can be attributed to the degradation of the organic matter leading to the concentration of N during composting as classically observed. The mineral nitrogen slightly increased when composting was applied to the solid digestate BW-S but it decreased when composting was applied to HW-R (table 2), this must be due to the loss of mineral nitrogen by ammonia volatilization during composting (Bustamante et al., 2012). The total and organic C/N ratios of the composts were lower to those of digestates due to their higher organic nitrogen content.

Drying the solid digestate PS-S increased considerably the dry matter which became 95% in PS-D. The dried solid digestate also had slightly higher carbon and organic nitrogen contents; however since only one sample was analysed we could not conclude to a significant effect. PS-D had very low mineral nitrogen content (less than 0.5 G/kg DM) probably because of

ammonia volatilization during drying (Maurer and Müller, 2012). The loss of mineral nitrogen during drying explains the higher total C/N ratio of PS-D compared to PS-S.

Table 2 : Main chemical characteristics of the anaerobic digestates, the composts and other post-treated digestates further used in the experiments

|       | pH  | DM<br>(% FM) | Corg<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | TN<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | Norg<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | Nmin<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | C/Ntot | C/Norg |
|-------|-----|--------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| CM-R  | 8.0 | 17.4         | 315                             | 41.2                          | 16.1                            | 25.1                            | 7.7    | 19.6   |
| CM-S  | 9.5 | 25.4         | 328                             | 22.0                          | 14.1                            | 7.9                             | 14.9   | 23.2   |
| CM-L  | 8.0 | 12.2         | 347                             | 57.9                          | 24.6                            | 33.3                            | 6.0    | 14.1   |
| CS-R  | 7.7 | 5.5          | 397                             | 80.6                          | 24.1                            | 56.5                            | 4.9    | 16.5   |
| CS-S  | 9.4 | 23.0         | 451                             | 24.3                          | 12.8                            | 11.5                            | 18.6   | 35.1   |
| CS-L  | 7.8 | 3.8          | 416                             | 116.2                         | 32.8                            | 83.4                            | 3.6    | 12.7   |
| BW-R  | 7.9 | 18.1         | 327                             | 28.7                          | 12.5                            | 16.3                            | 11.4   | 26.2   |
| BW-S  | 8.6 | 43.7         | 322                             | 12.6                          | 9.7                             | 2.9                             | 25.7   | 33.3   |
| BW-L  | 8.5 | 4.8          | 410                             | 104.5                         | 37.1                            | 67.5                            | 3.9    | 11.1   |
| BW-CS | 8.4 | 47.5         | 220                             | 17.3                          | 13.9                            | 3.4                             | 12.7   | 15.8   |
| PS-R  | 8.2 | 5.0          | 548                             | 147.9                         | 42.6                            | 105.3                           | 3.7    | 12.9   |
| PS-S  | 9.0 | 23.9         | 380                             | 46.9                          | 26.3                            | 20.5                            | 8.1    | 14.4   |
| PS-L  | 8.4 | 1.6          | 565                             | 360.4                         | 52.2                            | 308.3                           | 1.6    | 10.8   |
| PS-D  | 6.6 | 95.1         | 416                             | 24.9                          | 24.8                            | 0.0                             | 16.7   | 16.8   |
| HW-R  | 8.5 | 25.5         | 262                             | 22.1                          | 10.0                            | 12.1                            | 11.9   | 26.2   |
| HW-CR | 8.0 | 60.1         | 365                             | 24.8                          | 19.9                            | 5.0                             | 14.7   | 18.3   |

\*DM: dry matter; FM: fresh matter; Corg: organic carbon; TN: total nitrogen; Norg: organic nitrogen; Nmin: mineral nitrogen

Table 3: Chemical characteristics of the anaerobic digestates sampled at different dates

|       | DM<br>(% FM) | Corg<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | TN<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | Norg<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) | Nmin<br>(g.Kg <sup>-1</sup> DM) |
|-------|--------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| CM-R  | 18 ± 1.2     | 350 ± 35                        | 40 ± 5                        | 20 ± 5                          | 20 ± 0.5                        |
| CM-S  | 27 ± 1.3     | 370 ± 37                        | 22 ± 3                        | 14 ± 1                          | 8 ± 3                           |
| CM-L  | 14 ± 1.3     | 360 ± 27                        | 62 ± 3                        | 25 ± 2                          | 37 ± 2                          |
| CS-R  | 5 ± 1.1      | 420 ± 70                        | 74 ± 9                        | 24 ± 4                          | 50 ± 6                          |
| CS-S  | 24 ± 1.5     | 430 ± 20                        | 20 ± 1                        | 13 ± 1                          | 7 ± 0.2                         |
| CS-L  | 4 ± 1.0      | 390 ± 37                        | 97 ± 14                       | 29 ± 6                          | 67 ± 11                         |
| BW-R  | 18 ± 0.2     | 300 ± 32                        | 23 ± 0.2                      | 14 ± 2                          | 9 ± 2                           |
| BW-S  | 42 ± 2.9     | 300 ± 41                        | 12 ± 1                        | 10 ± 1                          | 2 ± 0.3                         |
| BW-L  | 5 ± 0.8      | 430 ± 38                        | 79 ± 9                        | 37 ± 2                          | 42 ± 9                          |
| BW-CS | 49 ± 2.5     | 220 ± 20                        | 14 ± 2                        | 13 ± 2                          | 1 ± 0.3                         |
| PS-R  | 6 ± 0.7      | 490 ± 40                        | 134 ± 8                       | 36 ± 6                          | 98 ± 5                          |
| PS-S  | 25 ± 2.0     | 380 ± 19                        | 41 ± 1                        | 28 ± 2                          | 13 ± 2                          |
| PS-L  | 1 ± 0.2      | 540 ± 72                        | 371 ± 104                     | 51 ± 13                         | 321 ± 92                        |
| HW-R  | 26 ± 5.1     | 260 ± 27                        | 18 ± 1                        | 12 ± 2                          | 6 ± 1                           |

\*DM: dry matter; FM: fresh matter; Corg: organic carbon; TN: total nitrogen; Norg: organic nitrogen; Nmin: mineral nitrogen

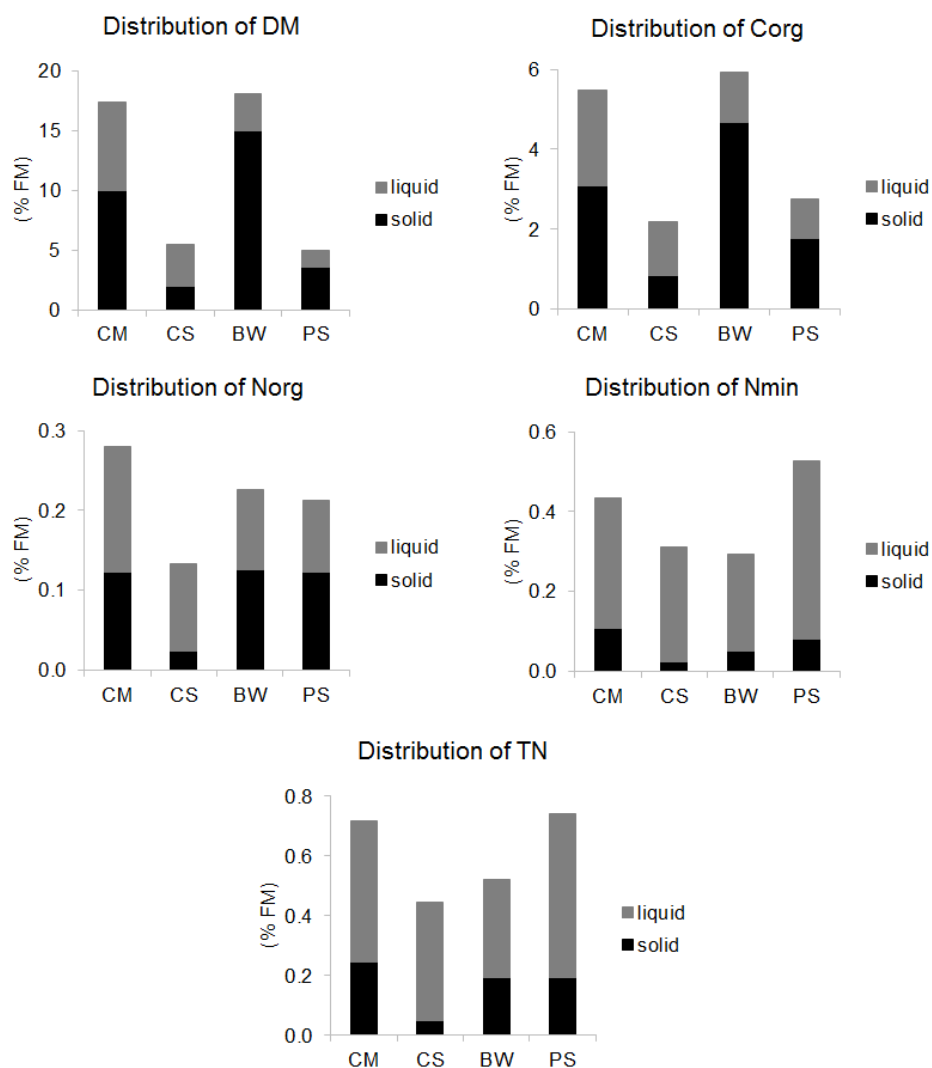


Fig 1: Dry matter (DM), organic carbon (Corg), organic nitrogen (Norg), mineral nitrogen (Nmin) and total nitrogen (TN) measured in the raw digestates as distributed between liquid and solid phases after phase separation, expressed in percent of fresh matter.

### 3.2. Biochemical fractionation

The Van-Soest fractionation showed the wide variability of the biochemical composition of the anaerobic digestates and their associated post-treated products (Fig 2).

The raw anaerobic digestates which had the lowest dry matter content (CS-R and PS-R), had the highest water soluble fraction content SOL<sub>w</sub>. The SOL<sub>NDF</sub>, HEM and CEL were not much different between the digestates, while the LIC fraction was larger in the digestates of urban origin (BW and HW) probably because of the presence of green wastes in the biowastes and municipal solid wastes.

Phase separation made the solid digestates richer in lignin and cellulose due to the dry matter locked onto these digestates after phase separation; this dry matter contains the more recalcitrant compounds. These compounds are resistant to the microbial biodegradation (Colberg, 1988) and it was shown that these compounds contribute to carbon storage (Eleazer et al., 1997); this shows that when the solid digestates are applied to the soil, the organic matter of the recalcitrant fractions will be hardly biodegraded and therefore will give more biological stability to the digestate.

In the liquid digestates, the largest fraction was the soluble fraction ( $SOL_W$  and  $SOL_{NDF}$ ) which represented between 64% and 98% of the total organic matter. The soluble fractions are less resistant to the microbial biodegradation and therefore more organic matter would get biodegraded from the liquid digestates.

Composting decreased the cellulose and hemicellulose contents and increased the  $SOL_{NDF}$  fraction; it increased the lignin content when it was applied to the solid biowastes digestate due to the degradation of the more labile compounds during composting. Contrariwise, composting slightly decreased the lignin content when it was applied to the raw digestate of household wastes.

The dried digestate PS-D had higher LIC content than PS-S and lower soluble fractions, nevertheless the CEL and HEM fractions didn't change a lot, this may be due to the loss of the easily degradable compounds (soluble compounds) during drying. The recalcitrant compounds remained in the dry matter recovered after drying (table 4).

Table 4 : Biochemical composition of the anaerobic digestates and composts

|       | $SOL_W$<br>(%OM) | $SOL_{NDF}$<br>(%OM) | HEM<br>(%OM) | CEL<br>(%OM) | LIC<br>(%OM) |
|-------|------------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|
| CM-R  | 24,5             | 16,2                 | 17,9         | 24,1         | 17,3         |
| CM-S  | 19,3             | 8,4                  | 20,5         | 34,0         | 17,8         |
| CM-L  | 40,0             | 25,2                 | 13,8         | 6,2          | 14,7         |
| CS-R  | 28,0             | 12,7                 | 16,5         | 24,4         | 18,4         |
| CS-S  | 11,7             | 7,3                  | 19,9         | 37,1         | 24,0         |
| CS-L  | 45,1             | 18,5                 | 10,7         | 9,4          | 16,3         |
| BW-R  | 16,9             | 8,2                  | 12,4         | 29,5         | 32,9         |
| BW-S  | 11,7             | 8,4                  | 11,1         | 34,7         | 34,2         |
| BW-L  | 63,9             | 13,6                 | 4,6          | 1,2          | 16,7         |
| BW-CS | 8,6              | 19,2                 | 6,3          | 25,4         | 40,6         |
| PS-R  | 21,5             | 21,7                 | 17,5         | 21,6         | 17,7         |
| PS-S  | 13,2             | 21,0                 | 19,5         | 24,6         | 21,7         |
| PS-L  | 96,0             | 2,1                  | 1,0          | 0,5          | 0,4          |
| PS-D  | 10,6             | 13,2                 | 21,2         | 25,5         | 29,5         |
| HW-R  | 14,7             | 15,2                 | 13,7         | 24,1         | 32,3         |
| HW-CR | 21,7             | 31,3                 | 6,8          | 18,1         | 28,8         |

\*OM : organic matter

### 3.3. Organic carbon mineralization

The addition of the raw digestates to the soil caused an increase of the microbial activity and the soil respiration rate (Cayuela et al., 2010) which resulted in a fast and significant increase in the rate of  $\text{CO}_2$  which was the largest during the first weeks of incubation (Fig 2) indicating the remaining of a fraction of biodegradable carbon in the raw digestats (Cayuela et al., 2010; Galvez et al., 2012; Schouten et al., 2012).

After the first days peak, the mineralization rates decreased till reaching constant rate at the end of the experiment because all the easily biodegradable carbon was mineralized and the remaining carbon was more recalcitrant (Schouten et al., 2012)

During the anaerobic digestion, the most easily-degradable organic fraction of the organic wastes is expected to be transformed into biogas, leaving a more recalcitrant organic fraction thus resulting in the stabilization of the digestate organic matter which becomes resistant to the microbial degradation in the soil (De la Fuente et al., 2013). However, the entire biodegradable fraction was not degraded during the anaerobic digestion leading to a remaining biodegradable fraction in all the raw digestates. The total carbon mineralization ranged thus from 23% to 45% for the raw digestates and decreased in the order PS-R>CM-R>CS-R>HW-R>BW-R. We notice thus that the raw digestates which had lower dry matter content had higher biodegradability rates (Table 2). This result shows that the anaerobic digestion stabilized the organic matter by reducing the easily biodegradable carbon fractions (Schouten et al., 2012) but that stabilisation remained uncompleted. Differences with the origin of the digested wastes were also observed (Galvez et al., 2012). The biodegradable fraction was smaller in the urban digestates with only 23-25% of organic C remaining biodegradable in BW-R and HW-R when 31% to 45% remained biodegradable in the other digestates.

The liquid digestates after phase separation were characterized by a faster mineralization of organic C at the beginning of the incubation, mainly for CS-L, BW-L and PS-L. This mineralization decreased rapidly after a few days except for PS-L for which it reached 90% at the end of the incubation.

For the solid digestates, the mineralization started slower but reached sometimes as high intensity as the liquid digestates (ex of CS). However the amount of the evolved  $\text{CO}_2$  after 175 days of incubation tended to decrease in the order: liquid > raw > solid (De la Fuente et al., 2013) with one exception found in the case of the cattle manure digestate CM where a very little difference was observed between the raw, solid and liquid digestates mineralization. In fact, as previously noticed, the phase separation was not well performed for this digestate which could explain the lack of difference of carbon mineralization kinetics.

The low mineralization rates for the solid digestates compared to the liquid and the raw ones was a consequence of the larger proportion of lignin in these digestates. In fact, the lignin content of the digestates is inversely correlated to their mineralization with  $R^2=0.7$  ( $\alpha=0.05$ );

this relation between the lignin content and the biodegradability was also shown previously by De la Fuente et al. (2013).

The composts were more resistant to the microbial biodegradation, and mineralized less carbon than the digestates (De la Fuente et al., 2013); this was due to their organic matter that became more resistant to microbial biodegradation as it got partially humified during composting (Bernal et al. 1998; De La Fuente et al., 2013). Generally the carbon biodegradability in the composts varied between 6 and 17 % of the organic carbon after 175 days of incubation, which was much lower than for digestates (De la Fuente et al. 2013).

In the case of dried digestate PS-D, we noticed a decrease of carbon mineralization induced by the stabilisation of the organic matter during drying. In fact, the carbon mineralization reached only 16% for PS-D compared to 35% for PS-S. The PS-D had higher organic carbon content than the PS-S in addition of less total nitrogen and consequently a higher C/N ratio; as demonstrated in previous studies: the CO<sub>2</sub> release was proportional to the nitrogen content of an organic amendment (Galvez et al., 2012).

The same incubation experiment was also run with the digestates sampled at one of the other sampling dates mentioned previously and showed similar mineralisation intensities (results not shown).

To evaluate the statistical similarity or else difference of the mineralization potential, the Kruskal-Wallis statistical analysis was run and showed with a p-value of 0.0001 (significance level: 5%) that the mineralization rates were statistically different among each digestate's type (table 5) (for example, a CM digestate belonging to the statistical group A, doesn't perforce has similarity with a digestate CS belonging to group A):

- For the CM digestates, we observed similarity of the raw digestate with both solid and liquid digestates; nevertheless, the solid and the liquid digestates compared to each other showed statistical difference.
- The CS digestates were all same belonging to one same statistical group.
- Regarding the BW digestates, we observed similarity between the raw, solid and liquid digestates: the raw and the solid digestates belong to the same statistical group AB showing that they can be considered as one product while the liquid digestate, despite its similarity to the other digestates showed some difference belonging to the group B. The compost BW-CS showed similarity with the raw and the solid digestates but was statistically different from the liquid digestate.
- The raw, solid and liquid digestates of PS showed the same behaviour as the raw, solid and liquid digestates of BW (table 5). The dried digestate PS-D showed similarity to the raw and the solid digestates but it was statistically different from the liquid digestate.
- The raw digestate and the composted digestate of HW showed dissimilarity being from different statistical groups (table 5).

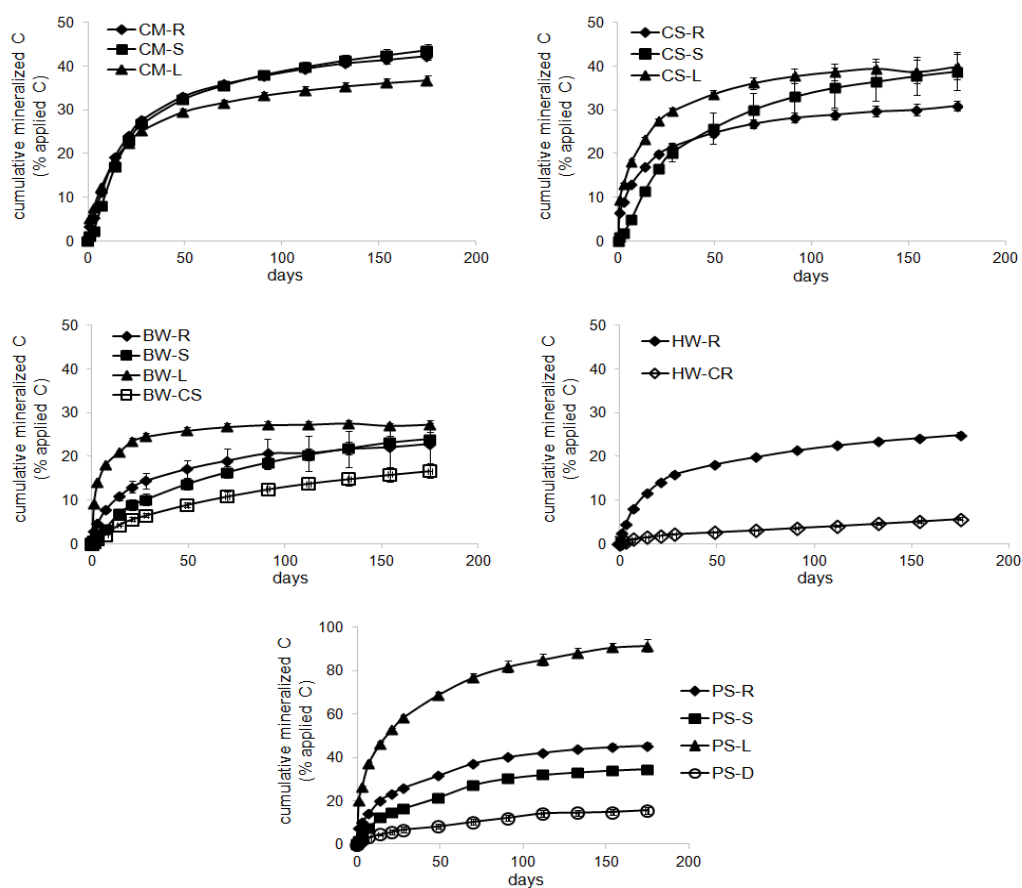


Fig 2 : Cumulative mineralized carbon for all digestates as measured during soil-digestate mixture incubation and expressed as percentage of total organic C mineralized

Table 5: Multiple pairwise comparisons following the Dunn procedure/ bilateral Test ( $\alpha=0.05$ ): Classification of the digestates

| Statistical groups |   |   |
|--------------------|---|---|
| CM-R               | A | B |
| CM-S               |   | B |
| CM-L               | A |   |
| CS-R               | A |   |
| CS-S               | A |   |
| CS-L               | A |   |
| BW-R               | A | B |
| BW-S               | A | B |
| BW-L               |   | B |
| BW-CS              | A |   |
| PS-R               | A | B |
| PS-S               | A | B |
| PS-L               |   | B |
| PS-D               | A |   |
| HW-R               |   | B |
| HW-CR              | A |   |



The carbon mineralization kinetics were adjusted to kinetic model to later calculate the residual carbon in the long term. In this study we used a combined first and zero order kinetic model (Alburquerque et al., 2012; Bernal et al., 1998; De la Fuente et al., 2013; Galvaz et al., 2012) to fit the mineralization dynamics of the digestates corresponding to two different fractions of organic matter: a labile organic fraction which is promptly decomposed after being applied to the soil and a recalcitrant organic matter which is resistant to the microbial degradation and which is slowly decomposed. The equation of the model is:

$$y = y_0x + a(1 - e^{(-bx)}) \text{ (Alburquerque et al., 2012)}$$

The graphical evaluation of the fittings with the model, showed a good fit between the experimental data and the data simulated with the model with high  $R^2$  between 0.97 and 0.99. The goodness of fit was also statistically evaluated by calculating the RMS values which were in most cases low and close to 0 showing thus that the model has a smaller random error component and that the fit is more useful for prediction. These indicators confirmed the satisfying quality of fitting with the model.

The parameters of the kinetic model are summarized in the table 6 and their correlations to the biochemical fractions in table 7.

The kinetic parameters ( $a$ ,  $b$ ,  $y_0$ ) had the same trend of change: they were higher in the case of the digestates of agricultural origin compared to the digestates of urban origin. They were smaller in the case of the composted and dried digestates.

The easily mineralizable carbon ( $a$ ) was higher in the solid digestates of agricultural origin: CM-S and CS-S while for the other digestates it was higher in the liquids BW-L and PS-L. The easily mineralized carbon ( $a$ ) remained high for all digestates. In addition, it was positively correlated with the water soluble fraction ( $SOL_w$ ) corresponding to the most easily biodegradable fraction ( $R^2 = 0.45$ ; table 7); this result shows that in the anaerobic digestates, a large easily degradable carbon fraction remained. The biodegradable fraction was also negatively correlated to the lignin content ( $R^2 = 0.75$ ) showing that the presence of lignin in the digestate explained the recalcitrance of the organic matter, consequently was largely responsible for the stability of the digestates and their carbon storage ability.

The rate constant ( $b$ ) was higher in the liquid digestates, more generally in the products with lower dry matter contents. This showed that the carbon mineralization was faster for these products at the beginning of the incubation and showed also that less time was needed to degrade the labile fractions (Bernal et al., 1998). In addition,  $b$  was positively correlated to the water soluble fraction ( $R^2 = 0.58$ ) which means that the carbon biodegradation was strictly dependent on the easily available organic matter and that the anaerobic digestates still have a large amount of available organic matter which is responsible for their biodegradability. The parameter ( $b$ ) was also negatively correlated to the C/Norg ratio showing that the more the C/Norg ratio is high due to lower nitrogen content, the slower the organic matter is degraded. This result shows that the carbon mineralization is proportional to the nitrogen content as proven previously (Galvez et al., 2012).

Very small differences were observed regarding the values of  $y_0$  except with PS-R and PS-L which showed higher  $y_0$  values as they already had the highest carbon mineralization levels (Fig 2). This pointed out the fact that after the fast mineralization phase which was uneven among the studied products, the slow mineralization was nearly the same for all the exogenous organic matters.

Table 6: Parameters of the kinetic models describing the carbon mineralization

|       | $y_0$ | a    | b    | RMS  | R <sup>2</sup> |
|-------|-------|------|------|------|----------------|
| CM-R  | 0.06  | 32.4 | 0.06 | 0.46 | 0.99           |
| CM-S  | 0.06  | 33.3 | 0.05 | 0.86 | 0.99           |
| CM-L  | 0.06  | 27.3 | 0.08 | 1.04 | 0.99           |
| CS-R  | 0.06  | 21.0 | 0.13 | 1.44 | 0.98           |
| CS-S  | 0.05  | 29.9 | 0.03 | 0.62 | 0.99           |
| CS-L  | 0.07  | 29.2 | 0.14 | 2.17 | 0.97           |
| BW-R  | 0.05  | 15.4 | 0.08 | 0.72 | 0.99           |
| BW-S  | 0.07  | 12.6 | 0.04 | 0.30 | 0.99           |
| BW-L  | 0.03  | 22.9 | 0.30 | 1.43 | 0.97           |
| BW-CS | 0.05  | 8.0  | 0.04 | 0.18 | 0.99           |
| PS-R  | 0.12  | 27.4 | 0.09 | 2.15 | 0.98           |
| PS-S  | 0.06  | 24.5 | 0.04 | 0.95 | 0.99           |
| PS-L  | 0.25  | 53.4 | 0.18 | 4.84 | 0.97           |
| PS-D  | 0.05  | 6.8  | 0.06 | 0.60 | 0.98           |
| HW-R  | 0.06  | 15.9 | 0.09 | 0.47 | 0.99           |
| HW-CR | 0.02  | 1.4  | 0.13 | 0.04 | 0.99           |

\* $y_0$ : slowly mineralized carbon (%Corg); a: quick mineralised carbon (%Corg); b: rate constant (day<sup>-1</sup>); RMS:residual mean square; R<sup>2</sup>: correlation coefficient

Table 7: Correlation matrix of the model parameters and the biochemical composition

|                          | C/Norg      | SOL <sub>w</sub><br>(%OM) | SOL <sub>NDF</sub><br>(%OM) | HEM<br>(%OM) | CEL<br>(%OM) | LIC<br>(%OM) | $y_0$       | a    | b |
|--------------------------|-------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|------|---|
| C/Norg                   | 1           |                           |                             |              |              |              |             |      |   |
| SOL <sub>w</sub> (%OM)   | <b>0,32</b> | 1                         |                             |              |              |              |             |      |   |
| SOL <sub>NDF</sub> (%OM) | 0,15        | 0,06                      | 1                           |              |              |              |             |      |   |
| HEM (%OM)                | 0,11        | <b>0,42</b>               | 0,00                        | 1            |              |              |             |      |   |
| CEL (%OM)                | <b>0,62</b> | <b>0,73</b>               | 0,04                        | <b>0,41</b>  | 1            |              |             |      |   |
| LIC (%OM)                | <b>0,27</b> | <b>0,64</b>               | 0,03                        | 0,01         | <b>0,39</b>  | 1            |             |      |   |
| $y_0$                    | 0,10        | <b>0,47</b>               | 0,19                        | 0,12         | 0,16         | <b>0,42</b>  | 1           |      |   |
| a                        | 0,05        | <b>0,45</b>               | 0,21                        | 0,00         | 0,13         | <b>0,75</b>  | <b>0,53</b> | 1    |   |
| b                        | <b>0,28</b> | <b>0,58</b>               | 0,00                        | <b>0,41</b>  | <b>0,61</b>  | 0,22         | 0,03        | 0,04 | 1 |

The values in bold are different from 0 at a significance level of 0.01

OM: organic matter

### 3.4. Residual Carbon

Using the kinetic model previously described, we determined the residual carbon one year after applying anaerobic digestates to the soil in real field conditions (table 8).

In our study, the experimentations are done in a laboratory scale with optimum conditions (28°C temperature, darkness and constant humidity) which is different than in field conditions. The model was fitted using the laboratory experimental data which means that it was fitted for 28°C.

Using a temperature conversion function we determined the number of days at 28°C in laboratory which corresponds to one year on field at 11,5°C which is the mean temperature in Ile-De-France, where the soil was sampled.

The function equation is:

$$f(T) = \left( a + b e^{\frac{cT}{T_{ref}}} \right)^d \quad (\text{Nicolardot et al., 2001})$$

Where Tref is the reference temperature (Tref = 11.5°C) and the values of the coefficients a, b, c and d are -0.566, 0.620, 0.9125 and 1.026, respectively.

The result showed that one day at 28°C under laboratory conditions was equivalent to 5.26 days at 11.5°C under field conditions, consequently 365 days at 11.5°C are equivalent to 69.4 days at 28°C. To compute the residual carbon one year after applying the digestates to the soil under field conditions (table 8), using the equation model established previously, we considered one year in field conditions equal to 70 days in experimental conditions.

The digestates of urban wastes had the highest residual carbon contents which were 81% Corg for BW-R and 80% Corg for HW-R, while the other raw digestates (of agricultural origin) had residual carbon which ranged from 64% Corg to 74% Corg. The result confirms also that the anaerobic digestates can increase the soil carbon stock even if a large part of that carbon was degraded during the anaerobic digestion.

The solid digestates had higher residual carbon than the liquids; this residual carbon ranged from 64% Corg to 83% Corg, it was between 29% Corg and 75% Corg for the liquids. This result showed that phase separation produced a more stable product (the solid digestate) which has the ability to increase the organic pool of the soil.

The composts showed the highest residual carbon values of 89% Corg and 97% Corg for BW-CS and HW-CR respectively. This high residual carbon of the composts confirmed the previous observations from the carbon mineralization kinetics and biochemical composition regarding the effect of composting in the stabilization of the organic matter of the anaerobic digestates. Same observation goes to the drying which increased the residual carbon which was 89% Corg in PS-D.

In spite of the important proportion of organic carbon which remains in the soil (expressed in percentage) after applying the digestates and in spite of the low differences observed among the digestates as shown in table 8; the Fig 3, expressing the residual carbon in Kg C/t FM, shows that the solid digestates, the composts and the dried digestates are the ones which bring more residual carbon in the soil, mainly the digestates of urban origin (BW and HW). The liquids bring less residual carbon because of their low organic carbon content.

The index of remaining organic carbon (Iroc) (Table 8), which indicates the proportion of exogenous organic carbon that contributes to the storage of organic carbon in the soil (Lashermes et al., 2009) and which is also an indicator of the residual organic carbon was calculated. The results were in accordance with the results of carbon degradation kinetics and with the residual carbon data, showing higher biological stability of the solid digestates increased yet by composting (Salminen et al., 2001) and drying.

The Iroc index was initially set-up to predict the biological stability of composts and manures but never for digestates (Lashermes et al., 2009). The Iroc values calculated for the digestates were correlated with the residual carbon with a determination coefficient  $R^2$  of 0.80 (table 9) which shows the strong linearity of the regression confirming thus that the Iroc index remained valid not only for composts for which it was initially set-up (Lashermes et al., 2009) but also for the anaerobic digestates.

Linear correlations between the residual carbon and the biochemical composition (table 9) showed a negatively significant correlation of the residual carbon to the water soluble fraction  $SOL_w$  ( $R^2 = 0.54$ ). On the other hand, positive and significant correlation between the residual carbon and the lignin fraction ( $R^2 = 0.75$ ) showed the importance of this fraction for the remaining C in the soil. In fact the lignin is a recalcitrant compound and must be responsible for carbon storage. These results showed that the more carbon is present in the recalcitrant fractions, the more the exogenous organic matter is stable; inversely, the more carbon is in the soluble fraction, the less the digestate organic matter is stable.

These results explained also the fact that the solid, the dried digestates and the composts which have more carbon under recalcitrant fractions were more stable than the raw and the liquid digestates which were the less stable because of their large labile fractions (more available for microbial degradation). A positive correlation between the residual carbon and the C/N<sub>tot</sub> ( $R^2 = 0.32$ ) (the correlation was also positive with C/N<sub>org</sub> but was not statistically significant as  $R^2 = 0.09$ ) showed the dependence of carbon mineralization on the nitrogen content of the organic material and showed the proportionality between carbon mineralization and nitrogen as proven in previous studies (Galvez et al., 2012).

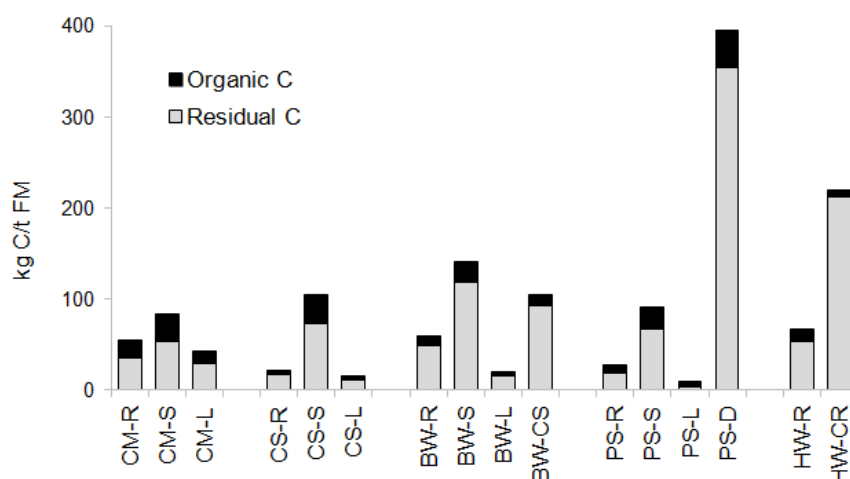


Fig 3: Proportion of residual carbon from the organic carbon of the digestates

Table 8: Iroc and residual carbon of the anaerobic digestates

|       | Iroc | Residual C<br>(%Corg) |
|-------|------|-----------------------|
| CM-R  | 59,8 | 64,0                  |
| CM-S  | 58,8 | 63,8                  |
| CM-L  | 68,8 | 68,7                  |
| CS-R  | 52,5 | 74,5                  |
| CS-S  | 59,4 | 69,6                  |
| CS-L  | 56,1 | 65,8                  |
| BW-R  | 63,4 | 81,5                  |
| BW-S  | 68,2 | 83,4                  |
| BW-L  | 62,7 | 74,8                  |
| BW-CS | 79,4 | 89,0                  |
| PS-R  | 51,0 | 64,5                  |
| PS-S  | 64,0 | 73,0                  |
| PS-L  | 32,9 | 28,9                  |
| PS-D  | 67,3 | 89,5                  |
| HW-R  | 66,8 | 80,2                  |
| HW-CR | 85,3 | 96,9                  |

Table 9: Correlation matrix of the residual C and the biochemical composition

|                    | Iroc        | Residual C<br>(%Corg) |
|--------------------|-------------|-----------------------|
| Residual C (%Corg) |             | 1                     |
| Iroc               | 1           | 0,80                  |
| C/Ntot             | <b>0,29</b> | <b>0,32</b>           |
| C/Norg             | 0,05        | 0,09                  |
| SOL W (%OM)        | <b>0,39</b> | <b>0,54</b>           |
| SOL NDF (%OM)      | <b>0,37</b> | 0,22                  |
| HEM (%OM)          | 0,00        | 0,02                  |
| CEL (%OM)          | 0,08        | 0,18                  |
| LIC (%OM)          | <b>0,61</b> | <b>0,75</b>           |

The values in bold are different from 0 at a significance level of 0.01

#### 4. Conclusion

This work aimed at studying the biological stability of anaerobic digestates and the effect of their origin and their post treatments on the stability of their residual carbon and their potential use as organic amendment.

Our results demonstrated that digestate composition, biodegradability and stability widely vary according to the used raw materials and process and also according to the post treatments. The anaerobic digestates issued from urban wastes were shown to be more stable and to provide more residual carbon due to their higher lignin content and lower soluble fraction content compared to anaerobic digestates issued from the anaerobic digestion of farm and agriculture wastes. Nevertheless, the anaerobic digestates have been shown to be stable with a real potential of carbon storage to the soil.

The phase separation was shown to give two different products: a liquid digestate and a solid digestate, the latter being more resistant to the microbial degradation because of the high content of carbon under lignin recalcitrant fraction. The results showed also that composting and drying stabilized the organic matter of the anaerobic digestates by increasing their recalcitrant fractions content which ensured a higher amendment potential.

This study demonstrated that the anaerobic digestates, mainly those issued of urban wastes, had a higher amendment potential and therefore could be applied directly to the soil but a post treatment can enhance more their quality by stabilizing their organic matter. Composting was shown to be an adequate post-treatment for the improvement of the quality and the amendment potential of the anaerobic digestate.

## 5. References

- Abdullahi Y.A., Akunna J.C., White N.A., Hallett P.D., Wheatley R., 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *Bioresource Technology* 99, 8631-8636.
- Alburquerque J.A., De La Fuente C., Bernal M.P., 2012. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics amended soils. *Agriculture ecosystems and environment* 160, 15-22.
- Bernal M.P., Sánchez-Monedero M.A., Paredes C., Roig A., 1998. Carbon mineralisation from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture Ecosystems and Environment* 69, 175-189.
- Bustamante M.A., Alburquerque J.A., Restrepo A.P., De la Fuente C., Paredes C., Moral R., Bernal M.P., 2012. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates to obtain added-value materials for use in agriculture. *Biomass and Bioenergy* 43, 26-35.
- Cayuela M.L., Oenema O., Kuikman P.J., Bakker R.R., Van Groenigen J.W., 2010. Bioenergy by-products as soil amendments. Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. *Global change biology* 2, 201-213.
- Charters W.W.S., 2001. Developing market for renewable energy technologies. *Renewable Energy* 22, 217-222.
- Christy P.M., Gopinath L.R., Divya D., 2014. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogasproduction through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34, 167-173.
- Chynoweth D.E., Owens J.M., Legrand R., 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy* 22, 1-8.
- Colberg, 1988. Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols and monoaromatic lignin derivatives. In: Zehnder (Ed.), *Biology of anaerobic microorganisms*. Wiley-Interscience, New York, 886-889.
- De La Fuente C., Alburquerque J.A., Clemente R., Bernal M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol. Fertil. Soils* 49, 313-322.
- Eleazer W.E., Odle W.S., Wang Y.S., Barlaz M.A., 1997. Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory-scale landfills. *Environmental Science and Technology* 31, 911-917.
- Engeli H., Edelmann W., Fuchs J., Rottermann K., 1993. Survival of plant pathogens and weed seeds during anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 27, 69-76.
- Francou C., 2003. Stabilisation de la matière organique durant le compostage de déchets urbains. Relation avec la nature des déchets et le processus de compostage. Recherche des indicateurs de maturité. Thèse de doctorat, 288p.
- Fuchs J.G., Berner A., Mayer J., Smidt E. et Schleiss K., 2008. Influence of compost and digestates on plant growth and health : potentials and limits. International congress, CH-Solothurn.
- Galvez A., Sinicco T., Cayuela M.L., Mingorance M.D., Fornasier F., Mondini C., 2012. Short term effects of bioenergy by-products on soil C and N dynamics, nutrient availability and biochemical properties. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 3-14.

- Gunaseelan V.N., 1997. Anaerobic digestion of biomass for methane production : A review. *Biomass and Bioenergy* 13, 83-114.
- Johansen A., Carter M.S., Jensen E.S., Hauggard-Nielsen H., Ambus P., 2013. Effects of digestates from anaerobically digested cattle slurry and plant materials on soil microbial community and emission of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Applied soil ecology* 63, 36-44.
- Jørgensen K., Jensen L.S., 2009. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresour Technol* 100, 3088-3096.
- Lashermes G., Nicolardot B., Parnaudeau V., Thuries L., Chaussod R., Guillotin M.L., Lineres M., Mary B., Metzger L., Morvan T., Tricaud A., Villette C., Houot S., 2009. Indicator of potential residual carbon in soils after exogenous organic matter application. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 297-310.
- Macadi M., Tomocsik A., Orosz V., 2012. Digestate : A new nutrient source – Review. *Biogas* 14, 295-310.
- Marcato C.E., Mohtar R., Revel J.C., Pouech P., Hafidi M., Guiresse M., 2009. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. *International Biodeterioration and biodegradation* 63, 260-266.
- Maurer C., Müller J., 2012. Ammonia (NH<sub>3</sub>) emissions during drying of untreated and dewatered biogas digestate in a hybrid waste-heat/solar dryer. *Engineering in life sciences* 12, 321-326.
- Moller K., Stinner W., 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). *European Journal of Agronomy* 30, 1–16.
- Möller K., Stinner W., Deuker A., Leithold G., 2008. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic farming systems. *Nutr Cycl Agroecosyst* 82, 209-232.
- Montemurro F., Ferri D., Tittarelli F., Canali S., Vitti C., 2010. Anaerobic digestate and on-farm compost application : effects on Lettuce (*Lactuca sativa* L.) crop production and soil properties. *Compost Science and Utilization* 18, 184-193.
- Nicolardot B., Recous S., Mary B., 2001. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C:N ratio of the residues. *Plant and soil* 228, 83-103.
- Nkoa R., 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomic sustainable development* 34, 473-492.
- Salminen E., Rintala J., Härkönen J., Kuitunen M., Högmander H., Oikari A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresour Technol* 78, 81-88.
- Schievano A., Adani F., Tambone F., D'Imporzano G., Scaglia B., Genevini P.L., 2009. What is the digestate ? Anaerobic digestion : Opportunities for agriculture and environment 7-18.
- Schouten S., Van Groenigen J.W., Oenema O., Cayuela M.L., 2012. Bioenergy from cattle manure. Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil. *Global change biology bioenergy* 4, 751-760.



- Tambone F., Genevini P., Imporzano G., Adani F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresources Technology* 100, 3140-3142.
- Tambone F., Scaglia B., D'Imporzano G., Schievano A., Orzi V., Salati S., Adani F., 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere* 81, 577-583.
- Teglia C., Tremier A., Martel J.L., 2011. Characterization of solid digestates : Part 1, Review of existing indicators to assess solid digestates agricultural use. *Waste biomass valor* 2, 43-58.
- Van Soest P.J., Wine R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 50, 50-55.

## Conclusion générale du chapitre 2 et introduction du chapitre 3

Le chapitre 2 avait pour objectif l'étude de la stabilité biologique des digestats de méthanisation et l'étude de l'effet de l'origine et des post-traitements de ces produits sur cette stabilité ainsi que sur la capacité à entretenir les stocks de carbone du sol après apport au sol.

Les résultats ont montré que les caractéristiques chimiques et biochimiques des digestats de méthanisation dépendent largement de la nature des intrants en méthanisation et aussi du procédé de méthanisation lui-même. De même, les propriétés amendantes des digestats dépendent des post-traitements appliqués aux digestats à la sortie des méthaniseurs.

Les résultats de ce chapitre ont confirmé que les digestats pouvaient avoir une valeur amendante intéressante. Ils montrent l'intérêt des post-traitements du type séparation de phase et compostage pour augmenter la valeur amendante et la capacité à entretenir les stocks de carbone par les digestats une fois apportés au sol. En effet, en concentrant des composés résistants à la biodégradation comme la lignine dans le digestat solide après séparation de phase, ce digestat est plus stable et susceptible d'améliorer le stock de carbone du sol. Le compostage ou le séchage d'autre part, permettent d'avoir un digestat post traité plus mature ayant perdu une partie des fractions biochimiques labiles sous l'action des conditions et/ou paramètres du procédé de compostage et/ou séchage et étant donc plus stable.

La figure suivante montre les proportions de carbone résiduel exprimé par rapport au carbone organique des digestats montrant ainsi l'importance des intrants dans l'expression du pouvoir amendant des digestats ainsi que l'importance des post-traitements dans l'augmentation ou la diminution de ce pouvoir en fonction du type de post-traitement.

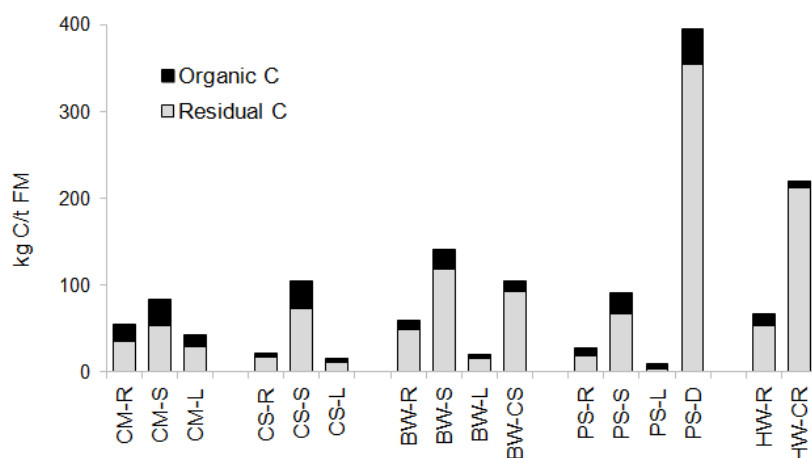


Fig 1: Proportion de carbone résiduel exprimé par rapport au carbone organique des digestats de méthanisation

Aussi parmi les intéressants résultats obtenus dans ce chapitre, on relève la validité de l'indice de stabilité biologique ISMO (appelé  $I_{Roc}$  dans le chapitre selon l'appellation anglaise) qui pourra donc être utilisé pour prédire le pouvoir amendant des digestats de méthanisation.

Les digestats de méthanisation sont connus par leur importante richesse en azote, principalement présent sous forme minérale ammoniacale supposant un important pouvoir fertilisant de ces produits. Ce pouvoir fertilisant est supposé être dépendant, comme le pouvoir amendant, des intrants, du procédé de la digestion et des post-traitements appliqués par la suite. Mais cette valeur fertilisante dépend aussi de la vitesse de minéralisation de la fraction organique des digestats.

Le chapitre suivant traite donc de ces aspects, à savoir : la valeur fertilisante des digestats de méthanisation, son interaction avec les intrants de méthanisation, le procédé de méthanisation et les post traitements.

---

## **Chapitre 3.**

### **Impact de l'origine et du post-traitement des digestats de méthanisation sur la disponibilité d'azote**

---



## **Impact of the origin and post treatment of anaerobic digestates on nitrogen availability**

Amira ASKRI\*, Sabine HOUOT\*

\*UMR ECOSYS, INRA-AgroParisTech, 78850 Thiverval-Grignon, France

### **Abstract**

Anaerobic digestion is one of the most interesting among processes of wastes management and energy production. It produces, in addition of the biogas used in energy production, a by-product: the digestate which is potentially usable in agriculture, mostly as fertiliser because of its high nitrogen content. The digestates characteristics are dependent on the inputs of the anaerobic digestion as well as the post treatments applied later.

In this study, five digestates of different origins were used; all have underwent phase separation to produce a solid and a liquid digestates then some of them underwent other post-treatments: composting, drying reverse osmosis. The nitrogen evolution in the soil and the nitrogen availability for plants were evaluated using short-term incubations in addition of biochemical fractionation and evaluation of the nitrogen content in the different fractions.

The results showed that thanks to the high mineral nitrogen content of the anaerobic digestates, these products have a high fertilizing potential, mainly the digestates of agricultural origin and the liquid digestates produced by phase separation. The availability of nitrogen from the anaerobic digestates was shown to be related to the proportion of mineral nitrogen in the soluble biochemical fractions of the digestates.

### **Keywords**

Anaerobic digestate, mineral nitrogen, nitrogen mineralization, nitrogen availability

## 1. Introduction

Anaerobic digestion is an efficient technology to produce renewable energy from organic wastes (Weiland, 2010; Moletta, 2011); it aims to produce a biogas thanks to the breakdown of the biodegradable material by the microorganisms in the absence of oxygen, the result is a methane and carbon dioxide rich biogas used in energy production and a by-product called anaerobic digestate (Gunaseelan, 1997).

The anaerobic digestate contains the residual organic material that has not been degraded during the digestion (Schievano et al., 2009; Nkoa, 2014). This by-product contains many nutrients such as nitrogen, potassium, calcium, phosphorus ... with concentrations that vary according to the raw materials used in the anaerobic digestion (Fuchs et al., 2008). These characteristics make possible their use in agriculture as an amendment or as a fertilizer (Tambone et al., 2010).

One of the most interesting characteristics of the anaerobic digestates is their high content of mineral nitrogen, mostly ammonia (Moller and Müller, 2012) resulting of the mineralization of the organic nitrogen during the anaerobic digestion; it represents 35% to 81% of the total nitrogen content (Martin 2004 ; Möller et al., 2008). This nitrogen content depends, in addition of the raw material used in anaerobic digestion, on the process used. In fact, a solid digestate will be mostly rich in phosphorus and organic nitrogen while a liquid will have higher content of mineral nitrogen (Nkoa, 2014). In all cases, the anaerobic digestates provide high rates of available nitrogen to the soil due to the high nitrogen content (Galvez et al., 2012) and this shows the high fertilizing value of these products (Tambone et al., 2010).

Several studies showed that once the digestate has been applied to the soil, the organic nitrogen gets accumulated for a late mineralization (Moller and Müller, 2012) while the mineral nitrogen is readily available for plants, even if some transitory immobilisation may partially decrease the initial mineral N concentration (Albuquerque et al., 2012; De La Fuente et al., 2013).

In spite of the interesting characteristics of the anaerobic digestates, these materials may remain unperfectly stabilised and sanitized. Additionally, transport of large quantities of liquid digestates may be expensive; Post treatments may improve the characteristics of the digestates and facilitate their application on soil. The most common post-treatment corresponds to the phase separation after anaerobic digestion through liquid process: the liquid phase is separated from the solid phase. Additionally the solid phase may be composted (Abdullahi et al., 2008; Salminen et al., 2001) or else dried, while for the liquid digestates it is possible to apply reverse osmosis, stripping (ADEME, 2011) or biological purification.

Actually, in spite of the increasing number of studies concerning the use of the anaerobic digestates in agriculture and the nitrogen availability and fertilizing value of the digestates, no information about the relation between the nitrogen evolution and the digestate composition has been established. Information about the effect of the raw material used in anaerobic

digestion and the nitrogen availability or between the post treatment of the digestate and the nitrogen availability are also lacking.

Indeed, the main objective of this study was to study the nitrogen availability from anaerobic digestates and to find a relation between the nitrogen availability and the digestate composition and post treatment.

The present paper displays the nitrogen evolution and availability in a short-term laboratory study and the factors explaining it.

## **2. Material and methods**

### **2.1. anaerobic digestates**

From industrial plants, five digestates were sampled between January 2012 and March 2012; they were all issued from different anaerobic digestion process with different inputs. Details about the inputs used in anaerobic digestion as well as details about the processes are summarized in table 1. Three of the studied digestates were mostly composed of animal manures and territorial organic wastes (CM, CS and PS) and two were composed of urban biowastes home sorted and collected separately (BW) or collected into the residual wastes after separate collection of packaging (HW).

After sampling the raw digestates from each plant, these raw digestates underwent phase separation separating liquid from solid digestates, except HW-R for which dry process was used. From each anaerobic digestion plant, the raw, solid and liquid digestates were sampled the same day. The used digestates were:

- A cattle manure digestate (raw : CM-R, solid : CM-S, liquid : CM-L)
- A cattle manure and slurry digestate (raw : CS-R, solid : CS-S, liquid : CS-L)
- A biowastes digestate (raw : BW-R, solid : BW-S, liquid : BW-L)
- A pig slurry and food industry wastes digestate (raw : PS-R, solid : PS-S, liquid : PS-L)
- A household wastes digestate (HW-R)

Composting was performed on the solid digestate BW-S to obtain BW-CS and the raw digestate HW-R to obtain HW-CR. Drying was performed on PS-S to obtain PS-D and reverse osmosis on the liquid phase PS-L to obtain PS-RO.

To evaluate the effect of the input changes and of the sampling dates on the quality of the anaerobic digestates, each digestate was sampled at least 3 times; some digestates were sampled 5 times. After each sampling date, the chemical characteristics of the digestates were analyzed to evaluate the potential change. These samplings were made during 3 years. Only the digestates and post-treated digestates sampled between January and March 2012 were used in this study. All the digestates and post-treated digestates were stored at -20°C before their use to prevent any chemical and biological alteration (Albuquerque et al., 2012).



Table 1 : Characteristics of the inputs for anaerobic digestion and technical process

|                                          | Inputs                                                                                                                                                | Anaerobic digestion technique                                         | Phase separation                                                              |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Cattle manure (CM)                       | 95% cattle manure, 5% cereals                                                                                                                         | Mesophilic digestion (40°C – 42°C)<br>Retention time: 60 – 70 days    | Screw press and sieve                                                         |
| Cattle manure and slurry (CS)            | 18% cattle manure, 42% cattle slurry,<br>17% pig slurry, 10% cereals and silage,<br>13% food processing industry wastes                               | Mesophilic digestion<br>(44°C)<br>Retention time: 30 days             | Screw press and sieve                                                         |
| Biowastes (BW)                           | 85% biowastes (papers, green wastes...),<br>9% food processing industry wastes,<br>6% fats                                                            | Thermophilic wet digestion<br>(55°C)<br>Retention time : 21days       | 3 steps : pressing, sieving<br>and centrifugation<br>(addition of flocculant) |
| Pig slurry and food industry wastes (PS) | 51% Pig slurry, 49% various wastes<br>(wastes from food processing industry,<br>slaughterhouse physio-chemical sludge,<br>cereals, poultry droppings) | Mesophilic wet digestion<br>(35°C – 38°C)<br>Retention time: :60 days | Centrifugation with<br>flocculant addition                                    |
| Household wastes (HW)                    | 80% household wastes, 20% biowastes                                                                                                                   | Thermophilic dry digestion                                            | -                                                                             |

## **2.2. Physico-chemical characteristics**

The pH was measured directly in the liquid samples and after adding water in the solid samples of anaerobic digestates.

The dry matter content was measured by drying the sample at 105°C during 48 hours. The water content of the sample corresponds to the weigh difference between the fresh sample and the dry sample. The method is NF ISO 11465.

The total nitrogen was measured using the Kjeldahl method by boiling the sample in presence of sulfuric acid and a catalyst. The nitrogen is then converted into ammonia measured by the acid. The method is NF EN 13342.

The mineral nitrogen was measured after suspension of fresh sample in KCl solution in a ratio of 1/4. The mixture undergoes mechanical agitating then after decantation the amount of mineral nitrogen in the solution is measured using colorimetry on a continuous flow analyzer using Berthelot method for measuring  $\text{N-NH}_4$  and Griess method for measuring  $\text{N-NO}_3$  (SKALAR, the Netherlands).

The organic nitrogen is the difference between the total nitrogen and the mineral nitrogen.

The organic carbon was measured using the thermal oxidation which converts all the carbon of the sample into carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). The reaction is performed by bringing the sample to about 1000°C in the presence of oxygen. After chromatographic separation, the amount of produced carbon dioxide is quantified by thermal conductivity. The method is NF ISO 10694.

## **2.3. Mineral N evolution during soil-digestates incubations in controlled conditions**

An arable loamy soil was sampled at the experimental farm of Grignon in Ile-de-France from the top layer (0-20cm). It was firstly air dried and sieved at 4mm then kept at 4°C for use. This soil had the following characteristics: pH 6.5, clay 19%, loam 73%, sand 8%, organic carbon 1.35% and total nitrogen 0.11%.

In 1 liter plastic jars, 10g of fresh digestate or post-treated digestate were added to the equivalent of 90g of dry soil and mixed thoroughly, then a quantity of deionized water was added when necessary to reach the field capacity (pF 2.5) which corresponds in this soil to 26% of humidity. All digestates were used without drying and grinding; thus the application rate was chosen to ensure a representative sampling.

The mixtures were incubated for 175 days in darkness under aerobic conditions, at  $28 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Destructive soil-exogenous organic material mixture samples, corresponding to the number of measurement dates (0, 7, 14, 28, 49, 70, 91, 133, 175 days) with four replicates for each treatment were run. A control was also made of soil without any supply in same conditions.

The aerobic atmosphere inside the pots was maintained by opening them at 1, 3, 7, 14, 21, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154 and 175 days. The soil moisture was maintained constant by adding enough deionized water, if needed, on every sampling date to adjust the initial fixed moisture rate.

At each sampling date, the inorganic nitrogen was extracted during 60 minutes in 400ml of 1M potassium chloride solution. After extraction, the liquid phase was recovered for mineral nitrogen analyses by colorimetry (SKALAR, the Netherland) using the Berthelot method for N-NH<sub>4</sub> and the Griess method for N-NO<sub>3</sub>.

Nitrogen loss by NH<sub>3</sub> volatilization during the incubation was not considered. In fact, De La Fuente et al (2010) showed that ammonia volatilization during incubation experimentation in controlled conditions was negligible when the homogeneity of soil-organic material mixtures is assured and in the absence of air flows inside the jars. They also showed that nitrogen loss by denitrification (NO<sub>2</sub>) was negligible because of the aerobic conditions of the incubation experimentation. Nevertheless, to evaluate that there was no ammonia volatilization in our experimentation, we made the test on some of the anaerobic digestates (CM-L and PS-R) chosen on the basis of their mineral nitrogen content (low and high contents). Samples of digestates were mixed with the soil with the same application rate used for nitrogen kinetic evaluation (10g of digestate per 90g of dry soil). The mixtures were incubated during one week in the same incubation conditions of temperature, darkness and humidity (conditions in which the nitrogen kinetics were evaluated). The volatilized NH<sub>3</sub> was trapped in an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution contained in vials placed inside the jars in which the soil-digestate mixtures were placed. The solution was collected at the end of the one week of incubation and the content of N-NH<sub>4</sub> was measured by colorimetry method.

#### **2.4. Fractionation of organic nitrogen in the digestates**

To understand the behaviour of each exogenous organic material regarding nitrogen evolution and availability, Van-Soest extraction for fibrous characterisation was applied on all of the used organic materials according to the Van-Soest and Wine (1967) procedure modified in the standard XPU 44-162 (AFNOR, 2009). After the biochemical fractionation, the nitrogen content of each biochemical fraction was determined using an elemental analyser, according to the Dumas method based on dry combustion and quantification with thermal conductivity detector.

For the biochemical fractionation, the digestates were first dried at 40°C then grinded at 1mm. 1g of each sample was mixed with 1g of inert sand in glass crucibles with coarse porosity (40-100 µm) then they underwent 4 successive extractions: the first 2 extractions allowed to determine the content of soluble compounds (SOL<sub>W</sub> and SOL<sub>NDF</sub>) in the organic matter by first, extracting during 30 minutes in boiling water the SOL<sub>W</sub> fraction, then extracting the SOL<sub>NDF</sub> during 60 minutes in the neutral detergent NDF (sodiumdodecyl sulfate + EDTA-Na + sodiumtetraborate + sodium hydrogen phosphate + triethylene glycol). The hemicellulose-

like (HEM) content was determined using the hot acid detergent ADF (hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide + sulfuric acid) extraction during 60 minutes. The fourth fraction, the cellulose-like (CEL), was extracted during 3 hours for each sample in sulphuric acid ADL (sulfuric acid 96%); the residue of this last extraction was the lignin-like fraction (LIC).

The proportion of each fraction was calculated after drying and burning at 480°C the residue remaining after each extraction and was expressed as the percentage of organic matter:

$$\text{SOL}_W = 100 - \text{water extraction residue}$$

$$\text{SOL}_{\text{NDF}} = \text{water extraction residue} - \text{NDF extraction residue}$$

$$\text{HEM} = \text{NDF extraction residue} - \text{ADF extraction residue}$$

$$\text{CEL} = \text{ADF extraction residue} - \text{ADL extraction residue}$$

$$\text{LIC} = \text{ADL extraction residue}$$

## 2.5. Statistical analysis

In this study, classic statistical analyses such as correlations were done using the XLSTAT 2011 software.

Using linear regressions, we explained the relations between the nitrogen availability and the chemical characteristics of the digestates and also the relations between the nitrogen availability and the distribution of nitrogen in the biochemical fractions of the exogenous organic matters.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Chemical characteristics of the anaerobic digestates

The chemical characteristics of the digestates and post treated digestates (sampled in January-March 2012) are presented in table 2. The average characteristics of all digestates sampled are summarized in table 3, they are expressed as the mean values of all the sampling dates. The results showed that the characteristics of the digestates did not change widely among the sampling dates, and the analytical results of the set of samples used in the present work were representative.

All anaerobic digestates had an alkaline pH (Möller et al., 2008; De La Fuente et al., 2013).

The inputs of the anaerobic digestion influenced the dry matter content of the raw digestates. For CS-R and PS-R which were resulting from the anaerobic digestion of agriculture wastes with approximately 50% slurry, had the lowest dry matter content of 5.5% FM and 5% FM respectively, while for the other raw digestates, the dry matter content ranged from 17% FM to 25% FM.

PS-R had also the highest organic carbon content ( $548 \text{ g.kg}^{-1} \text{ DM}$ ) while the lowest organic carbon of raw digestates was observed in the household digestate HW-R ( $262 \text{ g.kg}^{-1} \text{ DM}$ ). The other raw digestates had convergent carbon contents (table 2).

Due to the high mineral nitrogen content resulting from the breakdown of the organic compounds (mainly amino-acids and proteins) during the anaerobic digestion (Fuchs et al., 2008), all the raw digestates had high total nitrogen content; especially the digestates of agriculture origin (CM-R, CS-R and PS-R) which had mineral nitrogen content which can be equal to the double of their organic nitrogen content. CS-R and PS-R had the highest total nitrogen contents ( $81 \text{ g.kg}^{-1} \text{ DM}$  and  $148 \text{ g.kg}^{-1} \text{ DM}$  respectively) because of the use of slurry in anaerobic digestion. On the other hand, the digestates of urban origin (BW-R and HW-R) had the lowest total nitrogen content and approximately equal organic and mineral nitrogen contents (table 2).

All the raw digestates have low total C/N ratios (Abdullahi et al., 2008; Montemurro et al., 2010; Tambone et al., 2009) because of their high mineral nitrogen content. Nevertheless, their organic C/N ratios were high (26 for BW-R and HW-R) because of their high carbon content and low organic nitrogen content.

After phase separation, mass balance, established on the basis of fresh matter and the hypothesis that no loss occurred during the phase separation, made possible to calculate the distribution of dry matter, organic C and N and of mineral N measured in the raw digestates between the solid and liquid phases. Most of the dry matter and organic carbon were in the solid digestates (Fig 1). Nevertheless, for CS-R, after phase separation, with 63% of the initial dry matter and 61% of the organic carbon found in the liquid phase CS-L, phase separation process used for this digestate was not efficient. The phase separation of CM-R was also not very efficient as the distribution of the dry matter and organic carbon was not much different between the solid CM-S and the liquid CM-L which hold respectively 58% and 42% of the initial dry matter and 56% and 44% of the initial organic carbon.

The liquid digestates had the highest total and mineral nitrogen contents (table 2). In fact, after phase separation, the liquid digestates retained more than 75% of the mineral nitrogen from the raw digestates as shown by the distribution of this nitrogen after phase separation (Fig 1) (Jørgensen and Jensen, 2009). We notice that the organic nitrogen was distributed approximately equally between the solid and the liquid digestates after phase separation.

The different distributions of the organic carbon and the total and organic nitrogen made the total and the organic C/N ratios of the solid digestates higher than those of the liquid digestates.

Composting increased the dry matter content which was 47% FM and 60 % FM for BW-CS and HW-CR respectively (table 2). It decreased the carbon content when applied to the solid digestate because of the degradation of carbon during composting (Bustamante et al., 2012). On the other hand, composting increased the organic carbon content when applied to raw digestate. In fact, a raw digestate has a lower dry content than a solid digestate (table 2),

consequently composting increased more the dry matter when applied to raw digestate than when applied to solid digestate. When the dry matter increases, there is a concentration effect which must made the carbon content increase in the compost made from raw digestate.

Total and organic nitrogen contents increased in the composts, as classically observed during composting because of concentration due to the degradation of the organic matter. The mineral nitrogen increased slightly when composting was applied to the solid digestate BW-S but it decreased when composting was applied to HW-R (table 2), the decrease from the raw digestate must be due to the loss of mineral nitrogen by ammonia volatilization during composting (Bustamante et al., 2012).

The composts have the lowest total and organic C/N ratios compared to the anaerobic digestates because of their higher organic nitrogen content.

The reverse osmosis resulted in a product which is mainly mineral; in fact, PS-RO had the lowest organic carbon and organic nitrogen among all the products studied in this paper ( $69 \text{ g.kg}^{-1} \text{ DM}$  and  $0.3 \text{ g.kg}^{-1} \text{ DM}$  respectively). This post-treated digestate had a high mineral nitrogen content (table 2) which makes its total C/N ratio the lowest compared to all the other digestates, while its organic C/N ratio was the highest (table 2).

Drying the solid digestate PS-S increased considerably the dry matter which became 95% in PS-D. Nevertheless drying resulted in the decrease of the mineral nitrogen because of the ammonia volatilization during the process (Maurer and Müller, 2012). The high total C/N ratio of PS-D compared to PS-S was thus due to the loss of mineral nitrogen during drying.

Table 2: Main chemical characteristics of the anaerobic digestates, the composts and other post-treated digestates used in the present study

|       | pH  | DM<br>(% FM) | Corg<br>(g.kg <sup>-1</sup> DM) | TN<br>(g.kg <sup>-1</sup> DM) | Norg<br>(g.kg <sup>-1</sup> DM) | Nmin<br>(g.kg <sup>-1</sup> DM) | C/Ntot | C/Norg |
|-------|-----|--------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| CM-R  | 8.0 | 17.4         | 315                             | 41.2                          | 16.1                            | 25.1                            | 7.7    | 19.6   |
| CM-S  | 9.5 | 25.4         | 328                             | 22.0                          | 14.1                            | 7.9                             | 14.9   | 23.2   |
| CM-L  | 8.0 | 12.2         | 347                             | 57.9                          | 24.6                            | 33.3                            | 6.0    | 14.1   |
| CS-R  | 7.7 | 5.5          | 397                             | 80.6                          | 24.1                            | 56.5                            | 4.9    | 16.5   |
| CS-S  | 9.4 | 23.0         | 451                             | 24.3                          | 12.8                            | 11.5                            | 18.6   | 35.1   |
| CS-L  | 7.8 | 3.8          | 416                             | 116.2                         | 32.8                            | 83.4                            | 3.6    | 12.7   |
| BW-R  | 7.9 | 18.1         | 327                             | 28.7                          | 12.5                            | 16.3                            | 11.4   | 26.2   |
| BW-S  | 8.6 | 43.7         | 322                             | 12.6                          | 9.7                             | 2.9                             | 25.7   | 33.3   |
| BW-L  | 8.5 | 4.8          | 410                             | 104.5                         | 37.1                            | 67.5                            | 3.9    | 11.1   |
| BW-CS | 8.4 | 47.5         | 220                             | 17.3                          | 13.9                            | 3.4                             | 12.7   | 15.8   |
| PS-R  | 8.2 | 5.0          | 548                             | 147.9                         | 42.6                            | 105.3                           | 3.7    | 12.9   |
| PS-S  | 9.0 | 23.9         | 380                             | 46.9                          | 26.3                            | 20.5                            | 8.1    | 14.4   |
| PS-L  | 8.4 | 1.6          | 565                             | 360.4                         | 52.2                            | 308.3                           | 1.6    | 10.8   |
| PS-RO | 7.9 | 12.0         | 69                              | 161.6                         | 0.3                             | 161.3                           | 0.4    | 205.0  |
| PS-D  | 6.6 | 95.1         | 416                             | 24.9                          | 24.8                            | 0.0                             | 16.7   | 16.8   |
| HW-R  | 8.5 | 25.5         | 262                             | 22.1                          | 10.0                            | 12.1                            | 11.9   | 26.2   |
| HW-CR | 8.0 | 60.1         | 365                             | 24.8                          | 19.9                            | 5.0                             | 14.7   | 18.3   |

Table 3: Mean values of the chemical characteristics of the anaerobic digestates sampled at different dates

|       | DM<br>(% FM) | Corg<br>(g/kg DM) | TN<br>(g/kg DM) | Norg<br>(g/kg DM) | Nmin<br>(g/kg DM) |
|-------|--------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| CM-R  | 18 ± 1.2     | 350 ± 35          | 40 ± 5          | 20 ± 5            | 20 ± 0.5          |
| CM-S  | 27 ± 1.3     | 370 ± 37          | 22 ± 3          | 14 ± 1            | 8 ± 3             |
| CM-L  | 14 ± 1.3     | 360 ± 27          | 62 ± 3          | 25 ± 2            | 37 ± 2            |
| CS-R  | 5 ± 1.1      | 420 ± 70          | 74 ± 9          | 24 ± 4            | 50 ± 6            |
| CS-S  | 24 ± 1.5     | 430 ± 20          | 20 ± 1          | 13 ± 1            | 7 ± 0.2           |
| CS-L  | 4 ± 1.0      | 390 ± 37          | 97 ± 14         | 29 ± 6            | 67 ± 11           |
| BW-R  | 18 ± 0.2     | 300 ± 32          | 23 ± 0.2        | 14 ± 2            | 9 ± 2             |
| BW-S  | 42 ± 2.9     | 300 ± 41          | 12 ± 1          | 10 ± 1            | 2 ± 0.3           |
| BW-L  | 5 ± 0.8      | 430 ± 38          | 79 ± 9          | 37 ± 2            | 42 ± 9            |
| BW-CS | 49 ± 2.5     | 220 ± 20          | 14 ± 2          | 13 ± 2            | 1 ± 0.3           |
| PS-R  | 6 ± 0.7      | 490 ± 40          | 134 ± 8         | 36 ± 6            | 98 ± 5            |
| PS-S  | 25 ± 2.0     | 380 ± 19          | 41 ± 1          | 28 ± 2            | 13 ± 2            |
| PS-L  | 1 ± 0.2      | 540 ± 72          | 371 ± 104       | 51 ± 13           | 321 ± 92          |
| HW-R  | 26 ± 5.1     | 260 ± 27          | 18 ± 1          | 12 ± 2            | 6 ± 1             |

\*DM: dry matter; FM: fresh matter; Corg: organic carbon; TN: total nitrogen; Norg: organic nitrogen; Nmin: mineral nitrogen

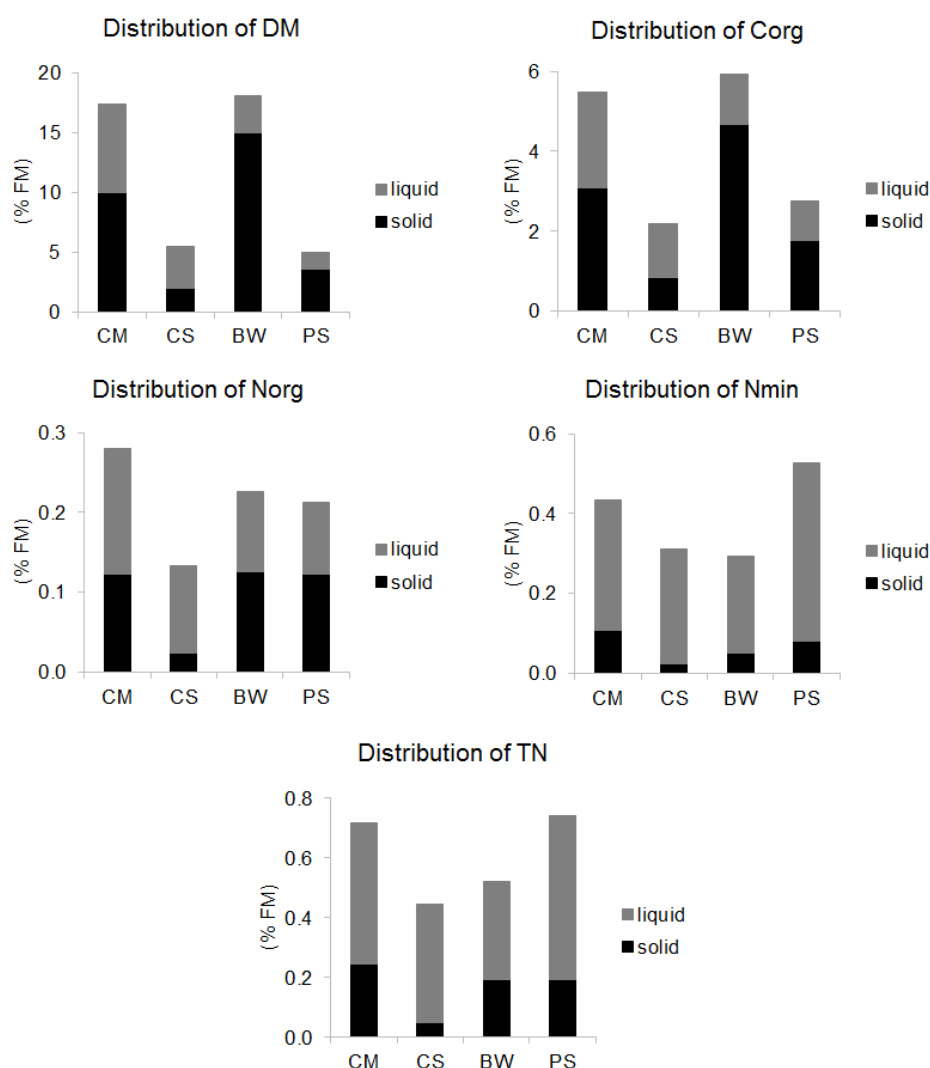


Fig 1: Dry matter (DM), organic carbon (Corg), organic nitrogen (Norg), mineral nitrogen (Nmin) and total nitrogen (TN) measured in the raw digestates as distributed between liquid and solid phase after phase separation, expressed in percent of fresh matter.

### 3.2. Evolution of mineral nitrogen during incubation

The nitrogen kinetics were also evaluated in same conditions with the digestates sampled at one other date. The results of these other incubations (not shown in this paper) were similar to the results obtained with the samples treated in this paper showing that the sampling date did not affect the fertilizing characteristics of the anaerobic digestates.

During the first days of incubation, the  $\text{N-NH}_4$ , initially present in high concentrations in the anaerobic digestates got nitrified and  $\text{N-NO}_3$  produced, keeping thus the mineral nitrogen content ( $\text{N-NH}_4 + \text{N-NO}_3$ ) constant during the whole incubation (Fig 2). Nevertheless, a slight decrease of the total inorganic nitrogen content was measured during the first 7 days of incubation especially for the solid digestates (CM-S, CS-S, BW-S) and the liquid ones



(CM-L, CS-L, BW-L) (Fig 2). The decrease of mineral nitrogen could be due to the immobilization of that nitrogen (Alburquerque et al., 2012; De La Fuente et al., 2013). It is also possible that the  $\text{N-NH}_4$  decrease be related to the ammonia volatilization, but in our study this hypothesis was rejected because as shown by De La Fuente et al. (2010), the absence of air flow inside the jars and the homogeneity of soil-digestates mixtures widely diminish the volatilization. Additionally, as explained previously, we tested the ammonia volatilisation hypothesis on few samples and we found that it did not exceed 1.7% of the applied  $\text{N-NH}_4$  and thus our results are in agreement with the results of De La Fuente et al. (2010) and we can consider that there was no ammonia volatilization inside the used jars. Starting from the day 14 of incubation for the raw and the liquid digestates and from the day 7 for the solid digestates, the inorganic nitrogen concentrations got stabilized.

Regarding the composts, the evolution of the inorganic nitrogen ( $\text{N-NO}_3$  and  $\text{N-NH}_4$ ) was not much different from the digestates (Fig 2). Nevertheless, after a fast nitrification, immobilization takes place till the end of the incubation; this immobilization was more important in the case of the compost HW-CR than the compost BW-CS.

Generally, the results showed that composts had small or negative nitrogen net mineralization even if the initial mineral nitrogen content was quite high (Delin et al., 2012).

In the case of PS-RO, the mineral nitrogen remained high and under  $\text{NH}_4$  form during the whole incubation; In fact this digestate is a rich  $\text{N-NH}_4$  product (table 2), the high  $\text{N-NH}_4$  content must have inhibited the nitrification from this digestate.

The dry digestate PS-D had a negligible content of inorganic nitrogen (Table 2), thus fast nitrification was noticed on the beginning of the incubation. The  $\text{N-NO}_3$  started to increase after 50 days of incubation where a mineralization phase has started (Fig 2).

Chaussod et al. (1978) showed that for biosolids, nitrogen immobilization occurs when the C/N ratio be higher than 15; this hypothesis was verified in our study. In fact, the solid digestates had all (except PS-S) high total and organic C/N ratios, same goes to HW-CR and PS-D (table 2). All of these digestates immobilized nitrogen in the start of the incubation or else during it.

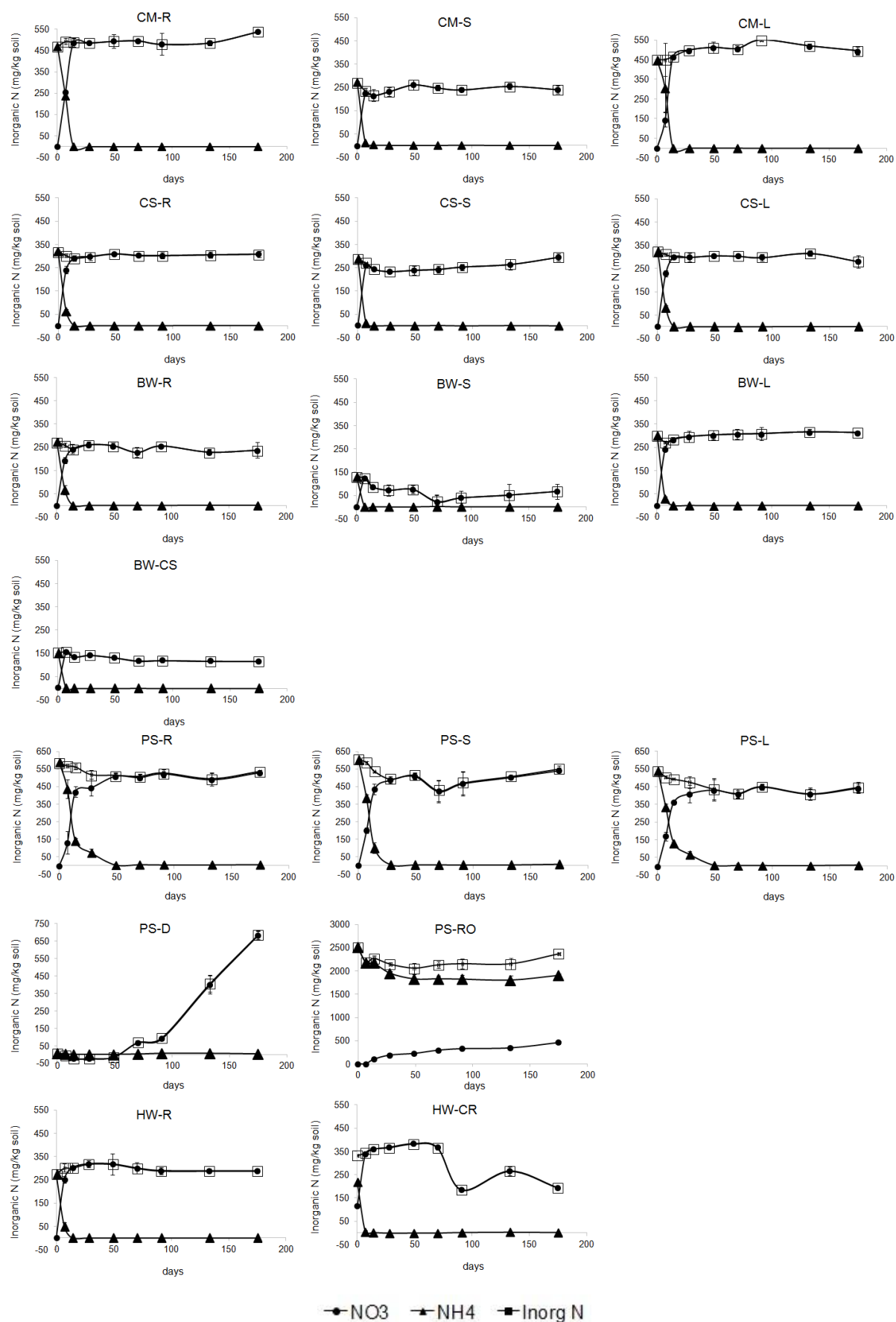


Fig 2 : Evolution of the mineral nitrogen in the soils treated with digestates

### 3.3. Available nitrogen

To evaluate the fertilizing potential of the studied exogenous organic materials, we calculated the available nitrogen (table 4) which corresponded to the mineral nitrogen that was present in the soil at the end of the incubation and was calculated as the sum of the mineralized organic nitrogen and the mineral nitrogen initially present in the digestates. This available nitrogen was expressed for one ton of fresh matter of digestate. The digestates provided important source of available nitrogen (Rigby et Smith, 2013) which depends mostly on the origin of the digested wastes and of the process used.

In this study, the results showed that the raw pig slurry and food wastes digestate (PS-R) and the raw cattle manure digestate (CM-R) were the ones which provided the most available nitrogen with  $4.6 \text{ kg.t}^{-1}$  FM, while the other raw digestates provided approximately all the same amount of available nitrogen which was around  $2 \text{ kg.t}^{-1}$  FM. This available nitrogen from the raw digestates represented 38% to 65% of the total nitrogen of the digestates, it was higher for the digestates CM-R, CS-R and PS-R (Fig 4; table 4).

The solid digestats, issued from the phase separation, had the lowest available nitrogen which ranged from  $0.6 \text{ kg.t}^{-1}$  FM to  $2.6 \text{ kg.t}^{-1}$  FM (except PS-S which had  $4.6 \text{ kg.t}^{-1}$  DM of available nitrogen) and which represented 10% to 47% of the total nitrogen content compared to the liquid digestates which had higher available nitrogen ranging from  $2.4 \text{ kg.t}^{-1}$  FM to  $4.16 \text{ kg.t}^{-1}$  FM representing 54% to 65% of the total nitrogen. The nitrogen availability from the liquid digestates was similar to the availability from the raw digestates; in fact, the liquid and the raw digestates had few similar characteristics such as the dry matter content and the nitrogen content. These parameters could explain the similarity between the raw and the liquid digestates regarding nitrogen availability.

On the other hand, in the case of CS, the raw, the solid and the liquid digestates (CS-R, CS-S and CS-L) showed approximately the same availability of nitrogen (table 4), the similarity between the raw digestate and the two other phases can be explained by the non-efficient phase separation process which made the chemical characteristics of these three phases of the digestate provide the same quantity of available nitrogen.

The availability of nitrogen from composts was  $1.1 \text{ kg.t}^{-1}$  FM and  $1.7 \text{ kg.t}^{-1}$  FM for BW-CS and HW-CR respectively which represented 13% and 12% only of the total nitrogen content for these digestates (Fig 4; table 4). Composting reduces the soluble nitrogen content (De Gioannis and Muntoni, 2007; Nevens and Reheul, 2003), this can explain their lower nitrogen availability compared to the anaerobic digestates. The composts had also low  $\text{N-NH}_4$  contents and tendency at organizing nitrogen during the incubation and thus reducing the nitrogen availability. In addition, compared to the digestates used to produce these composts, the nitrogen availability from composts was lower than in the digestates, mainly when composting was applied on raw digestate (table 4). Composting reduces the availability of nitrogen and thus the fertilizing value of the digestats Möller and Müller (2012).

PS-RO was nearly a mineral product and provided 100% of available nitrogen from the total nitrogen, and this corresponded to 21 kg.t<sup>-1</sup> FM of available nitrogen (Fig 4; table 4).

For PS-D, the available nitrogen was about 6 kg.t<sup>-1</sup> FM and represented 26% of the nitrogen content of the digestate. During drying process, mineral nitrogen was lost by volatilization (Isikhuemhen et al., 2009), thus only organic nitrogen mineralization was involved in nitrogen availability from PS-D.

All non composted anaerobic digestates presented high available nitrogen (table 4) (Möller and Müller, 2012) due to their high N-NH<sub>4</sub> content. In fact, the available nitrogen was positively correlated to the the mineral nitrogen content (Table 5, with  $r = 0.98$ ). This means, we can consider the mineral nitrogen content of the anaerobic digestates as the most reliable parameter to describe the nitrogen availability; this observation was confirmed by the linear relation between the available nitrogen and the mineral nitrogen according to the equation: Available N = 0.84 x Mineral N (Fig 5).

Table 4 : Nitrogen availability in anaerobic digestates

|       | Available N<br>(kg.t <sup>-1</sup> FM) | Proportion of available<br>N from TN (% TN) |
|-------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| CM-R  | 4.64                                   | 65                                          |
| CM-S  | 2.14                                   | 38                                          |
| CM-L  | 4.16                                   | 59                                          |
| CS-R  | 2.60                                   | 59                                          |
| CS-S  | 2.61                                   | 47                                          |
| CS-L  | 2.40                                   | 54                                          |
| BW-R  | 1.97                                   | 38                                          |
| BW-S  | 0.58                                   | 10                                          |
| BW-L  | 2.80                                   | 56                                          |
| BW-CS | 1.05                                   | 13                                          |
| PS-R  | 4.68                                   | 63                                          |
| PS-S  | 4.64                                   | 41                                          |
| PS-L  | 3.76                                   | 65                                          |
| PS-RO | 21.25                                  | 100                                         |
| PS-D  | 5.98                                   | 25                                          |
| HW-R  | 2.51                                   | 45                                          |
| HW-CR | 1.74                                   | 12                                          |

\*DM: dry matter; FM: fresh matter; TN: total nitrogen

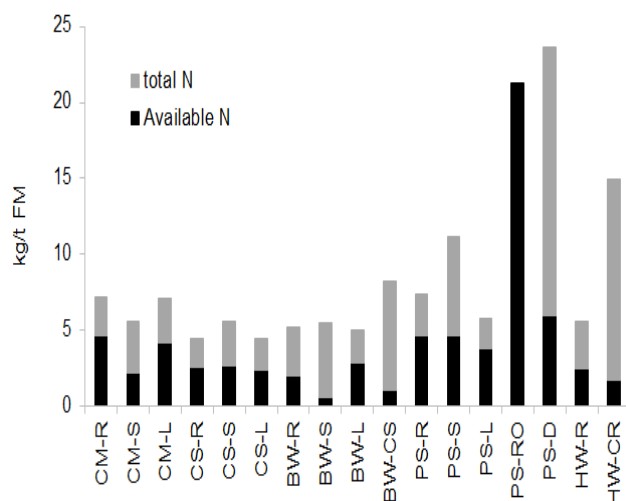


Fig 4 : Total and available N (expressed as kg per ton of fresh matter) in the different digestates

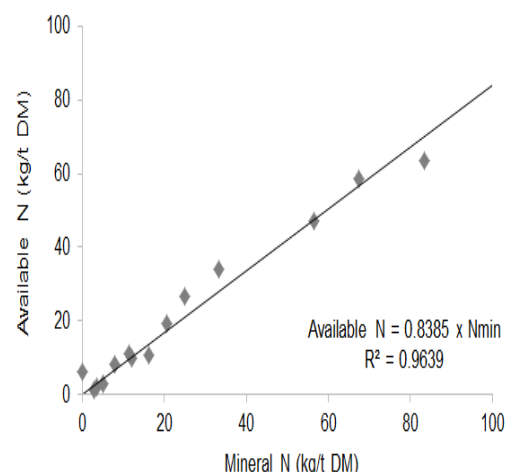


Fig 5: Linear correlation between available N and mineral N content in the digestates

### 3.4. Chemical fractions composition and relation with nitrogen availability

The distribution of the nitrogen among the biochemical fractions is presented in Fig 6. It shows that the raw anaerobic digestates, regardless their origin, had large proportions of N under water soluble fraction. More than 50% of the nitrogen was in the soluble fractions which probably explained the availability of the nitrogen of the digestates; in fact, a part of that nitrogen is mineral nitrogen. The raw digestates BW-R and PS-R had the largest proportion of nitrogen in the lignin equivalent fractions (39% Norg and 27% Norg respectively).

After phase separation, an increase of nitrogen content in the lignin fraction and decrease in the soluble fractions were observed for the solid digestates. On the contrary, for the liquid digestates an increase of nitrogen content in their soluble fractions was observed.

Composting the anaerobic digestates only slightly increased again the nitrogen proportion in the lignin fraction without changing a lot the nitrogen distribution between the biochemical fractions.

For PS-RO most N was in the soluble fraction as for the liquid digestates.

Finally PS-D had larger proportion of N under recalcitrant fraction, the lignin and lower nitrogen in the easily degradable fractions, the soluble fractions. In fact, drying contributed to the loss of a large part of the mineral nitrogen which is easily available nitrogen contained in the soluble fractions. This is why the nitrogen content in the soluble fractions was low.

This nitrogen distribution among the biochemical fractions explained the nitrogen availability from the anaerobic digestates once applied to the soil. In fact, the recalcitrant compounds such as lignin contribute to the inhibition of the microbial activities (Schimel et al.,1998) and thus limit the organic nitrogen mineralization.

The correlations between the nitrogen content of the biochemical fractions and the available nitrogen (table 5) showed a positive and significant correlation between the available nitrogen and the nitrogen content of the water soluble fraction ( $SOL_W$ ) while a negative correlation was found between the available nitrogen and the nitrogen content of LIC, HEM and  $SOL_{NDF}$ .

This observation confirms that the available nitrogen from anaerobic digestates has mainly as origin the mineral nitrogen contained in the more available biochemical fraction.

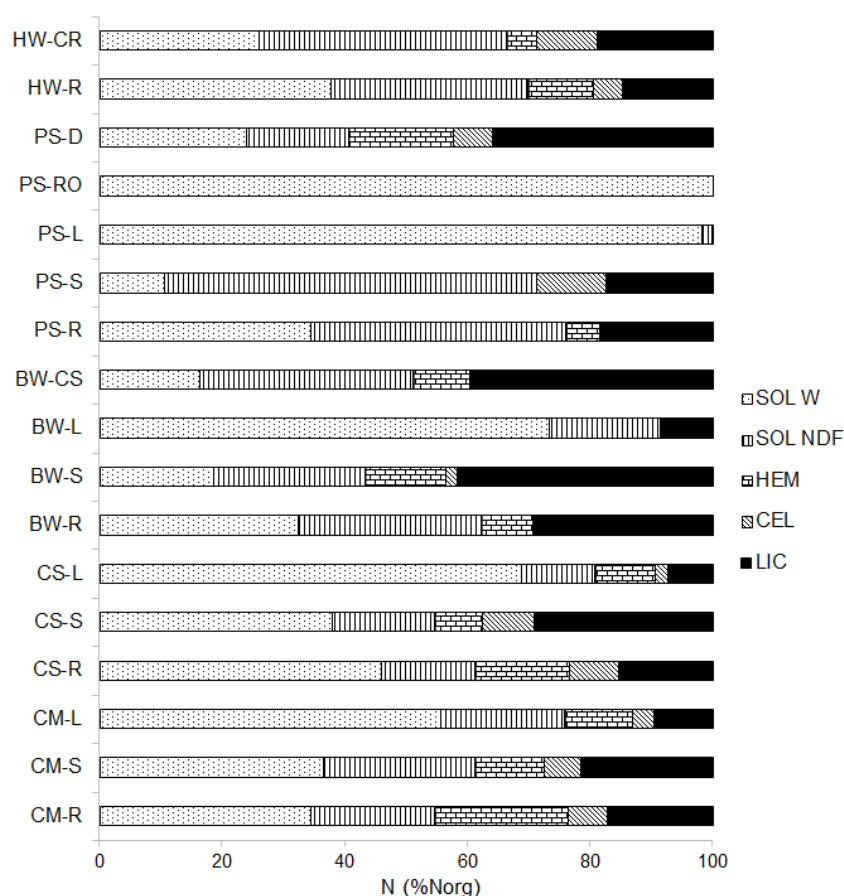


Fig 6: Nitrogen content in the biochemical fractions

Table 5: Correlation matrix of available N, total N and N content of the biochemical fractions

|                                     | available N<br>(kg.t <sup>-1</sup> DM) | Organic N<br>(kg.t <sup>-1</sup> DM) | Mineral N<br>(kg.t <sup>-1</sup> DM) | %N -<br>SOL <sub>W</sub> | %N -<br>SOL <sub>NDF</sub> | %N -<br>HEM | %N -<br>CEL | %N -<br>LIC |
|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| available N (kg.t <sup>-1</sup> DM) | <b>1</b>                               |                                      |                                      |                          |                            |             |             |             |
| Organic N (kg.t <sup>-1</sup> DM)   | <b>0.96</b>                            | <b>1</b>                             |                                      |                          |                            |             |             |             |
| Mineral N (kg.t <sup>-1</sup> DM)   | <b>0.98</b>                            | <b>0.99</b>                          | <b>1</b>                             |                          |                            |             |             |             |
| %N - SOL <sub>W</sub>               | <b>0.85</b>                            | <b>0.79</b>                          | <b>0.82</b>                          | <b>1</b>                 |                            |             |             |             |
| %N - SOL <sub>NDF</sub>             | <b>-0.56</b>                           | <b>-0.49</b>                         | <b>-0.53</b>                         | <b>-0.78</b>             | <b>1</b>                   |             |             |             |
| %N - HEM                            | <b>-0.53</b>                           | <b>-0.52</b>                         | <b>-0.52</b>                         | -0.44                    | -0.09                      | <b>1</b>    | 0.243       | 0.350       |
| %N - CEL                            | -0.47                                  | -0.45                                | -0.46                                | <b>-0.49</b>             | 0.40                       | 0.24        | <b>1</b>    | 0.015       |
| %N - LIC                            | <b>-0.67</b>                           | <b>-0.63</b>                         | <b>-0.64</b>                         | <b>-0.80</b>             | 0.46                       | 0.35        | 0.02        | <b>1</b>    |

The values in bold are different from 0 at a significance level of 0.01

#### 4. Conclusion

The composition of the anaerobic digestates depended on the used raw materials. In fact, an anaerobic digestate produced from mixture containing slurry, for example, has higher nitrogen content than other digestates due to the urea content of the slurry which provides the mineral nitrogen. Likewise, the composition of the post treated digestates depends on the raw material and the post treatment procedure together.

The anaerobic digestates had between 30% and 45% of their total nitrogen as organic nitrogen; this organic nitrogen was slightly mineralized while the high amounts of N-NH<sub>4</sub> initially present in the anaerobic digestates were nitrified. This nitrification mostly contributed to the nitrogen availability which is the nitrogen that the plants can take from the soil after applying a fertilizer.

The anaerobic digestates, mainly those of agricultural origin, provide high amounts of available nitrogen. This nitrogen availability is increased in the liquid digestate after phase separation, while it is decreased in the solid digestate as well as after applying composting or drying to an anaerobic digestate.

The mineral nitrogen present in the water soluble fraction largely explained the availability of nitrogen from the more liquid digestates which had the majority of their nitrogen in this mentioned fraction.

Generally, this study showed that the anaerobic digestates have a great fertilizing potential, this fertilizing potential is increased in the liquid digestates produced by phase separation and by some post-treatments such as reverse osmosis.

## 5. References

- Abdullahi Y.A., Akunna J.C., White N.A., Hallett P.D., Wheatley R., 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *BioresourTechnol* 99, 8631-8636.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2011. Qualité agronomique et sanitaire des digestats. 250p.
- Alburquerque J.A., De La Fuente C., Bernal M.P., 2012. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics amended soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 15-22.
- Bustamante M.A., Alburquerque J.A., Restrepo A.P., De la Fuente C., Paredes C., Moral R., Bernal M.P., 2012. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates to obtain added-value materials for use in agriculture. *Biomass and Bioenergy* 43, 26-35.
- Chaussod R., Germon J.C., Catroux R., 1978. Détermination de la valeur fertilisante des boues résiduelles. Aptitude à libérer de l'azote. Rapport Ministère de l'Environnement. INRA, Dijon, France. 57 P.
- De Gioannis G., Muntoni A., 2007. Dynamic transformations of nitrogen during mechanical biological pre-treatment of municipal solid waste. *WasteManagement* 27,1479-1485.
- De La Fuente C., Alburquerque J.A., Clemente R., Bernal M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol. Fertil. Soils* 49, 313-322.
- De La Fuente C. Clemente R., Martinez J., Bernal M.P., 2010. Optimization of pig slurry application to heavy metal polluted soils monitoring nitrification processes. *Chemosphere* 81, 603-610.
- Delin S., Stenberg B., Nyberg A., Brohede L., 2012. Potential methods for estimating nitrogen fertilizer value of organic residues. *Soil Use and Management* 28, 283-291.
- Fuchs J.G., Berner A., Mayer J., Smidt E. etSchleiss K., 2008. Influence of compost and digestates on plant growth and health : potentials and limits. International congress, CH-Solothurn.
- Galvez A., Sinicco T., Cayuela M.L., Mingorance M.D., Fornasier F., Mondini C., 2012. Short term effects of bioenergy by-products on soil C and N dynamics, nutrient availability and biochemical properties. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 3-14.
- Gunaseelan V.N., 1997. Anaerobic digestion of biomass for methane production : A review. *Biomass and Bioenergy* 13, 83-114.
- Isikhuemhen O.S, Mikiashvili N.A., Kelkar V., 2009. Application of solid waste from anaerobic digestion of poultry litter in *Agrocybe aegerita* cultivation : mushroom production, lignocellulolytic enzymes activity and substrate utilization. *Biodegradation* 20, 351-361.
- Jørgensen K., Jensen L.S., 2009. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *BioresourTechnol* 100, 3088-3096.
- Madrid F., López R., Cabrera F., Murillo J.M., 2011. Nitrogen mineralization of immature municipal waste compost. *J. Plant Nutr.* 34, 324-336.



- Martin J.H., 2004. A Comparison of Dairy Cattle Manure Management with and without Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. Report for the AgSTAR Program, U.S.
- Moletta R., 2011. La méthanisation. Lavoisier, 552P.
- Möller K., Müller T., 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth : A review. Eng. Life Sci 3, 242-257.
- Möller K., Stinner W., 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). Eur. J. Agron. 30, 1-16.
- Möller K., Stinner W., Deuker A., Leithold G., 2008. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic farming systems. Nutr Cycl Agroecosyst 82, 209-232.
- Montemurro F., Ferri D., Tittarelli F., Canali S., Vitti C., 2010. Anaerobic digestate and on-farm compost application : effects on Lettuce (*Lactuca sativa* L.) crop production and soil properties. Compost Science and Utilization 18, 184-193.
- Nevens F., Reheul D., 2003. The application of vegetable, fruit and garden waste (VFG) compost in addition to cattle slurry in a silage maize monoculture: nitrogen availability and use. Eur. J. Agron. 19, 189-203.
- Nkoa R., 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. Agronomy for Sustainable Development 34, 473-492.
- Pognani M., D'Imporzano G., Scaglia B., Adani F., 2009. Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farm level: A full-scale plant study. Process Biochem. 44, 817-821.
- Rigby H., Smith S.R., 2013. Nitrogen availability and indirect measurements of greenhouse gas emission from aerobic and anaerobic biowaste digestates applied to agricultural soils. Waste Management 33, 2641-2652.
- Salminen E., Rintala J., Härkönen J., Kuitunen M., Högmander H., Oikari A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. Bioresource Technology 78, 81-88.
- Schievano A., Adani F., Tambone F., D'Imporzano G., Scaglia B., Genevini P.L., 2009. What is the digestate . Anaerobic digestion : Opportunities for agriculture and environment 7-18.
- Schimel J.P., Cates R.G., Ruess R., 1998. The role of balsam poplar secondary chemicals in controlling soil nutrient dynamics through succession in the Alaskan taiga. Biogeochemistry 42, 221-234.
- Tambone F., Scaglia B., D'Imporzano G., Schievano A., Orzi V., Salati S., Adani F., 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. Chemosphere 81, 577-583.
- Van Soest P.J., Wine R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. Determination of plant cell-wall constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 50, 50-55.
- Weiland P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology 85, 849-860.

## Conclusion générale du chapitre 3 et introduction du chapitre 4

Le chapitre 3 avait pour objectif l'étude de la valeur fertilisante azotée potentielle des digestats de méthanisation et leur capacité à apporter de l'azote disponible aux plantes ainsi que l'étude de ces aspects en interaction avec les intrants et procédés de méthanisation et les post-traitements appliqués aux digestats.

Il a été démontré dans ce chapitre que les digestats de méthanisation ont un important pouvoir fertilisant grâce à leurs fortes teneurs en azote minéral principalement sous forme ammoniacale qui se nitrifie dès l'apport des digestats au sol apportant ainsi de l'azote immédiatement disponible pour les plantes. La figure suivante montre ce pouvoir fertilisant et la contribution de l'azote minéral initial à ce pouvoir fertilisant.

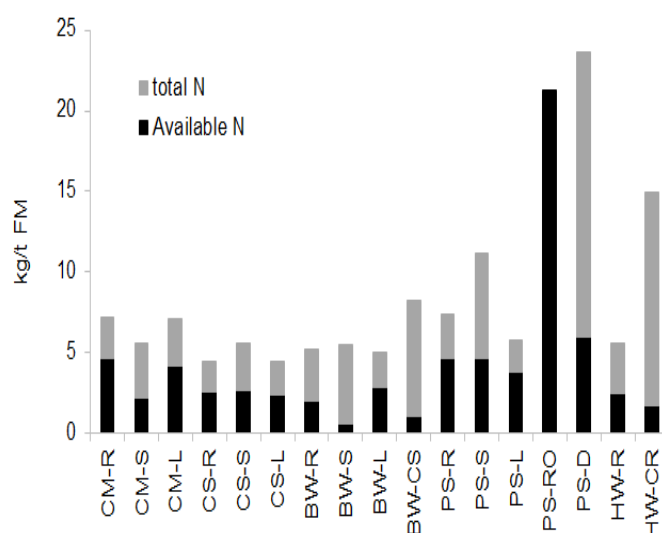


Fig 1 : Azote disponible après apport au sol des digestats : contribution de l'azote total (minéral)

Comme la valeur amendante, la valeur fertilisante des digestats de méthanisation est dépendante des intrants et procédés de méthanisation, ainsi que des post-traitements appliqués. La valeur fertilisante azotée potentielle est plus importante dans les digestats agricoles qu'urbains.

Les post-traitements ont des effets contraires sur les valeurs fertilisante et amendante. En effet, la valeur fertilisante est plus importante dans des digestats liquides après séparation de phase en raison de la concentration de l'azote minéral et des fractions organiques plus labiles dans la fraction liquide alors que les fractions plus récalcitrantes se retrouvent dans la fraction solide. De même, tandis que le compostage et le séchage ont amélioré la qualité amendante des digestats, ces post-traitements conduisent à la diminution de la valeur fertilisante des digestats en diminuant leurs teneurs en azote minéral. D'autre part, la filtration par osmose

inverse a permis d'avoir un digestat à pouvoir fertilisant plus important grâce à l'accumulation des fractions biochimiques labiles contenant plus d'azote minéral dans le concentrât de l'osmose inverse.

Ces résultats portent sur la valeur fertilisante potentielle des digestats. On a vu que cette valeur fertilisante azotée potentielle était très liée à la teneur en N minéral ammoniacal dans les digestats. Lors de l'épandage au champ, il y a un risque important de perte par volatilisation de cette fraction ammoniacale qui est d'autant plus important que le pH des digestats est basique. Cette volatilisation a été étudiée par le partenaire IRSTEA de Rennes dans le projet DIVA montrant qu'entre 0 et 100% du N ammoniacal peut être perdu, ce qui diminue fortement la valeur fertilisante des digestats et constitue un impact environnemental important.

Les valeurs fertilisantes et amendantes sont liées entre elles. La Fig 2 montre qu'elles tendent à être opposées : les digestats ayant les valeurs amendantes les plus intéressantes (digestats compostés, digestats solides) ont en général des valeurs fertilisantes plus faibles. Deux digestats n'ont pas été intégrés à cette figure : le concentrât d'osmose inverse qui est quasiment équivalent à de l'engrais minéral et le digestat séché qui fait exception car il est caractérisé par, à la fois, une valeur fertilisante et amendante intéressante.

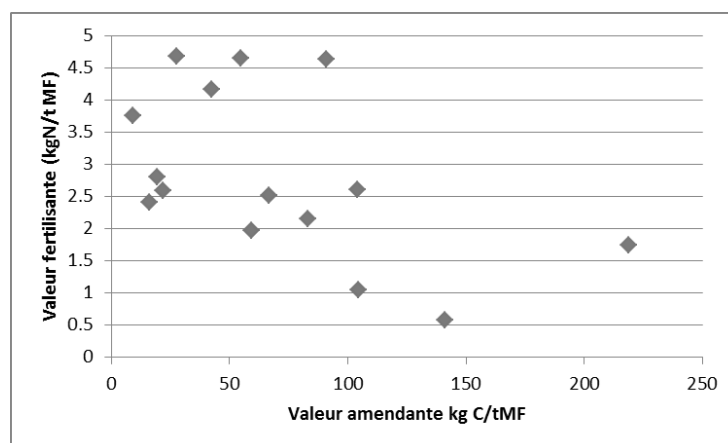


Fig 2 : Lien entre valeur fertilisante ( $\text{kg N.t}^{-1} \text{ MF}$ ) et amendante ( $\text{kg C.t}^{-1} \text{ MF}$ ) des digestats

Les valeurs fertilisantes et amendantes ont été traitées séparément dans les chapitres 2 et 3. Or les dynamiques du C et du N sont très liées. Dans le chapitre 4 suivant, l'utilisation de la modélisation va nous permettre d'étudier ces interactions entre dynamiques du C et du N. La modélisation des transformations du C et N dans le sol nous permettra également de préciser la dynamique de transformation de la fraction organique des digestats.

---

## **Chapitre 4.**

**Modélisation des dynamiques de carbone et d'azote dans le sol  
après apport de digestats de méthanisation: Utilisation de  
CANTIS**

---



## **Modelling carbon and nitrogen dynamics in soil after anaerobic digestates incorporation using the CANTIS model**

Amira ASKRI\*, Patricia GARNIER\*, Sabine HOUOT\*

\* INRA-AgroParisTech UMR-ECOSYS, 78850 Thiverval-Grignon-France

### **Abstract**

The anaerobic digestates are a by-product with interesting characteristics which can be used in agriculture mostly as fertilizers. It is thus necessary to study their characteristics and to understand the mechanisms of their degradation in the soil.

In this study, five anaerobic digestates of different origins were used to evaluate the CANTIS model in predicting the carbon and nitrogen mineralization in the soil and to understand the effect of the biochemical composition in this degradation.

All the anaerobic digestates and composts were incubated in laboratory conditions and their biochemical composition was determined using the Van-Soest fractionation. The experimental data obtained was used in the simulations and also to evaluate the efficiency of the model to predict the carbon and nitrogen dynamics.

The results showed that the CANTIS model was a good tool with high efficiency to predict the transformations of the carbon and nitrogen of the anaerobic digestates and their composts after calibrating some of its parameters. The results showed also that the degradation of the organic matter depends on the content of soluble fractions and on cellulose and hemicellulose which are in turn dependent on the stabilization degree of the organic matter.

### **Keywords:**

Anaerobic digestates, carbon and nitrogen mineralisation, CANTIS, Modelling

## 1. Introduction

Many exogenous organic materials are used in agriculture as soil improvers or fertilizers. Anaerobic digestion is a biological treatment that has been largely developing as promising way to produce energy from organic residues. Additionally the digestates, residues and by-products of the anaerobic digestion, are interesting organic materials which can be used as mineral fertilizers substitutes because of their high mineral nitrogen content (Pognani et al., 2009; Tambone et al., 2009). They can be used directly under their raw state or after specific post treatments such as phase separation and composting which have various effects on the composition of the digestates and their biological stability and nitrogen availability. The anaerobic digestates are actually mostly used for their fertilizing characteristics, mainly the liquid digestates resulting from the phase separation of raw digestats. In these liquid digestates, most of the mineral nitrogen remains (Jørgensen and Jensen, 2009).

In order to avoid excessive presence of mineral nitrogen in soil after digestate application, it is important to accurately determine the decomposition of their organic fraction and to study the carbon and nitrogen mineralization of these products once applied to the soil to better manage their use in agriculture (Antil et al. 2011).

Simulation models are interesting tools to represent and predict these kinetics of mineralization in soil based on their parameterization related to their chemical characteristics. The CANTIS model is a model of prediction of the transformation of carbon and nitrogen in soil (Garnier et al., 2001 ; Garnier et al., 2003) which was developed to simulate the kinetics of organic matter mineralization from plant residues (Garnier et al., 2003; Oorts et al., 2007). The organic residues applied are described through various biochemical organic fractions with distinct C and N contents and kinetics of degradation. For plant residues, a biochemical characterization through sequential extraction of soluble and fiber extraction (Van-Soest et al., 1967) is used to distribute the organic matter within fractions with decreasing constant of degradation. This model has been adapted to well predict the behaviour of carbon and nitrogen in the soil after application of composts or farmyard manure (Chalhoub et al., 2013) but it has not yet been evaluated with anaerobic digestates. Because of their specific physico-chemical characteristics, CANTIS model needs to be tested and adapted for anaerobic digestates in order to make possible its use. The first objective of the present work was thus to test if previous defined parameterization of the model for composts and manure could be used to simulate the behaviour of C and N from digestates and eventually adapt the parameterization to anaerobic digestates. The second objective was to study the effect of post-treatment of anaerobic digestate including phase separation and composting on the size of the organic pools defined previously and on the parameters of the model.

## 2. Material and methods

### 2.1. digestates and composts

Five raw anaerobic digestates of different origins were sampled from industrial digesters. Details about the organic inputs and procedures of anaerobic digestion are summarized in table 1. For 3 of them, animal manures were the main inputs with addition of other local organic wastes (CM, CS and PS) and were localized on-farm (CM and CS) or collected manures and wastes at the territory scale (PS). The 2 other plants treated urban biowastes home sorted and collected separately (BW) or collected into the residual wastes after separate collection of packaging (HW). A phase separation was performed on all the digestates issued of liquid process to separate the solid digestate from the liquid digestate. Additionally, composting was applied on BW solid phase and raw HW.

The final exogenous organic materials are listed below:

| Input                                    | Digestate     | Compost                            |
|------------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| Cattle manure (CM)                       | Raw : CM-R    |                                    |
|                                          | Solid : CM-S  |                                    |
|                                          | Liquid : CM-L |                                    |
| Cattle manure and slurry (CS)            | Raw : CS-R    |                                    |
|                                          | Solid : CS-S  |                                    |
|                                          | Liquid : CS-L |                                    |
| Biowastes (BW)                           | Raw : BW-R    |                                    |
|                                          | Solid : BW-S  | Compost of solid digestate : BW-CS |
|                                          | Liquid : BW-L |                                    |
| Pig slurry and food industry wastes (PS) | Raw : PS-R    |                                    |
|                                          | Solid : PS-S  |                                    |
|                                          | Liquid : PS-L |                                    |
| Household wastes (HW)                    | Raw : HW-R    | Compost of raw digestate : HW-CR   |

All the digestates and composts studied in this paper were sampled between February 2012 and March 2012 and from each plant the raw digestate, the solid digestate, the liquid digestate and the compost were sampled the same day. The samples were stored at -20°C before their use to prevent any chemical and biological alteration (Albuquerque et al., 2012a).

All the digestates were sampled 5 times in 2 years (July 2011 – July 2013) and the analysis showed that their chemical characteristics didn't change.



Table 1 : Characteristics of the inputs for anaerobic digestion and technical process

|                                               | Inputs                                                                                                                                       | Anaerobic digestion technique                                 | Phase separation                                                           |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Cattle manure digestate                       | 95% cattle manure, 5% cereals                                                                                                                | Mesophilic digestion<br>(40°C – 42°C)<br>60 – 70 days of stay | Screw press and sieve                                                      |
| Cattle manure and slurry digestate            | 18% cattle manure, 42% cattle slurry, 17% pig slurry, 10% cereals and silage, 13% food processing industry wastes                            | Mesophilic digestion<br>(44°C)<br>30 days stay                | Screw press and sieve                                                      |
| Biowastes digestate                           | 85% biowastes (papers, green wastes,...), 9% food processing industry wastes, 6% fats                                                        | Thermophilic wet digestion<br>(55°C)<br>21 days of stay       | 3 steps : pressing, sieving and centrifugation<br>(addition of flocculant) |
| Pig slurry and food industry wastes digestate | 51% Pig slurry, 49% various wastes (wastes from food processing industry, slaughterhouse physio-chemical sludge, cereals, poultry droppings) | Mesophilic wet digestion<br>(35°C – 38°C)<br>60 days of stay  | Centrifugation with flocculant addition                                    |
| Householdwastes digestate                     | 80% household wastes, 20% biowastes                                                                                                          | Thermophilic dry digestion                                    | -                                                                          |

## 2.2. Physico-chemical analysis

All the sampled digestates were chemically analysed as follow:

The pH was measured after suspension of ground air-dried sample in water in a ratio of 1/5 (v/v). The method used is NF ISO10390.

The dry matter content was measured by drying the sample at 105°C during 48 hours. The water content of the sample corresponds to the weigh difference between the fresh sample and the dried sample. The method is NF ISO 11465.

The organic carbon was measured using the dry combustion which converts all the carbon of the sample into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The reaction is performed by bringing the sample to about 1000°C in the presence of oxygen. After chromatographic separation, the amount of carbon dioxide formed is quantified by thermal conductivity. The method is NF ISO 10694.

The total nitrogen was measured using the dry combustion by heating the sample at about 1000°C in the presence of oxygen. The products of combustion or decomposition are reduced to molecular nitrogen (N<sub>2</sub>). The produced quantities of N<sub>2</sub> are quantified after chromatographic separation using a catharometer. The method is NF ISO 13878.

The mineral nitrogen was measured after suspension of fresh sample in KCl solution in a ratio of 1 /4. The mixture is mechanically agitated then after decantation the amount of mineral nitrogen in the solution is measured using colorimetry analyzer.

The organic nitrogen is the difference between the total nitrogen and the mineral nitrogen.

## 2.3. Kinetics of Carbon and nitrogen mineralization

The experiments were run only on digestates and composts sampled between January 2012 and March 2012. The kinetics of organic C mineralization and mineral nitrogen evolution were followed during soil-digestate mixtures incubation during 175 days in laboratory controlled conditions, in darkness and under aerobic conditions, at  $28 \pm 1^\circ\text{C}$ . Four replicates were run for each digestate and compost in addition of control replicates (incubations of soil alone with no organic or else mineral addition).

The soil was sampled in the surface horizon (0-20cm) of a loamy soil (19% clay, 73% loam, 8% sand) with 1.35% of organic carbon, 0.11% of total nitrogen and a pH of 6.5. The soil was sieved at 4mm immediately after sampling without drying and kept at 4°C until use.

In 1 litre hermetically closed glass jars (for the evaluation of carbon mineralization) or 1 litre plastic jars (for the measurement of mineral nitrogen evolution), the equivalent of 90g of dried soil was mixed with 10g of fresh anaerobic digestate or compost (neither dried nor grinded). The quantity of exogenous organic material added was considered enough to encompass the heterogeneity of the digestates. When necessary, deionised water was added to the mixtures to

reach soil water content equivalent to field capacity (pF 2.5) which corresponds to 26% of soil humidity in our study.

For carbon mineralization, a vial containing 20ml of 1M NaOH solution to trap the evolved CO<sub>2</sub> and a vial containing 10ml of deionised water for a constant humidity inside the jar were placed into each jar. The jars were regularly opened (1, 3, 7, 14, 21, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154 and 175 days after the beginning of the incubation) to renew the oxygen content and avoid anaerobic conditions. At each opening, the NaOH traps were collected and replaced. The mineralized C-CO<sub>2</sub> into the NaOH traps was measured by colorimetry on a continuous flow analyser (SKALAR, The Netherlands).

For mineral N evolution, after 7, 14, 28, 49, 70, 91, 133 and 175 days, mineral nitrogen was extracted during 60 minutes into 400 ml of 1M KCl (Enough destructive samples of soil-digestate mixtures were prepared in the beginning of the experimentation). After extraction, the liquid phase was recovered and mineral nitrogen analysed by colorimetry (SKALAR, the Netherlands) using the Berthelot method for N-NH<sub>4</sub> and the Griess method for N-NO<sub>3</sub>. At each sampling dates, including the additional dates corresponding to C mineralization, all the jars were opened for oxygen renewing.

## **2.4. Biochemical fractionation**

The biochemical composition of the anaerobic digestates and composts was determined using the Van-Soest and Wine (1967) method for fibrous feed characterisation as adapted and described in the XPU44-162 standard (AFNOR, 2009).

All the samples were dried at 40°C and grinded at 1mm (the samples were not manually sieved after grinding because the used mechanical grinder has an integrated sieve). In all samples, total organic carbon and nitrogen were fractionated using a modified Van Soest procedure (Van Soest and Wine, 1967) as described in the French standard XPU 44162 (AFNOR, 2005). The water soluble fraction (SOL<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) was extracted with hot water (100°C) for 30 min. Additional extraction with pH-neutral detergent (100°C) during 1h led to the soluble fraction in neutral detergent (SOL<sub>NDF</sub>). The hemicellulose-like (HEM), cellulose-like (CEL) and lignin-like (LIC) fractions were obtained as described in the original publications. All the fractionations were done on 1 gram samples using glass crucibles with coarse porosity (40-100 µm). The distribution of carbon and nitrogen within the different fractions was expressed in % of total organic carbon and in % of total nitrogen, respectively. Mineral N was considered as one fraction in total nitrogen characterization and it was assumed that it was extracted during water extraction. Mineral N measured in the dry sample was therefore subtracted from the total N extracted during the water extraction and this difference led to the SOL<sub>H<sub>2</sub>O</sub> fraction only composed of organic forms of nitrogen. The carbon and nitrogen contents in each fraction were measured using an elemental analyser, according to the Dumas method which is based on dry combustion and quantification with thermal conductivity detector.

## 2.5. Modelling the carbon and nitrogen mineralization kinetics with CANTIS

### 2.5.1. CANTIS model description

The CANTIS model (Carbon and Nitrogen Transformation In Soil) simulates the transformation of carbon and nitrogen in soil (Garnier et al., 2001). It considers the decomposition of organic matter, mineralization, immobilization, nitrification and humification and distinguishes the gross and net mineralization from the gross immobilization. This model considers two kinds of soil organic matter: three non-living pools of organic matter: fresh (FOM), soluble (SOL) and humified (HOM) and two living pools: autochthonous (AUB) and zymogenousbiomass (ZYB) with the first decomposing the humified organic matter and the second the fresh and soluble organic matter.

The C/N ratios of the different organic matter pools were determined for the soil used in this study and they had the value of 10 for SOL and ZYB and 8.3 for HOM and AUB.

The rates of nitrogen transformation, except nitrification, are driven by the C/N ratio of all organic pools (Garnier et al., 2003). All organic pools decomposed through first order kinetics as described in equation (1):

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i C_i f_T f_W f_N f_B \quad (1)$$

where  $C_i$  is the carbon content of the organic matter pool I,  $k_i$  is the decomposition rate constant of the pool,  $f_T$  is the temperature function,  $f_W$  is the moisture function,  $f_N$  is the nitrogen limitation function and  $f_B$  is the biomass-dependent function related to the zymogenous biomass, it enables to take into account a limitation of the decomposition by microbial colonization of the substrate (Garnier et al., 2003) and described in equation (2).

$$f_B = \frac{B_i}{K_M + B_i} \quad (2)$$

where  $B_i$  is the carbon content in the zymogenous or autochthonous biomass and  $K_M$  is the contact factor connected to the size of the microbial biomass ( $K_{mz}$  for ZYB biomass and  $K_{ma}$  for AUB biomass were equal to zero as default values for optimal contact between microbial biomass and organic matter).

$f_B$  is equal to 1 if  $K_M$  is equal to 0 and less than 1 if  $K_M$  is higher than 0. In the first case, the decomposition doesn't depend on the size of the biomass and follows a first-order kinetic and in the latter it depends on the size of the biomass as well as the substrate content (Garnier et al., 2003).

Initially CANTIS was built to describe the biotransformation processes of plant residues in soil. The fresh organic matter pool was composed of the four biochemical fractions obtained by the Van Soest analysis (SOL, HEM, CEL and LIG). Here, we used the CANTIS model as adapted by Chalhoub et al. (2013): The soluble fraction was partitioned into a fast degradable



Table 2: Parameters used in the CANTIS sub-model and their origins and values

| Parameters                                               | Unit              | Value                         | Reference             |
|----------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------|
| $K_1$ : Decomposition rate of HCEL+CEL                   | day <sup>-1</sup> | 0.027                         | Corbeels et al., 1999 |
| $K_2$ : Potential rate constant of LIG                   | day <sup>-1</sup> | 0.0001                        | Zhang et al., 2012    |
| $K_3$ : Potential rate constant of SOL <sub>F</sub>      | day <sup>-1</sup> | 0.06                          | Zhang et al., 2012    |
| $K_4$ : Potential rate constant of SOL <sub>S</sub>      | day <sup>-1</sup> | 0.0001                        | Chalhoub et al., 2013 |
| $K_S$ : Potential rate constant of SOL                   | day <sup>-1</sup> | 1.49                          | Garnier et al., 2003  |
| $K_Z$ : Death rate constant of ZYB                       | day <sup>-1</sup> | 0.10                          | Garnier et al., 2008  |
| $K_A$ : Death rate constant of AUB                       | day <sup>-1</sup> | 0.00322                       | Optimized             |
| $K_H$ : Potential rate constant of HOM                   | day <sup>-1</sup> | 0.00014                       | Optimized             |
| $Y_S$ : Assimilation yield of SOL by ZYB                 | g C/g C           | 0.55                          | Parton et al., 1987   |
| $Y_Z$ : Assimilation yield of ZYB by ZYB                 | g C/g C           | 0.55                          | Parton et al., 1987   |
| $Y_A$ : Assimilation yield of AUB by AUB                 | g C/g C           | 0.55                          | Iqbal et al., 2014    |
| $Y_H$ : Assimilation yield of HOM by AUB                 | g C/g C           | 0.55                          | Parton et al., 1987   |
| $H_Z$ : Humification coefficient of ZYB                  |                   | 0.30                          | Iqbal et al., 2014    |
| $H_A$ : Humification coefficient of AUB                  |                   | 0.70                          | Optimized             |
| $V_{max}$ : Maximum nitrification rate                   | mg N / kg / day   | 15.00                         | Optimized             |
| $\beta$ : Langmuir coefficient for immobilisation        |                   | 0.045                         | Garnier et al., 2001  |
| $K_N$ : Affinity constant of nitrifiers                  | mg N/kg           | 3.50                          | Garnier et al., 2001  |
| $\alpha_Z$ : Fraction of N assimilated by ZYB as organic |                   | 1.00                          | Garnier et al., 2001  |
| $\alpha_A$ : Fraction of N assimilated by AUB as organic |                   | 0.00                          | Garnier et al., 2001  |
| $K_{MZ}$ : Contact factor for the decomposition of SOL   | mg C/kg           | 0 if DM < 15<br>50 if DM > 15 | Optimized             |
| $K_{MA}$ : Contact factor for the decomposition of HOM   | mg C/kg           | 0.0                           | Garnier et al., 2001  |

### 2.5.2. Estimation of the biological transformation parameters of digestates using CANTIS

Unknown biological transformation parameters were obtained by fitting the model CANTIS to the results of laboratory incubations. Three parameters describing the decomposition of humified organic matter: the decomposition rate of the autochthonous biomass ( $K_a$ ), the decomposition rate of the humified organic matter ( $K_h$ ) and the humification coefficient of the degraded autochthonous biomass ( $H_a$ ) were optimised using the mineralization kinetics of C and N from control incubation with soil alone (no organic or mineral addition).

Then, the estimated input parameters of the control treatment were used to simulate the experimental incubations with soil–digestate mixtures. In this second step, optimisations were performed for (i) the nitrification rate ( $V_{max}$ ) because of the very large content of N-NH<sub>4</sub> in the digestates, (ii) the contact factor of the decomposition of the soluble fraction ( $K_{MZ}$ ).

To have a unique set of parameter, first  $K_a$ ,  $K_h$ ,  $H_a$ ,  $V_{max}$  and  $K_{MZ}$  were optimized for each digestate separately, then for each parameter a mean value was considered and later used in carbon and nitrogen kinetics modelling.

All the other parameters of the model were taken from previously published papers (Table 2) and the CANTIS model was used with this unique set of parameters.

With the Van-Soest fractionation, in addition of the LIC, CEL and HEM fractions, we extract a water soluble fraction ( $SOL_{H_2O}$ ) and an NDF soluble fraction ( $SOL_{NDF}$ ) but in the CANTIS model there are a fast soluble fraction ( $SOL_F$ ) and a slow soluble fraction ( $SOL_S$ ). The sum of  $SOL_{H_2O}$  and  $SOL_{NDF}$  is equal to the sum of  $SOL_F$  and  $SOL_S$  but probably not with same proportions. To inspect the equivalence of these Van-Soest fractions with the model soluble fractions, we optimized for each digestate and compost the size of the carbon pools  $SOL_F$  and  $SOL_S$  and their C/N ratios.

### 2.5.3. Evaluation of the model

The accuracy of CANTIS at simulating the carbon and nitrogen kinetics, in addition of the graphical comparison of the experimental and the simulated data, was calculated through an efficiency coefficient EF (Smith et al., 1997) which determines the relative magnitude of the residual variance of the model predictions compared to the variance of the measured data:

$$EF = \frac{\sum_{i=1}^n (mi - \bar{m})^2 - \sum_{i=1}^n (si - mi)^2}{\sum_{i=1}^n (mi - \bar{m})^2}$$

Where  $m_i$  and  $s_i$  are the measured and the simulated results respectively and  $\bar{m}$  is the average of the  $n$  measured results.

EF can be positive or negative with minimum and maximum values of -1 and 1. A value of 1 would indicate a perfect fit, a negative efficiency that the mean value of the observed time series would have been a better predictor than the model (Chalhoub et al., 2013).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Chemical characteristics of the exogenous organic matters

All the digestates had alkaline pH (Chantigny et al., 2008 ; De La Fuente et al., 2013 ; Möller et al., 2008). Same goes to the composts.

The dry matter (DM) content was higher in CM-R, BW-R and HW-R (17.4% FM, 18.1% FM, 25.5% FM) compared to the two other raw digestates CS-R and PS-R (5.5% FM, 5% FM). The phase separation gave solid digestates with high dry matter content and liquid digestates with very low dry matter content, except the phase separation of CM-R which was less efficient and gave a solid and a liquid digestates with not much difference of dry matter content (table 3). The composts had the highest dry matter contents which are 47.5% FM and 60.1% FM for BW-CS and HW-CR respectively.

The organic carbon (Corg) was the highest in the pig slurry and food digestate (PS) and the lowest in the household digestate (HW). For all the digestates, the raw and the liquid digestates had higher Corg content expressed in term of dry matter than the solid digestates. Overall, the Corg content of the anaerobic digestates varied between 262 g.kg<sup>-1</sup> DM and 548 g.kg<sup>-1</sup> DM (table 3).

Regarding the composts, we notice that composting the solid digestate reduced the Corg in BW-CS mainly because of the degradation of a large part of the carbon during composting (Bernal et al. 1998; Salminen et al., 2001). Surprisingly, composting increased the Corg when it was performed on raw digestate which is the case of the HW-CR.

The total nitrogen, organic nitrogen and mineral nitrogen had all the same way of variation, which is the following decreasing order: liquid > raw > solid. The lowest nitrogen contents were measured in the biowastes digestate and the household wastes digestate, it was the highest in the pig slurry and food digestate (PS). In all raw digestates, mineral nitrogen represented 57% to 71% of the total nitrogen, almost exclusively as ammonium as classically observed (Fuchs et al., 2008; Pognani et al., 2009) resulting of the breakdown of organic constituents (mainly amino-acids and proteins) during the anaerobic digestion. The high mineral nitrogen content of the liquid digestates shows that during phase separation, the mineral nitrogen goes mainly in the liquid phase.

Composting slightly increased the nitrogen content; We notice also that unlike the anaerobic digestates which have high mineral nitrogen content and less organic nitrogen content, the composts have very low mineral contents with high organic nitrogen contents (table 3).

The high nitrogen content of the anaerobic digestates makes their C/N ratio low (table 3) (Abdullahi et al., 2008; Montemurro et al., 2010; Tambone et al., 2009) particularly the liquid digestats. The C/N ratios of the composts were much higher because of their high carbon contents (table 3).



Table 3: Chemical characteristics of the digestates and composts

| Sample | DM<br>(%FM) | Corg<br>(g.kg <sup>-1</sup> ) | TN<br>(g.kg <sup>-1</sup> ) | Norg<br>(g.kg <sup>-1</sup> ) | Nmin<br>(g.kg <sup>-1</sup> ) | C/N <sub>tot</sub> |
|--------|-------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| CM-R   | 17.4        | 315.4                         | 41.15                       | 16.10                         | 25.1                          | 7.7                |
| CM-S   | 25.4        | 327.8                         | 22.05                       | 14.13                         | 7.9                           | 14.9               |
| CM-L   | 12.2        | 346.7                         | 57.94                       | 24.63                         | 33.3                          | 6.0                |
| CS-R   | 5.5         | 396.7                         | 80.57                       | 24.11                         | 56.5                          | 4.9                |
| CS-S   | 23.0        | 451.4                         | 24.32                       | 12.85                         | 11.5                          | 18.6               |
| CS-L   | 3.8         | 416.4                         | 116.17                      | 32.82                         | 83.3                          | 3.6                |
| BW-R   | 18.1        | 327.1                         | 28.74                       | 12.48                         | 16.3                          | 11.4               |
| BW-S   | 43.7        | 322.4                         | 12.56                       | 9.67                          | 2.9                           | 25.7               |
| BW-L   | 4.8         | 410.1                         | 104.54                      | 37.06                         | 67.5                          | 3.9                |
| BW-CS  | 47.5        | 220.5                         | 17.34                       | 13.93                         | 3.4                           | 12.7               |
| PS-R   | 5.0         | 548.3                         | 147.90                      | 42.62                         | 105.3                         | 3.7                |
| PS-S   | 23.9        | 380.1                         | 46.85                       | 26.34                         | 20.5                          | 8.1                |
| PS-L   | 1.6         | 565.0                         | 360.41                      | 52.16                         | 308.3                         | 1.6                |
| HW-R   | 25.5        | 262.2                         | 22.08                       | 10.01                         | 12.1                          | 11.9               |
| HW-CR  | 60.1        | 364.5                         | 24.83                       | 19.88                         | 4.9                           | 14.7               |

The data is expressed on the basis of dry matter (g.kg<sup>-1</sup>DM)

DM: dry matter; Corg: organic carbon; TN: total nitrogen; Norg: organic nitrogen; Nmin: mineral nitrogen (measured on fresh samples)

### 3.2. Biochemical characteristics of the anaerobic digestates

Same as the chemical composition, we noticed a large variability of the biochemical composition of the anaerobic digestates (Nkoa et al., 2014; Teglia et al., 2011) and of the composts depending mostly on the inputs.

The solid digestates and the composts have higher lignin, cellulose and hemicellulose content than the liquid digestates (De la Fuente et al., 2013) (table 4); the liquid digestates have higher content of soluble fractions which can reach 98% of the total organic matter content (case of PS-L) (table 4). The high content of recalcitrant compounds in the solid digestates compared to the liquid digestates is due to the concentration of solid matter (dry matter) in the solid digestates after phase separation; this dry matter contains the majority of the recalcitrant biochemical compounds which were not enough biodegraded during the anaerobic digestion. The higher lignin content of the composts is the result of the stabilisation of the organic matter by the degradation of the more labile fractions during composting.

We notice that the nitrogen is highly present in the soluble fractions especially in the SOL<sub>H2O</sub> fraction. It is the lowest in the lignin fraction (table 4).

Nevertheless, the nitrogen content of the lignin fraction is not much different from the nitrogen content of the cellulose+hemicellulose fraction.

The different distribution of carbon and nitrogen in the different fractions makes the C/N ratios vary a lot among those fractions and also among the exogenous organic matters, it was generally higher in the cellulose+hemicellulose fractions and lower in the soluble fractions ( $SOL_{H_2O}$  and  $SOL_{NDF}$ ) (table 4). The raw and the liquid digestates had generally close C/N ratios in their soluble fractions, while the solid digestates had different C/N; this must be due to the dry matter contents of the solid digestates which contain mostly recalcitrant compounds while the raw and the liquid digestates have mostly labile compounds.

Table 4: Biochemical composition and carbon and nitrogen content of the biochemical fractions

|       | CEL + HCEL |            |       | LIG        |            |       | SOL <sub>H<sub>2</sub>O</sub> |            |       | SOL <sub>NDF</sub> |            |       |
|-------|------------|------------|-------|------------|------------|-------|-------------------------------|------------|-------|--------------------|------------|-------|
|       | C (% Ctot) | N (% Ntot) | C/N   | C (% Ctot) | N (% Ntot) | C/N   | C (% Ctot)                    | N (% Ntot) | C/N   | C (% Ctot)         | N (% Ntot) | C/N   |
| CM-R  | 41.9       | 26.8       | 30.4  | 17.3       | 20.8       | 16.7  | 24.5                          | 32.52      | 8.05  | 16.2               | 20.08      | 18.90 |
| CM-S  | 54.5       | 22.6       | 57.0  | 17.8       | 20.1       | 19.8  | 19.3                          | 35.54      | 7.71  | 8.4                | 22.62      | 21.98 |
| CM-L  | 20.1       | 17.9       | 15.1  | 14.8       | 14.9       | 13.9  | 40                            | 49.69      | 10.02 | 25.2               | 19.14      | 15.28 |
| CS-R  | 40.8       | 26.6       | 28.8  | 18.4       | 13.3       | 20.4  | 28                            | 44.97      | 11.54 | 12.7               | 15.29      | 15.09 |
| CS-S  | 57.0       | 17.9       | 104.1 | 24.0       | 29.8       | 27.5  | 11.7                          | 36.02      | 2.39  | 7.3                | 16.60      | 18.71 |
| CS-L  | 20.2       | 14.2       | 19.5  | 16.3       | 14.2       | 17.9  | 45.1                          | 59.85      | 11.22 | 18.5               | 11.94      | 14.59 |
| BW-R  | 42.0       | 11.7       | 90.5  | 33.0       | 19.5       | 41.0  | 16.9                          | 32.41      | 6.35  | 8.2                | 35.81      | 17.19 |
| BW-S  | 45.7       | 25.6       | 58.3  | 34.2       | 27.8       | 42.6  | 11.7                          | 18.58      | 24.74 | 8.4                | 27.69      | 15.17 |
| BW-L  | 5.8        | 0.0        | 111.1 | 16.6       | 14.9       | 11.5  | 63.9                          | 67.32      | 8.01  | 13.6               | 18.06      | 12.94 |
| BW-CS | 31.6       | 10.8       | 47.3  | 40.6       | 30.9       | 21.0  | 8.6                           | 17.29      | 8.47  | 19.2               | 40.78      | 12.87 |
| PS-R  | 39.3       | 8.4        | 59.6  | 17.5       | 12.5       | 20.2  | 21.5                          | 34.45      | 10.61 | 21.7               | 45.55      | 7.20  |
| PS-S  | 44.1       | 20.2       | 32.2  | 21.6       | 23.1       | 14.0  | 13.2                          | 6.66       | 2.71  | 21                 | 51.52      | 11.18 |
| PS-L  | 2.0        | 0.0        | 77.3  | 0.0        | 0.0        | 112.6 | 96                            | 98.20      | 7.23  | 2.1                | 2.61       | 6.46  |
| HW-R  | 37.8       | 27.6       | 35.4  | 32.2       | 17.2       | 49.2  | 14.7                          | 29.80      | 9.09  | 15.2               | 25.91      | 19.10 |
| HW-CR | 24.9       | 14.9       | 25.7  | 28.8       | 19.8       | 21.9  | 21.7                          | 24.98      | 13.23 | 31.3               | 40.27      | 10.43 |

### 3.3. Experimental carbon and nitrogen mineralization

The experimental results of anaerobic digestates and composts incubations (Fig 4 and 5) showed the ability of the anaerobic digestion to stabilize the organic matter (Schouten et al., 2012) by expressing carbon mineralization rates which ranged from 23% to 45% (Cayuela et al., 2010; Johansen et al., 2013; Marcato et al., 2009) except PS-L (91% of mineralized carbon after 175 days of incubation). The highest mineralization rates were observed from the digestates of agricultural origin. In most cases, the solid digestates mineralized less carbon than the raw and the liquid digestates as a consequence of their high lignin content (De la Fuente et al., 2013); the liquid digestates were those products which mineralized the most organic carbon.

The composts showed lower carbon mineralization rates to the anaerobic digestates (De la Fuente et al., 2013), independently of the inputs used in composting, this low carbon mineralization is due to the humification of their organic matter during composting (Bernal et al. 1998; De La Fuente et al., 2013).

The incubation results showed also a fast increase of N-NO<sub>3</sub> content in the soil after applying the anaerobic digestates as well as the composts because of their high content of N-NH<sub>4</sub> (Pognani et al., 2009; Nkoa, 2014) which undergoes nitrification (Alburquerque et al., 2012; De La Fuente et al., 2013).

We noticed also that generally most of the anaerobic digestates immobilized the mineral nitrogen, mainly in the beginning of the incubations, this can mainly be explained by the high initial N-NH<sub>4</sub> content of the anaerobic digestates and their high organic C/N ratio (Chaussod et al., 1978) which is due to their low content of organic nitrogen and high content of carbon promoting thus the mineralization of carbon and inhibiting the mineralization of nitrogen.

After the immobilization phase, there was in most cases a mineralization phase (Alburquerque et al., 2012; De La Fuente et al., 2013). The experimental results showed thus, that the liquid digestates, mainly those of agricultural origin, provide more available nitrogen than the raw and the solid digestates. The solid digestates were the ones which provided the less nitrogen. The high nitrogen availability from the liquid digestates was mostly due to their initial high mineral nitrogen content which was nitrified.

Probably a large part of the mineral nitrogen of the digestates was lost during composting which can explain the smallest rates of immobilization from the composts compared to the digestates. Moreover, the lower C/N ratios of the composts, compared to the anaerobic digestates, explain their lower mineralization rates (Eiland et al., 2001).

### 3.4. CANTIS simulation

The simulations of the carbon and nitrogen mineralization were made using a unique set of parameters found in literature or else optimized using experimental data (table 3). Except the

contact factor  $K_{MZ}$  which was shown to be dependent on the dry matter of the exogenous organic matter; all the other parameters had only one value for all the digestates and the composts used in this study.

The death rate constant of AUB ( $K_A$ ) was set to  $0.00322 \text{ day}^{-1}$  which was in the range of values ( $0.0017 \text{ day}^{-1}$  and  $0.02 \text{ day}^{-1}$ ) usually found in other works using CANTIS (Garnier et al., 2001; Garnier et al., 2003; Findeling et al., 2007; Oorts et al., 2007; Chalhoub et al., 2013; Iqbal et al., 2014).

The potential rate constant of HOM ( $K_H$ ) was set to  $0.0001 \text{ day}^{-1}$  which was lower than in previous works where it ranged from 0.000115 and 0.0006 (Garnier et al., 2003; Findeling et al., 2007; Oorts et al., 2007 and Chalhoub et al., 2013); it is thus the same range as the constant used by Garnier et al. (2001 and 2003) and Iqbal et al. (2014) who used a  $K_H$  between 0.000115 and 0.000152.

The humification coefficient of AUB ( $H_A$ ) was set to 0.70 which was within the large range of previous values used: from 0 (Garnier et al., 2003) to 1 (Iqbal et al., 2014).

The maximum nitrification rate ( $V_{max}$ ), initially set to  $5 \text{ mg N.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$  in the model (Garnier et al., 2001; Garnier et al., 2003) was set to  $15 \text{ mg N.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$  in order to simulate the nitrification of the large contents of  $\text{NH}_4$  observed in most digestates.

The contact factor for the decomposition of SOL ( $K_{MZ}$ ) was dependent on the dry matter content; in fact, this parameter increases with the size of the particles of the organic matter as shown by Iqbal et al. (2014). Two values were used for  $K_{MZ}$  (Table 3):

$K_{MZ} = 0 \text{ mg C.Kg}^{-1}$  if dry matter content  $< 15$  (liquid digestates and some raw digestates)

$K_{MZ} = 50 \text{ mg C.Kg}^{-1}$  if dry matter content  $> 15$  (solid digestates and composts + few raw digestates)

These  $K_{MZ}$  values show that the digestates with low dry matter content were more available for the microorganisms and more easily degradable than the organic matters with high dry matter content.

The simulations of the soluble fast and the soluble slow fractions with the CANTIS model showed that the  $\text{SOL}_F$  fraction was lower than the  $\text{SOL}_S$  fraction in the majority of the anaerobic digestates (except CM-R, CM-S, CS-R, CS-S, CS-L and PS-L) and in all of the composts (Fig 2). This low  $\text{SOL}_F$  content is mostly due to the degradation of the organic matter during anaerobic digestion and to the stabilization of the organic matter during composting (Chalhoub et al., 2013).

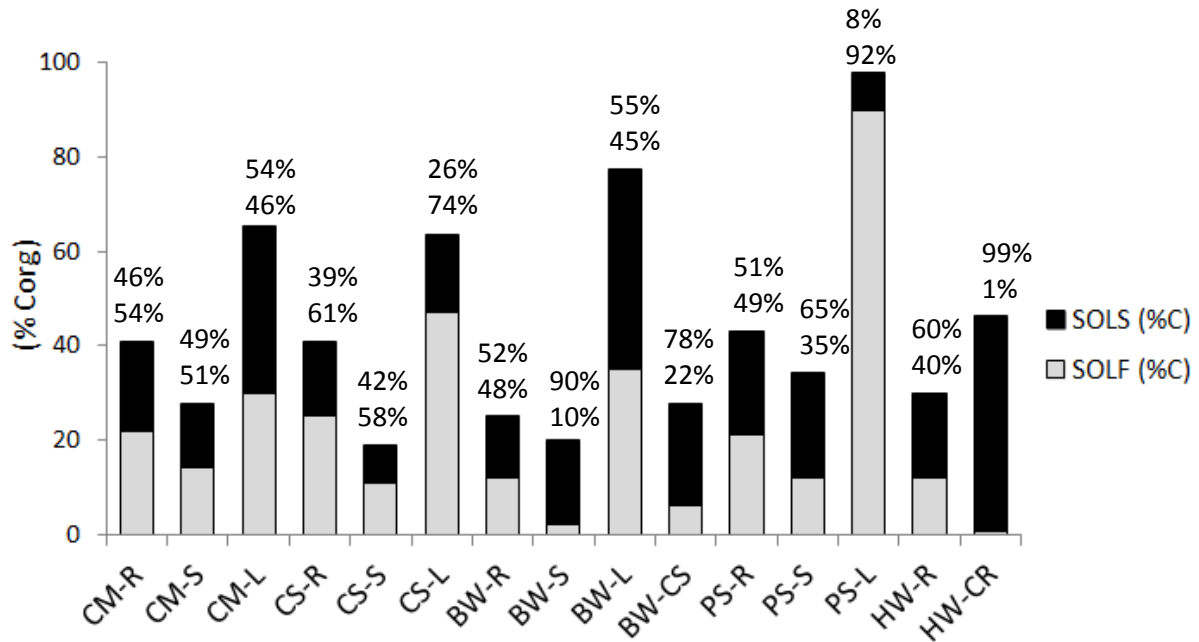


Fig 2: CANTIS soluble fractions distribution in the anaerobic digestates and the composts (The percentages on the graphic show the proportion of SOL<sub>S</sub> and SOL<sub>F</sub> respectively in the total soluble fraction)

Regarding the nitrogen distribution in the simulated soluble fractions, we notice that in the case of the anaerobic digestates as well as the composts, the nitrogen is mostly highly present in the SOL<sub>S</sub> fraction (table 5).

Same as the experimental results, the simulations showed that the C/N ratios of the soluble fractions vary a lot among those fractions and also among the exogenous organic matters (table 5).

The C/N ratios of the SOL<sub>F</sub> fractions were high in mostly all the digestates and composts. The highest SOL<sub>F</sub> C/N ratios were observed in the pig slurry and food digestates while all the other digestates had approximately close values. We notice that the SOL<sub>F</sub> fractions of the raw and the liquid digestates have mostly very close C/N ratios while the solid digestates have SOL<sub>F</sub> fractions with lower C/N ratios except CM-S which had higher C/N ratio than CM-R and CM-L. We also notice a very low C/N of the SOL<sub>F</sub> fraction for the compost HW-CR which is equal to 2.9, while the SOL<sub>F</sub> fraction of the compost BW-CS had the high C/N of 33.3 (table 5).

Table 5: Biochemical composition and carbon and nitrogen contents in SOL<sub>F</sub> and SOL<sub>S</sub> fractions

|       | SOL <sub>F</sub> |            |       | SOL <sub>S</sub> |            |       |
|-------|------------------|------------|-------|------------------|------------|-------|
|       | C (% Ctot)       | N (% Ntot) | C/N   | C (% Ctot)       | N (% Ntot) | C/N   |
| CM-R  | 22,0             | 32,7       | 12.99 | 18,8             | 20,8       | 18.9  |
| CM-S  | 14,1             | 15,0       | 21.74 | 13,7             | 42,6       | 7.69  |
| CM-L  | 30,0             | 32,7       | 12.5  | 35,3             | 32,7       | 15.28 |
| CS-R  | 24,8             | 6,6        | 45.45 | 15,6             | 53,1       | 5,0   |
| CS-S  | 11,0             | 35,8       | 10.99 | 8,0              | 14,9       | 18.71 |
| CS-L  | 47,1             | 21,3       | 33.33 | 16,8             | 56,9       | 3.68  |
| BW-R  | 12,0             | 19,5       | 17.24 | 13,1             | 46,7       | 7.09  |
| BW-S  | 2,0              | 4,3        | 14.29 | 18,1             | 42,7       | 14.29 |
| BW-L  | 35,1             | 19,8       | 20,0  | 42,3             | 64,5       | 7.3   |
| BW-CS | 6,0              | 2,7        | 33.33 | 21,7             | 56,5       | 6.12  |
| PS-R  | 21,1             | 4,2        | 76.92 | 22,1             | 75,2       | 3.71  |
| PS-S  | 12,0             | 2,9        | 71.43 | 22,2             | 54,8       | 5.84  |
| PS-L  | 89,9             | 86,0       | 11.36 | 7,9              | 10,7       | 6.46  |
| HW-R  | 12,0             | 31,0       | 10.42 | 17,9             | 24,1       | 19.1  |
| HW-CR | 0,5              | 2,5        | 2.86  | 45,8             | 62,6       | 10.99 |

The SOL<sub>F</sub> and SOL<sub>S</sub> fractions, determined using the CANTIS simulations were in some cases highly different from the experimental SOL<sub>H2O</sub> and SOL<sub>NDF</sub> determined using the Van-Soest fractionation. The Fig 3 shows the correlations between SOL<sub>F</sub> and SOL<sub>H2O</sub> and between SOL<sub>S</sub> and SOL<sub>NDF</sub>. The correlations are positive and the determination coefficients are high (0.87 and 0.5 respectively), nevertheless the correlation equations, being different from  $y=x$  (Fig 3) show that SOL<sub>F</sub> is not equal to SOL<sub>H2O</sub> and SOL<sub>S</sub> is not equal to SOL<sub>NDF</sub>. It is thus necessary to adapt the fractionation method for a better fit of the experimental data or else it is possible to introduce the equations of biochemical fractions for a better prediction by the model.

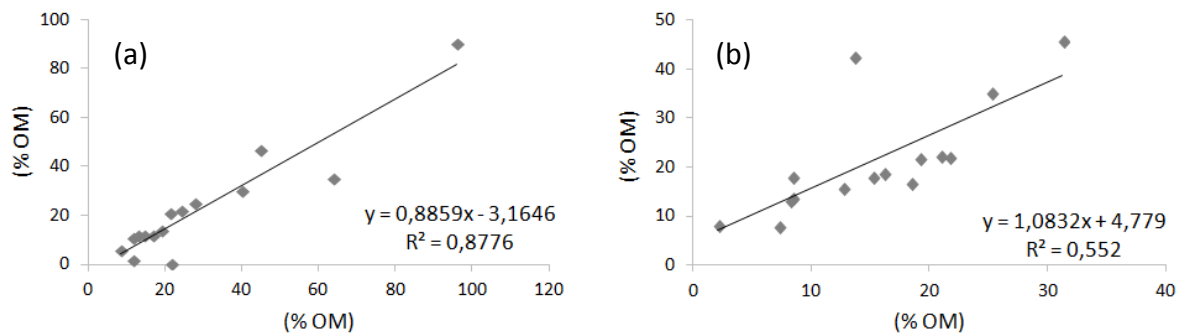


Fig 3: Correlations between SOL<sub>F</sub> and SOL<sub>H2O</sub> (a) and between SOL<sub>S</sub> and SOL<sub>NDF</sub> (b)

The Fig 4 and 5 show the experimental measurements and the simulated data of carbon mineralization and mineral nitrogen evolution respectively. The graphical comparison between the experimental data and the simulated data was generally good and the model was able to simulate the carbon and nitrogen dynamics of anaerobic digestates and of their composts. This was confirmed by the high calculated efficiency coefficients (EF) of the simulations with the CANTIS model which ranged from 0.75 to 1 (table 5). Nevertheless, in some cases, the model overestimated either the carbon mineralization or the nitrogen mineralization or both; in fact EF was negative for the nitrogen kinetic of PS-L and HW-CR in addition of the carbon kinetic of HW-CR (table 6).

In the case of PS-L and HW-CR we notice an overestimation of the nitrogen mineralization starting from day 14 for the digestate (PS-L) and from day 91 for the compost HW-CR (Fig 5). Nevertheless, the experimental measurement of the nitrogen mineralization of HW-CR showed a decrease starting from day 91, date in which the quality of the simulation decreased. Based on the good simulation of the nitrogen mineralization of this compost in the first days of incubation we suppose that the model cannot take into account a phase of organization after the mineralization.

The bad quality of the simulations for the exogenous organic matters cited above can be due to the estimations of the soluble fractions, mainly the very low  $SOL_F$  and the relatively high  $SOL_S$ ; in fact, the model must underestimate or else overestimate the sizes of these biochemical fractions to minimize the disparity (error) between the experimental data and the modelled carbon and nitrogen kinetics.



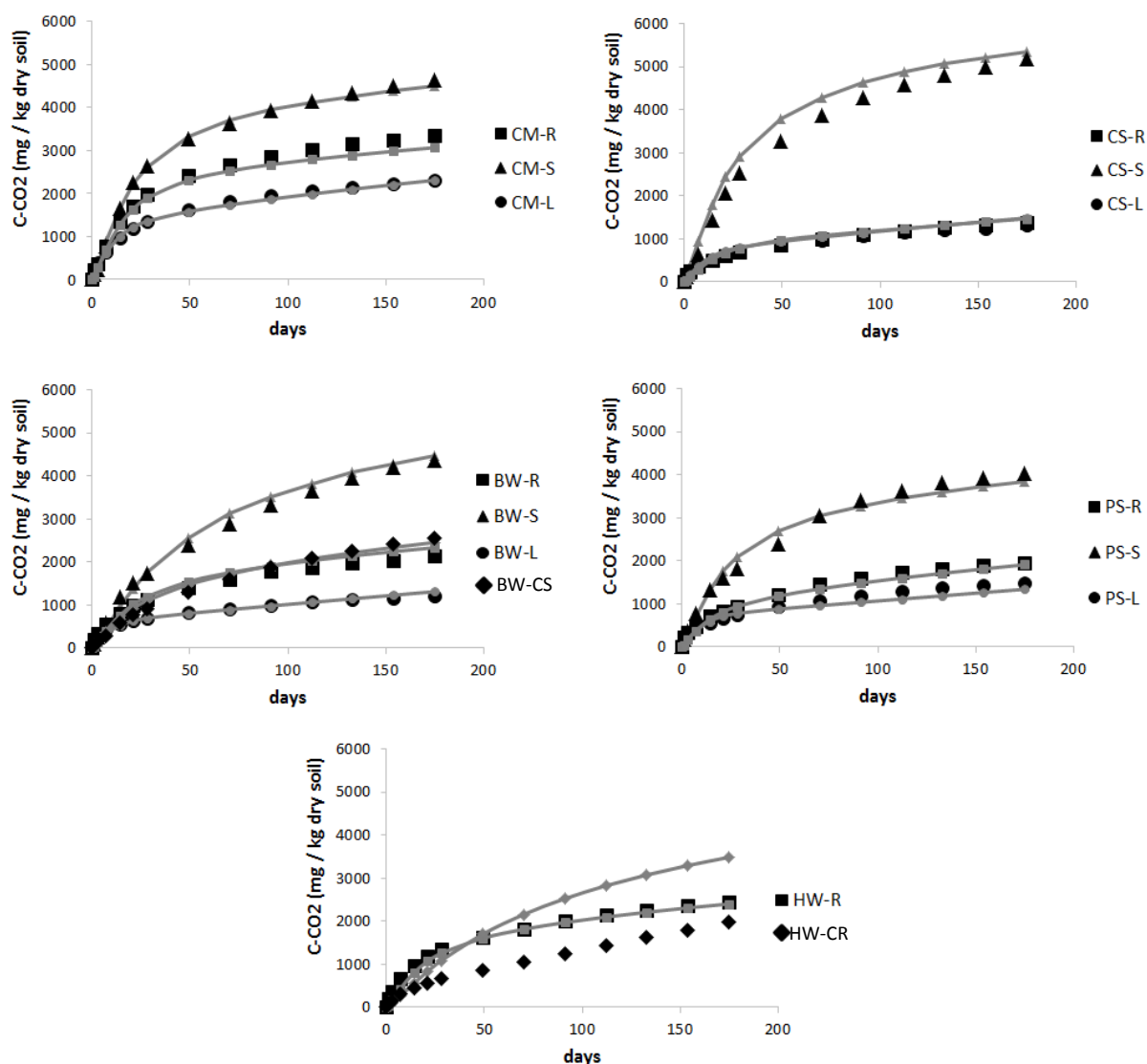


Fig 4: Simulations (lines) and experimentally measured (symbols) data of carbon mineralization kinetics after applying anaerobic digestates and composts to soil and incubating 175 days

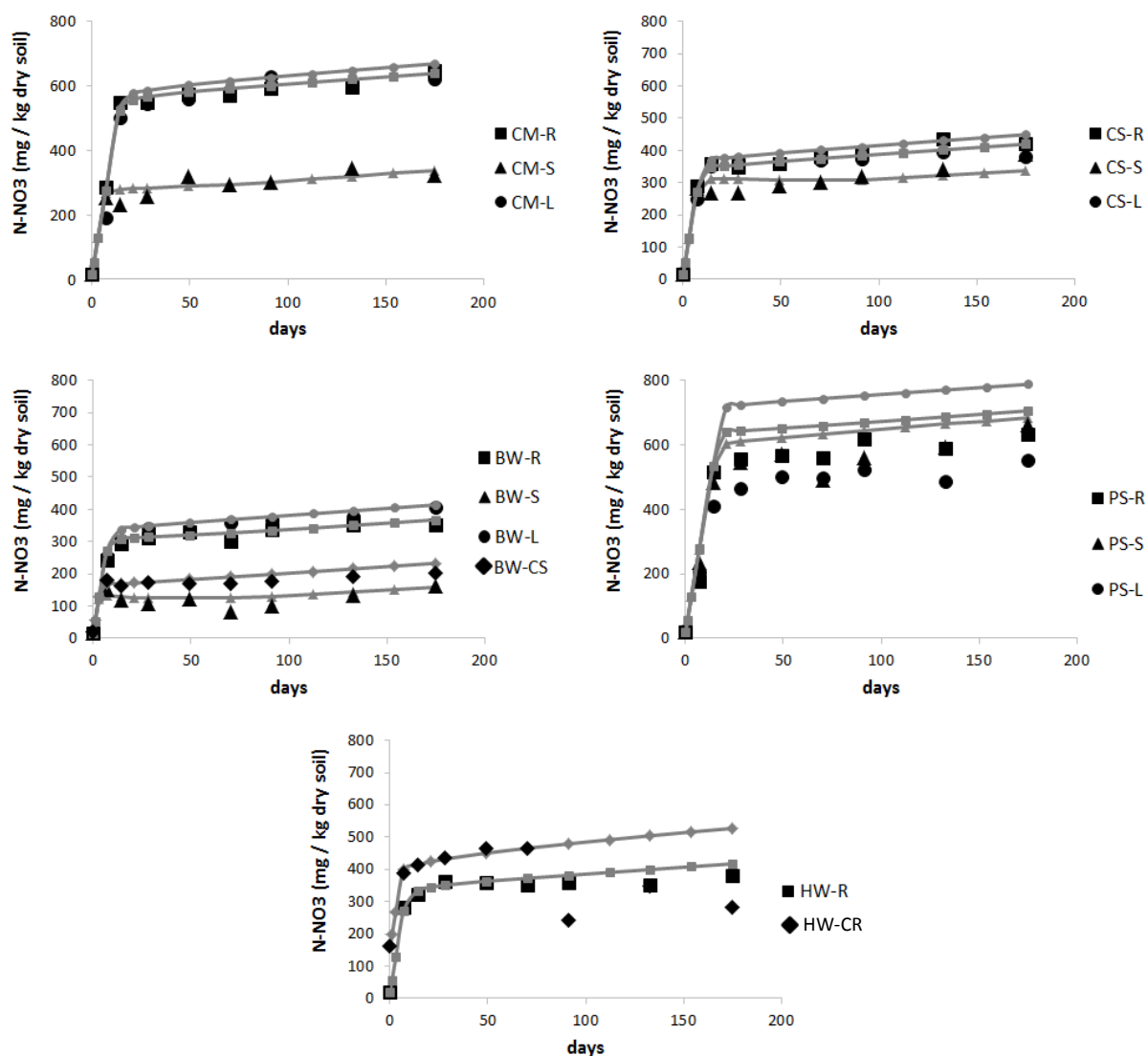


Fig 5: Simulations (lines) and experimentally measured (symbols) data of nitrogen mineralization kinetics after applying anaerobic digestates and composts to soil and incubating 175 days

Table 6: Efficiency coefficients (EF) for the C and N kinetics modelled with CANTIS

|       | EF<br>carbon | EF<br>nitrogen |
|-------|--------------|----------------|
| CM-R  | 0.98         | 0.99           |
| CM-S  | 1.00         | 0.94           |
| CM-L  | 0.99         | 0.95           |
| CS-R  | 0.96         | 0.99           |
| CS-S  | 0.97         | 0.92           |
| CS-L  | 0.94         | 0.91           |
| BW-R  | 0.96         | 0.98           |
| BW-S  | 0.99         | 0.75           |
| BW-L  | 0.95         | 0.97           |
| BW-CS | 0.99         | 0.87           |
| PS-R  | 0.98         | 0.86           |
| PS-S  | 0.99         | 0.87           |
| PS-L  | 0.94         | -0.56          |
| HW-R  | 0.98         | 0.95           |
| HW-CR | -1.21        | -0.56          |

### 3.5. Biochemical fractions involvement in the organic matter decomposition

The biochemical fractions contribute in different rates to the carbon and nitrogen mineralization. The CANTIS model enables to calculate in percentage of the total carbon and total nitrogen of the exogenous organic matter the contribution of each fraction (CEL+HEM, SOL<sub>F</sub>, SOL<sub>S</sub> and LIC) to the mineralization of carbon and nitrogen, these results are shown in table 7.

All the digestates and composts showed that the lignin contributes neither in the carbon degradation nor in the nitrogen mineralization, it showed 0% of degradation for all the digestates and the composts. In fact, the lignin is a recalcitrant compound (Colberg, 1988; Marcato et al., 2009) with low or no degradation, this is also proved by the very low decomposition rate  $K_2$  of the lignin which is fixed to  $0.0001\text{day}^{-1}$  (table 3) as per Zhang et al. (2012).

The model showed also that the SOL<sub>S</sub> fraction contributes to less than 10% of the carbon and nitrogen mineralization; nevertheless, it contributed to 12%, 11%, 23% and 12% of the nitrogen mineralization for BW-L, BW-CS, PS-R and HW-CR respectively. On the other hand, it showed a higher contribution of the SOL<sub>F</sub> fraction to the carbon and nitrogen mineralization. In fact SOL<sub>F</sub> is the portion of organic matter which gets decomposed first and fast, after applying the exogenous organic matter to the soil, the SOL<sub>S</sub> is a fraction which gets more slowly decomposed, we noticed thus that for all the exogenous organic matters where the SOL<sub>S</sub> contribution was negligible, the contribution of SOL<sub>F</sub> was higher than in the organic matters with high SOL<sub>S</sub> contribution.

The SOL<sub>F</sub> contributed in mostly all the digestates to atleast the quarter of the mineralized carbon and nitrogen (table 7). It was the higher contributor in the degradation of carbon in the liquid digestates with a range of 63% to 98% of degradation and also in the nitrification of mineral nitrogen for the same organic matters with a range of 59% and 99%. This is mainly due to the high content of SOL<sub>F</sub> compared to the other fractions in the liquid digestates. The SOL<sub>F</sub> highly contributed also in the nitrogen mineralization of some raw digestates (CM-R, BW-R and HW-R) and also for the solid digestate CS-S.

Regarding the composts, the contribution of SOL<sub>F</sub> in the mineralization of carbon and nitrogen was lower than that noticed with the anaerobic digestats. In fact with the composts the SOL<sub>F</sub> fraction contributed to 28.8% and 3.2% of the carbon degradation and to 32.9% and 21% of the nitrogen mineralization for BW-CS and HW-CR respectively. In fact the less contribution of the soluble fraction in the degradation of carbon and nitrogen in the composts can be the consequence of the degradation of a large part of the organic matter of these products during composting (Bernal et al. 1998; Salminen et al., 2001) which resulted in the decrease of the content of these compounds in the composts compared to the anaerobic digestates.

This result is in agreement with the results of Morvan and Nicolardot (2009) who suggest, by separately incubating the biochemical fractions of different exogenous organic matters, that the soluble fractions (determined by the Van-Soest extractions) of composts don't significantly contribute to the degradation of the carbon compared to other organic matters where the soluble fraction contributes to more than 20% of the degradation.

CEL+HEM fraction was in most cases the fraction which mostly contributed in the degradation of the organic matter; it was indeed originally the more present fraction in the digestates (except the liquids) and composts and this can explain the higher contribution of this fraction in the degradation of the organic matter.

Generally the CEL+HEM contributed mostly in the degradation of the carbon for mostly all the digestates and composts used in this study, but it contributed less to the mineralization of the nitrogen as the mineralization of nitrogen is highly related to the soluble fractions of the organic matter (Morvan and Nicolardot, 2009).

The contribution of this fraction in the carbon degradation was between 55% and 92.7% for the raw and solid digestates and 69.7% and 90.1% for the composts BW-CS and HW-CR. The contribution of the same fraction in the nitrogen mineralization ranged from 52% to 79.5% for the raw and solid digestates and was 55.8% to 66.8% for the composts BW-CS and HW-CR respectively.

Generally the results showed that the contribution of the biochemical fractions in the degradation of the organic matter doesn't depend on the origin of the exogenous organic matter (digestate or compost of manure, digestate or compost of biowastes,...) but it depends on the type of the organic matter: due to the high stabilization of the composts, compared to the anaerobic digestates, they have higher content of recalcitrant compounds which naturally

contribute more than the less recalcitrant compounds (mainly the soluble fast fraction) to the degradation of carbon and nitrogen.

Table 7 : Proportion of contribution of the biochemical fractions to the carbon and nitrogen mineralization (Percentage of mineralized carbon and mineralised nitrogen from the exogenous organic matter)

|       | CEL + HEM |          | SOLF   |          | SOLS   |          | LIC    |          |
|-------|-----------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
|       | Carbon    | Nitrogen | Carbon | Nitrogen | Carbon | Nitrogen | Carbon | Nitrogen |
| CM-R  | 55,1      | 34,5     | 44,5   | 65       | 0,6    | 0,6      | 0      | 0        |
| CM-S  | 74,5      | 52,3     | 25,2   | 45,2     | 0,5    | 2,5      | 0      | 0        |
| CM-L  | 33,5      | 29,5     | 63,4   | 67,8     | 3,2    | 2,7      | 0      | 0        |
| CS-R  | 43,9      | 54,2     | 56,3   | 43,7     | 0,3    | 2,1      | 0      | 0        |
| CS-S  | 79,4      | 29,8     | 20,4   | 69,5     | 0,3    | 0,7      | 0      | 0        |
| CS-L  | 24,6      | 33,2     | 74,3   | 58,8     | 1,1    | 8        | 0      | 0        |
| BW-R  | 64,2      | 24,8     | 35,6   | 72,4     | 0,6    | 2,8      | 0      | 0        |
| BW-S  | 92,7      | 75,2     | 6,1    | 20,2     | 1,4    | 4,6      | 0      | 0        |
| BW-L  | 8,4       | 1,5      | 87,2   | 86,4     | 4,5    | 12,2     | 0      | 0        |
| BW-CS | 69,7      | 55,8     | 28,8   | 32,9     | 1,8    | 11,3     | 0      | 0        |
| PS-R  | 60,4      | 51,9     | 38     | 24,9     | 1,7    | 23,2     | 0      | 0        |
| PS-S  | 71        | 79,5     | 28,1   | 14,2     | 1      | 6,3      | 0      | 0        |
| PS-L  | 1,5       | 0,2      | 98,2   | 99,1     | 0,4    | 0,7      | 0      | 0        |
| HW-R  | 60,9      | 31,2     | 38,6   | 67,9     | 0,9    | 0,8      | 0      | 0        |
| HW-CR | 90,1      | 66,8     | 3,2    | 21       | 7      | 12,2     | 0      | 0        |

#### 4. Conclusion

The objective of this study was to evaluate the degradation of the organic matter of anaerobic digestates using a model to describe the carbon and nitrogen transformation in the soil and to study the effect of the biochemical fractions of an organic matter on its degradation.

The results of this study showed that the CANTIS model, after a calibration of its parameters, can be an infallible tool to simulate the degradation of carbon and mineralization of nitrogen from anaerobic digestates and their composts. Nevertheless we noticed that in some special cases, related to extreme different characteristics of the exogenous organic matter, the model is not able to simulate the transformation of the carbon or the nitrogen in the soil and it mostly overestimates these dynamics.

Our results showed that the Van-Soest fractionation was partially adapted to the requirements of the model; in fact, although the total soluble fraction determined by the Van-Soest corresponds to the total soluble fraction considered in the model, the distribution of the fast

soluble and slow soluble fractions is not same in the model as in the Van-Soest fractionation. Our results showed thus that the model is able to simulate these soluble fractions.

In our study, we concluded that depending on the degree of stabilization of the organic matter, the degradation of the carbon and nitrogen will depend more on the soluble fraction or else on the cellulose and hemicellulose fraction. We showed in fact, that the composts, being more stabilized than the anaerobic digestates, owe their degradation mostly to the cellulose and hemicellulose while the organic matter of the anaerobic digestates is mostly degraded due to the soluble compounds. It was shown also in this study that the degradation of the organic matter of liquid digestates is dependent on the soluble fractions because of their higher content, compared to the exogenous organic material with higher dry matter content, such as the composts, which have higher content of cellulose and hemicellulose and thus have a more cellulose-hemicellulose dependent degradation.

## 5. References

- Abdullahi Y.A., Akunna J.C., White N.A., Hallett P.D., Wheatley R., 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *Bioresources Technology* 99, 8631-8636.
- Albuquerque J.A., De La Fuente C., Bernal M.P., 2012a. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics amended soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 160, 15-22.
- Antil R.S., Bartal A., Fine P., Hadas A., 2001. Predicting N and C mineralization of composted manure and sewage sludge in soil. *Compost science and utilization* 19, 33-43.
- Bernal M.P., Sánchez-Monedero M.A., Paredes C., Roig A., 1998. Carbon mineralisation from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 69, 175-189.
- Cayuela M.L., Oenema O., Kuikman P.J., Bakker R.R., Van Groenigen J.W., 2010. Bioenergy by-products as soil amendments. Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. *Global Change Biology* 2, 201-213.
- Chalhoub M., Garnier P., Coquet Y., Mary B., Lafolie F., Houot S., 2013. Increased nitrogen availability in soil after repeated compost applications . Use of PASTIS model to separate short and long-term effects. *Soil Biology and Biochemistry* 65, 144-157.
- Chaussod R., Germon J.C., Catroux R., 1978. Détermination de la valeur fertilisante des boues résiduelles. Aptitude à libérer de l'azote. Rapport Ministère de l'Environnement. INRA, Dijon, France. 57 P.
- Colberg, 1988. Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols and monoaromatic lignin derivatives. In: Zehnder (Ed.), *Biology of anaerobic microorganisms*. Wiley-Interscience, New York, 886-889.
- Coleman K., Jenkinson D.S. 1996. A model for the turnover of carbon in soil. In: *Evaluation of Soil Organic Matter Models Using Existing, Long Term Existing Datasets* (Powlson D.S., Smith P., Smith J.U.), pp. 237-246. NATO ASI Series I, Volume 38.

- Corbeels M., Hofman G., Van Cleemput O., 1999. Simulation of net immobilization and mineralization in substrate-amended soils by the NC SOIL computer model. *Biology and Fertility of Soils* 28, 422-430.
- De la Fuente C., Albuquerque J.A., Clemente R., Bernal M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol. Fertil. Soils* 49, 313-322.
- Eiland F., Klammer M., Lind A.M., Leth M., Baath E., 2001. Influence of initial C/N ratio on chemical and microbial composition during long term composting of straw. *Microb. Ecol.* 41, 272-280.
- Findeling A., Garnier P., Coppens F., Lafolie F., Recous S., 2007. Modelling water, carbon and nitrogen dynamics in soil covered with decomposing mulch. *European Journal of Soil Science* 58, 196-206.
- Fuchs J.G., Berner A., Mayer J., Smidt E. et Schleiss K., 2008. Influence of compost and digestates on plant growth and health : potentials and limits. International congress, CH-Solothurn.
- Garnier P., Cambier C., Bousso M., Masse M., Chenu C., Recous S., 2008. Modeling the influence of soil-plant residue contact on carbon mineralization: comparison of a compartmental approach and a 3D spatial approach. *Soil Biology and Biochemistry* 40, 2754-2761.
- Garnier P., Neel C., Aita C., Recous S., Lafolie F., Mary B., 2003. Modelling carbon and nitrogen dynamics in a bare soil with and without straw incorporation. *European Journal of Soil Science* 54, 555-568.
- Garnier P., Neel C., Mary B., Lafolie F., 2001. Evaluation of a nitrogen transport and transformation model in a bare soil. *European Journal of Soil Science* 52, 253-268.
- Iqbal A., Garnier P., Lashermes G., Recous S., 2014. A new equation to simulate the contact between soil and maize residues of different sizes during their decomposition. *Biol. Fertil. Soils* 50, 645-655.
- Johansen A., Carter M.S., Jensen E.S., Hauggard-Nielsen H., Ambus P., 2013. Effects of digestates from anaerobically digested cattle slurry and plant materials on soil microbial community and emission of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Applied Soil Ecology* 63, 36-44.
- Jørgensen K., Jensen L.S., 2009. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresource Technology* 100, 3088-3096.
- Lashermes G., Nicolardot B., Parnaudeau V., Thuries L., Chaussod R., Guillotin M.L., Lineres M., Mary B., Metzger L., Morvan T., Tricaud A., Villette C., Houot S., 2009. Indicator of potential residual carbon in soils after exogenous organic matter application. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 297-310.
- Law A.M., Kelton W.D., 1991. Simulation modelling and analysis. Mc Graw Hill, third edition. 61P.
- Marcato C.E., Mohtar R., Revel J.C., Pouech P., Hafidi M., Guiresse M., 2009. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. *International Biodeterioration and Biodegradation* 63, 260-266.

- Mignon C., 2009. Biométhanisation : Utilisation du digestat comme fertilisant en agriculture. ValBiom, Version finale.
- Montemurro F., Ferri D., Tittarelli F., Canali S., Vitti C., 2010. Anaerobic digestate and on-farm compost application : effects on Lettuce (*Lactuca sativa* L.) crop production and soil properties. *Compost Science and Utilization* 18, 184-193.
- Moorhead D.L., Currie W.S., Rastetter E.B., Parton W.J., Harmon M.E. 1999. Climate and litter quality controls on decomposition: An analysis of modeling approaches. *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 575-589.
- Morvan T., Nicolardot B., 2009. Role of organic fractions on carbon decomposition and nitrogen mineralization of animal wastes in soil. *Biology and fertility of soils* 45, 477-486.
- Nkoa R., 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomy for Sustainable Development* 34, 473-492.
- Oorts K., Garnier P., Findeling A., Mary B., Richard G., Nicolardot B., 2007. Modeling soil carbon and nitrogen dynamics in no-till and conventional tillage using PASTIS model. *Soil Science Society of America Journal* 71, 336-346.
- Parton W.J., Schimel D.S., Cole C.V., Ojima D.S., 1987. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in great plain grasslands. *Soil Science Society of America Journal* 51, 1173-1179.
- Pognani M., D'Imporzano G., Scaglia B., Adani F., 2009. Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farm level: A full-scale plant study. *Process Biochem.* 44, 817-821.
- Salminen E., Rintala J., Härkönen J., Kuitunen M., Högmänder H., Oikari A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresources Technology* 78, 81-88.
- Schouten S., Van Groenigen J.W., Oenema O., Cayuela M.L., 2012. Bioenergy from cattle manure. Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil. *Global Change Biology Bioenergy* 4, 751-760.
- Smith P., Smith J.U., Powlson D.S., Arah J.R.M., Chertov O.G., Coleman K., Franko U., Frolking S., Jenkinson D.S., Jensen L.S., Kelly R.H., Klein-Gunnewiek H., Komarov A.S., Li C., Molina J.A.E., Mueller T., Parton W.J., Thornley J.H.M., Whitmore A.P., 1997. A comparison of the performance of nine soil organic matter models using datasets from seven long-term experiments. *Geoderma* 81, 153-225.
- Tambone F., Genevini P., Imporzano G., Adani F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresource Technology* 100, 3140-3142.
- Teglia C., Tremier A., Martel J.L., 2011. Characterization of solid digestates: Part 1, Review of existing indicators to assess solid digestates agricultural use. *Waste biomass Valor* 2, 43-58.
- Van Soest P.J., Wine R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 50, 50-55.



Zhang Y., Lashermes G., Houot S., Doublet J., Steyer J.P., Zhu Y.G., Barriuso E., Garnier P., 2012. Modelling of organic matter dynamics during the composting process. Waste Management 32, 19-30.

## Conclusion générale du chapitre 4 et introduction du chapitre 5

Le chapitre 4 avait pour objectif par le biais de la modélisation :

- D'étudier les interactions entre dynamiques du C et du N après apport de digestats au sol
- De déterminer s'il était possible d'utiliser un jeu unique de paramètres dynamiques pour simuler les dynamiques de C et N dans un sol après apport de digestat
- De mettre en évidence les effets des post-traitements des digestats de méthanisation sur ces cycles de C et N après apport des digestats au sol
- D'expliquer les dynamiques d'évolution de C et N après apport des digestats par les différences des caractéristiques biochimiques des digestats.

Pour ceci les résultats expérimentaux des chapitres 2 et 3 ont été utilisés en plus du modèle de prédiction CANTIS utilisé dans la simulation des cinétiques de minéralisation de C et de N.

Ce chapitre 4 a montré qu'un reparamétrage unique du modèle CANTIS permettait de prédire la minéralisation de carbone et d'azote après apport de digestats de méthanisation au sol. Par contre, les résultats obtenus dans ce chapitre 4 ont montré que les données disponibles de caractérisation biochimique des digestats (issues du fractionnement Van-Soest) n'étaient pas parfaitement adaptées au modèle utilisé et devait donc le devenir.

Les résultats obtenus dans ce chapitre sont venus renforcer les résultats et conclusions des deux chapitres précédents en montrant l'importance des composés récalcitrants dans l'augmentation de la stabilité biologique du digestat et son pouvoir de maintien des stocks de carbone du sol. Quant aux composés labiles tels que les fractions solubles extractibles à l'eau, elles participent à la valeur fertilisante des digestats. Cette fraction est corrélée avec la fraction soluble facilement dégradable du modèle et pourrait donc être utilisée dans la simulation.

Les simulations montrent également que l'absence apparente de minéralisation du N organique des digestats est en fait due à des flux intenses d'organisation de l'azote. Cette organisation est suivie d'une lente reminéralisation nette de l'azote organique. La biodégradabilité résiduelle de la matière organique des digestats explique leur dégradation et la stimulation de l'activité microbienne après apport qui permet une incorporation transitoire de l'azote à la fraction « biomasse microbienne » du sol.

Les chapitres précédents ont donc permis d'étudier la valeur agronomique des digestats. Outre les risques de volatilisation de l'ammonium, étudiés par IRSTEA dans le cadre du projet DIVA, l'apport des digestats de méthanisation au sol peut avoir d'autres impacts environnementaux tels que des émissions de N<sub>2</sub>O qui n'auront pas de conséquences sur la valeur fertilisante des digestats mais représentent un impact environnemental important. L'évaluation de ces émissions après apport de digestats au sol fait l'objet du chapitre suivant.



---

## **PARTIE 2.**

# **ETUDE DE L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES DIGESTATS DE MÉTHANISATION**

---



---

## **Chapitre 5.**

**Effet de l'origine et du post-traitement des digestats de  
méthanisation sur les émissions de CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O après apport au  
sol**

---



## **Origin and post-treatment influence carbon dioxide and nitrous oxide emissions after anaerobic digestate application on soil <sup>1</sup>**

Amira ASKRI<sup>1</sup>, Patricia LAVILLE<sup>1</sup>, Anne TREMIER<sup>2</sup>, Sabine HOUOT<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>UMR 1402 INRA-AgroParisTech, ECOSYS. 78850 Thiverval-Grignon, France

<sup>2</sup>UR GERE, IRSTEA, 17 av de Cucillé, 35044 Rennes, France

\*Corresponding author

### **Abstract**

Anaerobic digestion is an advantageous organic waste management technology which produces in addition of biogas used for energy production, a by-product called anaerobic digestate which can be used as a fertilizer or as an amendment as long as it doesn't have harmful effects on the environment, as greenhouse gas emissions (GHG) that were studied in the present work.

In this study four anaerobic digestates were used. They all underwent phase separation and few of them also composting, drying or else reverse osmosis. CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O emissions were measured during incubations of soil-digestate mixtures in controlled conditions. The mineralization of organic carbon reached 28% to 58% with the solid digestates and was lower (18% to 42%) for the liquid digestates. The raw digestates had intermediate intensity of organic carbon mineralization into CO<sub>2</sub>. Drying and composting reduced CO<sub>2</sub> emissions by stabilizing the digestate organic matter.

The N<sub>2</sub>O emission factors varied between 0.11% and 2.10% of total N depending on the origin and state of the digestates (raw, solid, liquid, composted). The highest were measured in the raw digestates and the lowest generally in the liquids. The study showed that in addition to phase separation, composting also reduced GHG emissions while drying and reverse osmosis considerably increased these emissions.

Composted and dried digestates presented interesting carbon balance. They can be used as organic amendment leading to potential carbon storage larger than GHG emission while for raw digestates; the GHG emission always exceeded potential C storage.

### **Keywords**

Nitrous oxide, nitrification, denitrification, carbon mineralization, greenhouse gas, anaerobic digestates



## 1. Introduction

Anaerobic digestion of organic wastes is a process of decomposition by which organic matter is degraded to simpler chemical compounds under anaerobic conditions to produce a biogas mostly composed of methane and carbon dioxide. This biogas from wastes and manure is one of the most promising fuels available today to substitute energy production from non-renewable resources, thus potentially reducing greenhouse gas (GHG) emissions [19].

In addition, anaerobic digestion produces a by-product called anaerobic digestate which can be used in agriculture as organic amendment [34] but mainly as alternative source of fertiliser [10, 21, 30, 31] because of its large concentration in nitrogen, largely under mineral form [10, 26]. Indeed, in comparison with other organic fertilizers, anaerobic digestates are characterized by high levels of ammonia [22] whose volatilization after digestate application to the soil is frequently observed; it is a major source of air pollution and may largely decrease the potential availability of nutrients for plants [27]. However, ammonia is quickly nitrified and nitrates may be lost either through denitrification or leaching into ground water in case of excess concentration compared to crop needs [5].

Nitrous oxide is a greenhouse gas (GHG) with a global warming potential of 270 to 320 times more than the carbon dioxide [11] and accounting for about 6% of the global warming [17].

Nitrous oxide emission from soil is a biological process occurring either during autotrophic nitrification of ammonia into nitrate under aerobic conditions but mainly during heterotrophic denitrification by nitrite-reducers under anaerobic conditions [28, 38]. The nitrification and the denitrification can happen simultaneously [1] because of the existence of aerobic and anaerobic microsites in the soil [15]. They can also occur in succession: first nitrification of the ammonia which is transformed into oxidised mineral nitrogen which takes place when the water filled pores space (WFPS) is between 30% and 60% [4] then denitrification which is the reduction of nitrate into molecular nitrogen which is controlled by the soil carbon availability and occurs for a WFPS between 60% and 90% [4].

This nitrogen loss is influenced by several factors like the climate [20], the temperature [39], the soil microbial activity [6], the fertilization management [39], the soil moisture [33] which depends on the irrigation and precipitation [38] and the soil texture [31]. A more aerated soil has a lower risk of loss of nitrous oxide [31] than a less aerated one [9].

Many studies showed that the application of an organic fertilizer to the soil results in the loss of 0.2% to 1.5% of the applied nitrogen as N<sub>2</sub>O, but few studies focus on N<sub>2</sub>O emission after anaerobic digestate application on soil. Most of these studies showed that these emissions are low compared to other organic fertilizers because of the low amounts of biodegradable organic matter in the digestates which limits the denitrification [24, 31]. According to Petersen [23], these emissions are 20% to 40% lower than the emissions from untreated products. These studies showed also that the emission of N<sub>2</sub>O occurs during the first days after the application of the anaerobic digestates to the soil and remain very low (around 1% of the

applied N) [8]; they are proportional to the mineral nitrogen present in the digestates [9] and are influenced by the chemical composition of the digestats [12].

Very often, post treatments are applied to digestates before their application on soil to make it easier to handle them or to increase organic matter maturation and sanitation. The most used post-treatment is the phase separation which separates a solid from a liquid digestate with different chemical characteristics; phase separation can be followed by the composting or the drying of the solid phase. These post treatments result in the modification of the digestates characteristics.

Therefore, our main objective was to evaluate the N<sub>2</sub>O emissions after application of anaerobic digestates to soil. The study was performed on a laboratory scale under optimum conditions for N<sub>2</sub>O emission. Several digestates were used from different origins. The influence of post-treatments of the digestates on N<sub>2</sub>O emission was also studied. The kinetics and intensity of N<sub>2</sub>O emission were related to digestate characteristics, mainly their content in biodegradable organic matter and their carbon to nitrogen balance.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Anaerobic digestates**

Four digestates were used in this study; all produced through wet mesophilic anaerobic digestion, and were sampled directly at the outlet of the digesters under their raw state:

- A cattle manure digestate (CM-R)
- A cattle manure and slurry digestate (CS-R)
- A biowaste digestate (BW-R)
- A pig slurry and food industry waste digestate (PS-R)

A phase separation was then applied to all raw digestates. Consequently, from each one was issued a solid digestate (CM-S, CS-S, BW-S, PS-S) and a liquid digestate (CM-L, CS-L, BW-L (not studied in this paper), PS-L). In addition of phase separation, other post-treatments were applied on some samples:

- The solid phase of the biowaste digestate was composted without addition of co-substrate (BW-CS)
- The solid phase of pig slurry and food industry waste digestate was dried using a convective drier with agitation (PS-D)
- The liquid phase of pig slurry and food industry waste digestate was treated by reverse osmosis which gave a liquid product (PS-RO) nearly depleted in organic carbon.

The table 1 summarizes the anaerobic digestion inputs and procedures for the studied anaerobic digestates.

The chemical and biochemical characteristics of each digestate were determined as follow:

- the pH was measured using a pH probe directly in the liquid samples and after adding water in the solid samples with the volume proportion 1/5;
- the dry matter content was measured by drying the samples at 105°C during 48 hours and the water content of the sample corresponds to the weigh difference between the fresh sample and the dried sample;
- the organic carbon was measured using the dry combustion method which converts all the carbon of the sample into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The reaction is performed by bringing the sample to 1000°C in the presence of oxygen. The amount of carbon dioxide formed is quantified by thermal conductivity, after chromatographic separation;
- the total nitrogen was measured using the Kjeldahl method by boiling the sample in presence of sulfuric acid and a catalyst. The nitrogen is converted into ammonium sulphate and potassium sulphate is added to increase the boiling point. The solution is then distilled with hydroxide, the ammonium salt is converted to ammonia and nitrogen is then determined by back titration;
- the mineral nitrogen was measured after extraction of fresh sample in KCl solution in a ratio weight/volume of 1/4. After mechanical agitating and decantation, the solution is recovered and the amount of mineral nitrogen is measured using colorimetry on a continuous flow analyzer using Berthelot method for measuring N-NH<sub>4</sub> and Griess method for measuring N-NO<sub>3</sub> (SKALAR, the Netherlands);
- the organic nitrogen was calculated as the difference between the total nitrogen and the mineral nitrogen.
- the biochemical composition was measured using Van-Soest and Wine [35] method for fibrous feed characterisation, the method was modified in the standard XPU 44-162 [2]. The successive extractions were applied on dried and 1mm ground samples. The biochemical characterisation allows separating five biochemical fractions: a water soluble fraction (SOL<sub>w</sub>), a neutral detergent soluble fraction (SOL<sub>NDF</sub>), a lignin fraction (LIC), a cellulose fraction (CEL) and a hemicellulose fraction (HEM).

All the samples were first stored at -20°C to prevent any chemical and biological alteration [3], awaiting the start of the experimentation.

Table 1: Characteristics of the inputs for anaerobic digestion and technical process

|                                          | Inputs                                                                                                                                                | Anaerobic digestion technique                                        | Phase separation                                                              |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Cattlemanure (CM)                        | 95% cattle manure, 5% cereals                                                                                                                         | Mesophilic digestion (40°C – 42°C)<br>Retention time: 60–70 days     | Screw press and sieve                                                         |
| Cattle manure and slurry (CS)            | 18% cattle manure, 42% cattle slurry,<br>17% pig slurry, 10% cereals and silage,<br>13% food processing industry wastes                               | Mesophilic digestion (44°C)<br>Retention time: 30 days               | Screw press and sieve                                                         |
| Biowastes (BW)                           | 85% biowastes of urban origin (papers,<br>green wastes,...), 9% food processing<br>industry wastes, 6% fats                                           | Thermophilic wet digestion (55°C)<br>Retention time : 21 days        | 3 steps : pressing, sieving and<br>centrifugation (addition of<br>flocculant) |
| Pig slurry and food industry wastes (PS) | 51% Pig slurry, 49% various wastes<br>(wastes from food processing industry,<br>slaughterhouse physio-chemical sludge,<br>cereals, poultry droppings) | Mesophilic wet digestion (35°C –<br>38°C)<br>Retention time: 60 days | Centrifugation with flocculant<br>addition                                    |

## 2.2. Nitrous oxide and carbon dioxide emission measurements

The potential GHG emissions were measured by incubating mixtures of digestate and soil under laboratory controlled optimal conditions for a maximum N<sub>2</sub>O emission. The soil was sampled in a top soil layer (0-20cm) of an arable loamy soil in spring at the experimental farm of Grignon (48.51°N, 1.58°E) in France. Its main characteristics were the following: pH 6.5, 19% clay, 73% loam, 8% sand, 2.3% organic matter and a C/N ratio of 12.3. The soil was air dried just enough to reach adequate water content and sieved at 4 mm then stored at 4°C till it was used to avoid the evolution of the microorganisms.

The objective application rate was 170 kgN ha<sup>-1</sup>, corresponding to 170 mgN kg dry soil<sup>-1</sup> based on a soil plough layer of 10 cm and a bulk density of 1g cm<sup>-3</sup>; nevertheless, due to initial error on total N measurement, this rate was not applied. The actually applied doses of total N and organic carbon, as well as organic and mineral N are summarized in table 2.

Two controls were also used: a control with a mineral fertilizer addition called UAN composed of half urea and half ammonium nitrate with the dose of 170 kgN ha<sup>-1</sup> and a soil control without any N addition. Three replicates per treatment were set up.

The soil-digestate mixtures were packed into metal cylinders of 15 cm of diameter and 10 cm of height and then squeezed to reach a bulk density of soil equivalent to 1 g cm<sup>-3</sup>. A suitable quantity of water was then added to make the humidity of the mixtures equivalent to 28% (w/w). This water content corresponded to the soil water holding capacity after one day of free drainage. Thus the water filled pore space of the soil pores was on average equal to 65%, ensuring favourable conditions for the denitrification [13].

The cylinders of soil and digestates mixtures were then incubated for three months in a climatic chamber under normal conditions of atmospheric composition in O<sub>2</sub>, in dark condition and at 20°C [17]. The water content of the mixtures was controlled regularly and maintained constant during the whole experimentation. By regularly weighting the cylinders, water loss was noticed and enough deionized water was then added to reach the initial humidity of the mixtures.

The gas emissions were regularly measured by placing each cylinder for three minutes in a 10 l sealed incubator (inside the incubator, the atmospheric conditions are the same as those of the climatic chamber) (Fig 1). The incubator was connected either to a single continuous wave quantum cascade laser trace gas spectrometer CWQC-TILDAS-76-CS (Aerodyne Research, US-MA) for the N<sub>2</sub>O emission or either to a spectrometer Licor 820 (Licor Inc, US-NE) for the CO<sub>2</sub> measurement. The incubator was connected to the inlet and outlet of the gas analyser forming a closed circuit with a flow rate for the CO<sub>2</sub> analyser pump of 1 l min<sup>-1</sup> and 3 l min<sup>-1</sup> for the N<sub>2</sub>O one (Fig 1). During the three minutes, the analyser detected the concentration increase of N<sub>2</sub>O (or CO<sub>2</sub>); fluxes were then deduced of the rate of gas accumulation according to the relationship:

$$F = \frac{V}{A} \cdot \frac{dC_{out}}{dt} \quad (\text{Eq. 1}) [17]$$

Where F is the flux (ppb m s<sup>-1</sup>), V the incubator headspace volume (m<sup>3</sup>), A the area of the soil cylinder (m<sup>2</sup>) and dC<sub>out</sub>/dt the time derivative of the outlet concentration (ppb s<sup>-1</sup>).

Fluxes in ppb m s<sup>-1</sup> were converted into gN ha<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> taking into account the air temperature during the flux measurements and taking 1013 hPa as a mean atmospheric pressure.

In our device, the soil cylinder area (A = 1.78 dm<sup>2</sup>) was equivalent to the dry soil mass packed in the cylinder (1.78 kg), thus flux conversion per area or mass units was immediate:

1g N ha<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> was equivalent to 1 g N kg soil<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> and 1 kgC ha<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> was equivalent to 1 mgC kg soil<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. This allowed to easily switching from one unit to another [17].

The measurements were done daily during the first 7 days after soil treatment, then every 4-5 days till the first month, then every 10-15 days till the end of the experimentation. The cumulative fluxes were evaluated using a linear interpolation between two dates of measurement. Cumulative fluxes obtained with the soil control were subtracted for all by-product cumulative emissions.

For the N<sub>2</sub>O emissions, the QCL spectrometer allowed an extremely sensitive detection of a wide variety of atmospheric trace gases with a high precision and accuracy. The nominal detection precision for a scan rate of 1 sec for nitrous oxide was 0.08 ppb, for the CO<sub>2</sub> measured with the Licor 820 it was 1 ppm.

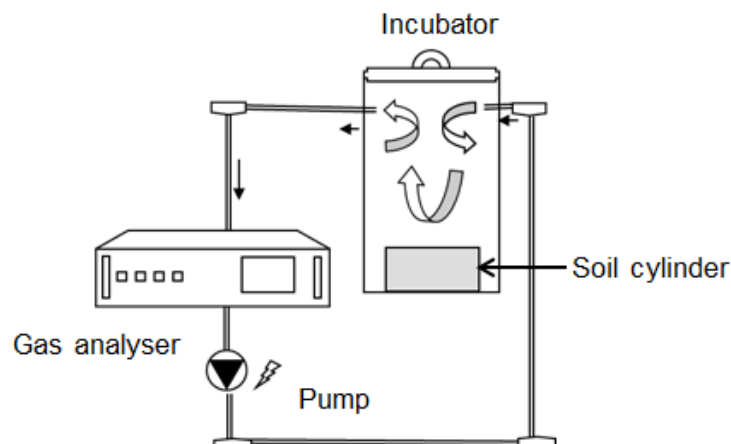


Fig 1: Experimental N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> measurement device

Table 2: Application rates of organic carbon (Corg), total (TN), organic (Norg) and mineral (Nmin) nitrogen

|       | Corg application rate<br>(kgC ha <sup>-1</sup> ) | TN application rate<br>(kgN ha <sup>-1</sup> ) | Norg application rate<br>(kgN ha <sup>-1</sup> ) | Nmin application rate<br>(kgN ha <sup>-1</sup> ) |
|-------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| UAN   | 36                                               | 170                                            | 0                                                | 170                                              |
| CM-R  | 3326                                             | 434                                            | 170                                              | 264                                              |
| CM-S  | 3947                                             | 266                                            | 170                                              | 95                                               |
| CM-L  | 996                                              | 166                                            | 71                                               | 96                                               |
| CS-R  | 934                                              | 190                                            | 57                                               | 133                                              |
| CS-S  | 5971                                             | 322                                            | 170                                              | 152                                              |
| CS-L  | 685                                              | 191                                            | 54                                               | 137                                              |
| BW-S  | 3492                                             | 189                                            | 146                                              | 44                                               |
| BW-CS | 2693                                             | 212                                            | 170                                              | 42                                               |
| PS-R  | 641                                              | 173                                            | 50                                               | 123                                              |
| PS-S  | 2451                                             | 302                                            | 170                                              | 132                                              |
| PS-L  | 276                                              | 176                                            | 25                                               | 150                                              |
| PS-RO | 70                                               | 165                                            | 0                                                | 165                                              |
| PS-D  | 2028                                             | 121                                            | 121                                              | 0                                                |

### 2.3. Environmental impact of the anaerobic digestates and global warming

Using the measured N<sub>2</sub>O fluxes, we determined for each digestate the emission factor after the 3 months of experimentation calculated as the fraction of applied N lost as N<sub>2</sub>O.

Generally, the environmental impact of any product applied to the soil, is evaluated over a whole year (mostly in field conditions). To estimate the potential N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluxes during a whole year, as well as the remaining carbon in the soil (residual carbon) which is calculated as the difference between the applied carbon and the evolved CO<sub>2</sub>, we fitted the experimental fluxes with two compartment models according to the equations (Eq. 2) and (Eq. 3), respectively:

$$N_2O(\%N) = a \cdot (1 - e^{-bT}) + c \cdot (1 - e^{-dT}) \quad \text{Eq. 2}$$

Where a and c are the fast and slow pools of potential emission (% applied N), b and d the constant rates of emission of the fast and the slow pools (day<sup>-1</sup>) and T is the incubation time (days).

$$CO_2(\%Corg) = a \cdot T + b \cdot (1 - e^{-cT}) \quad \text{Eq. 3}$$

Where b is the fast mineralisable pool of carbon (%Corg), c is the constant rate of emission of the fast mineralisable pool (day<sup>-1</sup>), a is the rate of mineralization of the slowly mineralisable carbon pool (%Corg day<sup>-1</sup>) and T is the incubation time (days).

Fitted parameters of Eq. 2 and Eq. 3 (a,b, c, d) were obtained by minimizing the mean square deviation between measurements and model using the Excel Solver.

To switch from the experimental conditions of 20°C to the field conditions with 10°C which is the average value of temperature in outdoor condition, we used a biological temperature exponential function with a  $Q_{10}=2.5$ ; In this condition one year in the field at 10°C corresponded to 146 days in experimental conditions at 20°C.

Using the fitted data, we determined the global warming potential for each anaerobic digestate that we calculated as the sum of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O (expressed as grams of CO<sub>2</sub> equivalents) per grams of added carbon to the soil. The global warming potential of N<sub>2</sub>O was considered equivalent to 310 that of the CO<sub>2</sub> [15].

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Chemical and biochemical characteristics of the digestates**

The main chemical characteristics of the digestates are summarized in Table 3. All the digestates had alkaline pH [10, 21]. The compost had also an alkaline pH of 8.4. The pH was lower in the dried digestate PS-D (6.6) probably because all NH<sub>4</sub> had volatilized.

The dry matter content was larger in the CM-R raw digestate (17.4%) compared to the 2 other raw digestates CS-R and PS-R. The phase separation increased dry matter content in the solid digestates. Composting and drying increased the dry matter content of the solid phase and reverse osmosis, the dry matter of the liquid phase.

Despite the degradation of a large part of carbon during the anaerobic digestion [3] the organic carbon content (C<sub>org</sub>) remained high: it was the lowest in the biowaste digestates BW compared to all the other digestates except PS-RO which was nearly depleted in organic carbon and mostly contained mineral nitrogen. For each digestate, C<sub>org</sub> did not differ much between raw, solid and liquid phases except for the pig slurry+food digestate (PS) where it was lower in the solid digestate than in the raw and liquid digestates. Composting tended to slightly decrease the organic carbon content of the biowaste digestate due to partial degradation during composting [33]. On the other hand, drying increased the carbon content which was 380 g kg DM<sup>-1</sup> for PS-S and 416 g kg DM<sup>-1</sup> for PS-D. The digestate issued from the reverse osmosis was nearly depleted of organic carbon.

The total N, organic N and mineral N, all decreased in the order: liquid > raw > solid. Again in biowastes digestates (BW), the N contents were lower than in the other digestates. In all raw digestates, mineral N represented 57% to 71% of total N, almost exclusively as ammonium resulting from the breakdown of urea and other organic constituents (mainly amino-acids and proteins) during the anaerobic digestion [29]. The high mineral N content of the liquid digestates showed that this N remained mainly in the liquid phase after phase separation. The drying of PS-S strongly decreased the total N content because all the ammonium disappeared



during drying probably because of volatilisation. Composting slightly increased the total N and mostly organic N.

The total C/N ratio varied between 0.4 and 25.7 among the digestates, with the lowest C/N ratio measured in PS-RO (mostly mineral N) and the largest values measured in the solid, composted and dried digestates (8.1 to 25.7). The largest C/N ratio was measured in the solid biowaste digestate (BW-S). Since most digestates presented large concentrations in mineral N, the C/N organic ratio were higher and reached 33 to 35 in some of the solid digestates

The biochemical characterisation showed that the liquid phases of digestates had very high SOL<sub>w</sub> content and very low CEL content, while the solids had higher CEL, HEM and LIC. The compost BW-CS and dried digestate PS-D had higher LIC and lower soluble fraction than the solid digestates BW-S and PS-S, respectively; on the other hand, composting decreased the CEL and HEM fractions. PS-L and PS-RO had mostly or only SOL<sub>w</sub> fraction which represented 96 to 100% of the total organic matter (table 3).

Table 3: Main chemical characteristics of the digestates

|       | pH  | DM<br>(%FM) | Corg<br>(g/kg) | TN<br>(g/kg) | Norg<br>(g/kg) | Nmin<br>(g/kg) | C/N  | C/Norg | SOL <sub>w</sub><br>(%OM) | SOL <sub>NDF</sub><br>(%OM) | CEL<br>(%OM) | HEM<br>(%OM) | LIC<br>(%OM) |
|-------|-----|-------------|----------------|--------------|----------------|----------------|------|--------|---------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| CM-R  | 8.0 | 17.4        | 315            | 41           | 16             | 25             | 7.7  | 29.6   | 25                        | 16                          | 24           | 18           | 17           |
| CM-S  | 9.5 | 25.4        | 328            | 22           | 14             | 8              | 14.9 | 23.2   | 19                        | 8                           | 34           | 20           | 18           |
| CM-L  | 8.0 | 12.2        | 347            | 58           | 25             | 33             | 6.0  | 14.1   | 40                        | 25                          | 6            | 14           | 15           |
| CS-R  | 7.7 | 5.5         | 397            | 81           | 24             | 57             | 4.9  | 16.5   | 28                        | 13                          | 24           | 16           | 18           |
| CS-S  | 9.4 | 23.0        | 451            | 24           | 13             | 12             | 18.6 | 35.1   | 12                        | 7                           | 37           | 20           | 24           |
| CS-L  | 7.8 | 3.8         | 416            | 116          | 33             | 83             | 3.6  | 12.7   | 45                        | 19                          | 9            | 11           | 16           |
| BW-S  | 8.6 | 43.7        | 322            | 13           | 10             | 3              | 25.7 | 33.3   | 12                        | 8                           | 35           | 11           | 34           |
| BW-CS | 8.4 | 47.5        | 221            | 17           | 14             | 3              | 12.7 | 15.8   | 9                         | 19                          | 25           | 6            | 41           |
| PS-R  | 8.2 | 5.0         | 548            | 148          | 43             | 105            | 3.7  | 12.9   | 21                        | 22                          | 22           | 18           | 18           |
| PS-S  | 9.0 | 23.9        | 380            | 47           | 26             | 21             | 8.1  | 14.4   | 13                        | 21                          | 25           | 20           | 22           |
| PS-L  | 8.4 | 1.6         | 565            | 360          | 52             | 308            | 1.6  | 10.8   | 96                        | 2                           | 0            | 1            | 0            |
| PS-RO | 7.9 | 12.0        | 69             | 162          | 0.3            | 161            | 0.4  | -      | 100                       | 0                           | 0            | 0            | 0            |
| PS-D  | 6.6 | 95.1        | 416            | 25           | 25             | 0              | 16.7 | 16.8   | 11                        | 13                          | 26           | 21           | 29           |

\*FM: fresh Matter; DM: dry matter; Corg: organic carbon; TN: total nitrogen; Norg: organic nitrogen; Nmin: mineral nitrogen; OM: organic matter

All results are expressed on the basis of dry matter, except the DM content which is expressed in percentage of fresh matter and the biochemical fractions expressed in percentage of organic matter.

### 3.2. Carbon dioxide emissions

During the first two weeks of the experimentation, a fast increase of the rate of CO<sub>2</sub> emission was observed in all treated soils compared to the control, which was due to the increase of the microbial activity related to the mineralization of easily degradable carbon in the applied digestats [7]. These rates decreased later (starting from 20 days of incubation) till they became much lower and constant (Fig 2).

UAN is usually considered as a mineral fertilizer and the organic carbon was totally mineralized as CO<sub>2</sub> during the first 2-3 days of incubation, after hydrolysis of the urea contained in the fertilizer. Similarly, the organic C mineralization of PS-RO reached 100% after 60 days of incubation (result not shown on Fig 2).

During anaerobic digestion, the easily-degradable organic matter is degraded [3] which makes this organic matter more stable in the digestates [10]. However, based on our results, we showed that labile organic fraction remained in all digestates. Depending on the origin of the anaerobic digestates, variability of carbon biodegradability was observed [12].

The raw digestates mineralized between 35.3 % and 43.6 % of applied carbon at the end of the incubation, intermediate rates between the solids that had the highest rates and the liquids with the lowest rates of carbon mineralization. Solid digestates mineralized between 27.6 % and 58.1 % of applied carbon while the liquid digestates mineralized between 18.4 % and 42.4 % of applied carbon.

In all cases, carbon mineralization was faster for the liquid digestates during the first days of incubation, then strongly decreased. For the solid digestates, C mineralization was slower at the beginning but it was maintained and exceeded the mineralization of the liquid digestates after 30 to 80 days. The mineralization of the raw digestates was intermediate. This showed that phase separation produced two digestates which are different from the initial raw digestate and which contributed differently to carbon mineralization, except for CM raw, liquid and solid digestates for which similar kinetics of C mineralization were observed.

The C mineralization only reached 16.4 % of the applied carbon for the compost BW-CS while it reached 27.6% in the solid digestate BW-S, showing that composting makes the anaerobic digestate more resistant to the microbial biodegradation [10] due to the partial humification during composting [10].

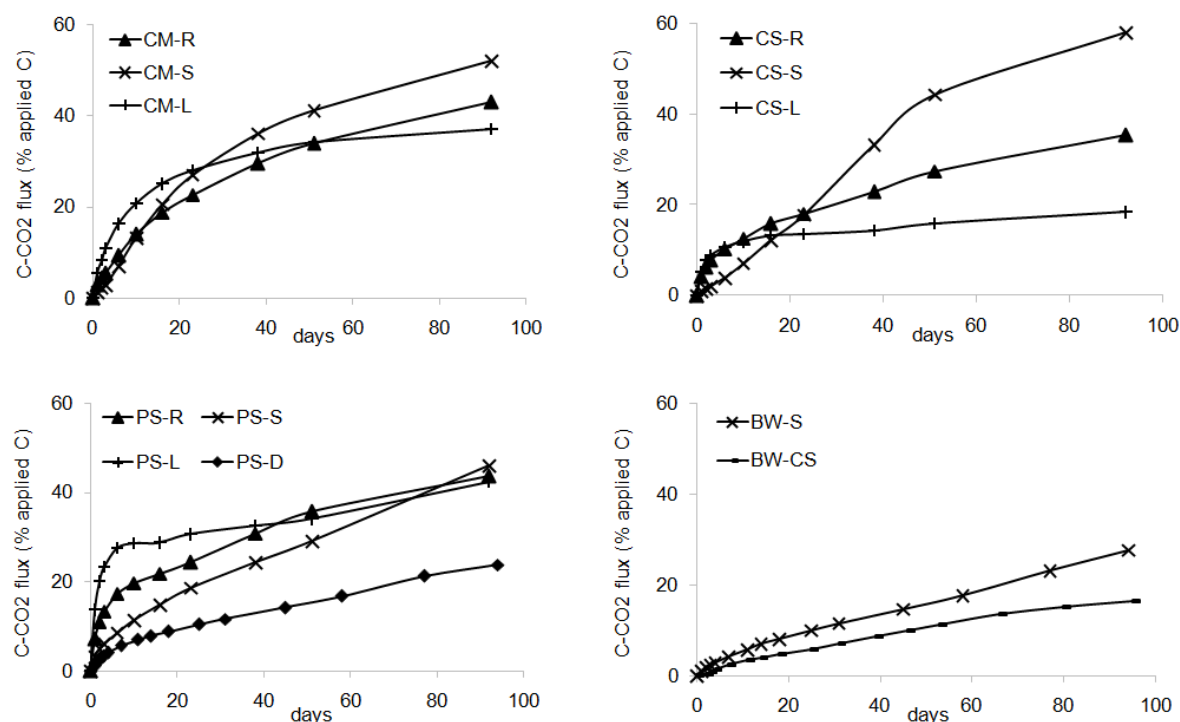


Fig 2: Carbon dioxide emission from the anaerobic digestates

The parameters issued from the fitting of the mineralization kinetics using Eq. 2 are presented in table 4. The fitted results for the solid, composted or dried digestates showed either one organic matter pool that mineralized with an exponential kinetics with slow rate of mineralization (CS-S) or one dominant pool that mineralized linearly during the incubation (PS-S, PS-D, BW-S, BW-CS). In the liquid and raw digestates, the 2 pools were more clearly separated with 11% to 27% of easily mineralizable C and low mineralization rates for the second more recalcitrant pool (0.1% to 0.3% C day<sup>-1</sup>).

The fitting parameters were used to determine the carbon mineralization one year after applying the anaerobic digestates which was used to determine the stock of carbon remaining in soil one year after application (table 4). Larger proportion of carbon remained for the liquid digestates compared to solid and raw digestate. Composting and drying also increased the proportion of remaining C. The digestate issued from reverse osmosis was not of any interest concerning soil organic carbon stocks.

Table 4: Fitting parameters of CO<sub>2</sub> mineralization models and residual carbon

|       | a (%C day <sup>-1</sup> ) | b (%C) | c (day <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | 1 year Residual carbon (%Corg) |
|-------|---------------------------|--------|------------------------|----------------|--------------------------------|
| UAN   | -                         | -      | -                      | -              | 0                              |
| CM-R  | 0.23                      | 21.8   | 0.07                   | 0.99           | 44                             |
| CM-S  | 0.05                      | 50.8   | 0.03                   | 0.99           | 43                             |
| CM-L  | 0.13                      | 26.1   | 0.16                   | 0.99           | 55                             |
| CS-R  | 0.27                      | 11.9   | 0.27                   | 0.99           | 49                             |
| CS-S  | 0                         | 99.3   | 0.01                   | 0.99           | 24                             |
| CS-L  | 0.08                      | 11.5   | 0.51                   | 0.99           | 77                             |
| BW-S  | 0.25                      | 3.5    | 0.21                   | 0.99           | 59                             |
| BW-CS | 0.13                      | 5.2    | 0.04                   | 0.99           | 77                             |
| PS-R  | 0.3                       | 17.8   | 0.42                   | 0.99           | 38                             |
| PS-S  | 0.41                      | 8.4    | 0.29                   | 0.99           | 32                             |
| PS-L  | 0.17                      | 26.5   | 0.69                   | 0.99           | 49                             |
| PS-RO | 1.08                      | 36.3   | 0.84                   | 0.97           | 0                              |
| PS-D  | 0.2                       | 5.4    | 0.23                   | 0.99           | 66                             |

The initial C mineralization intensity (C mineralization after 7 days of incubation) was positively correlated with the total C content (table 5) and more specifically with the proportion of C present in the water soluble fraction which is a labile fraction [25]. On the other hand, the C mineralization intensity was negatively correlated with the proportion of C present in the lignin and cellulose like fractions that were more recalcitrant. This confirms that CO<sub>2</sub> release is promoted by the more available compounds and inhibited by the recalcitrant compounds. The mineralization intensity calculated over one year was not related to any of the digestate characteristics.

Table 5: Correlation matrix of CO<sub>2</sub> mineralization with major digestates characteristics

|                               | 7d mineralized<br>C (%C) | 1 year mineralized<br>C (%C) |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Corg (g kg DM <sup>-1</sup> ) | <b>0.70</b>              | 0.38                         |
| TN (g kg DM <sup>-1</sup> )   | <b>0.91</b>              | 0.03                         |
| Norg (g kg DM <sup>-1</sup> ) | <b>0.89</b>              | 0.01                         |
| Nmin (g kg DM <sup>-1</sup> ) | <b>0.90</b>              | 0.03                         |
| SOL W (%OM)                   | <b>0.88</b>              | -0.09                        |
| SOL NDF (%OM)                 | -0.07                    | -0.19                        |
| CEL (%OM)                     | <b>-0.82</b>             | 0.33                         |
| HEM (%OM)                     | -0.46                    | 0.50                         |
| LIC (%OM)                     | <b>-0.86</b>             | -0.33                        |

\*The coefficients in bold character are different from 0 at a significance level of 0.05

### 3.3. Nitrous oxide emissions

The cumulative N<sub>2</sub>O fluxes were expressed in percentages of applied N (Fig 3). For all the anaerobic digestats as well as the mineral control i.e. UAN (composed of three-quarters of ammonium, after hydrolysis of urea). Cumulated N<sub>2</sub>O emission fluxes were the highest during the first days of the experimentation. These high emissions must be due to the nitrification of NH<sub>4</sub> from the digestates [3, 10] as they initially have high NH<sub>4</sub> contents [3, 23] and also from UAN. Fig 3 shows high rates of N<sub>2</sub>O emissions in the first days of the incubation, mainly for the raw digestates; this was probably related to the available easily mineralisable organic carbon which stimulated denitrification after nitrification of the large amounts of NH<sub>4</sub> present in the digestates.

A peak of N<sub>2</sub>O emission was observed during the first days of incubation (Fig 3) that coincided with CO<sub>2</sub> emission peak (Fig 2). The same trend of emissions was also observed by Cayuela et al. [7] and Galvez et al. [12]. In fact, carbon mineralization leads to a decrease of O<sub>2</sub> content in the soil which stimulates the denitrification [24, 28] and consequently N<sub>2</sub>O emission. After this peak, the N<sub>2</sub>O emission decreased but persisted although much lower; this can probably be due to mineral nitrogen immobilisation which must occur when C/N decreased because of the carbon degradation.

In this study, we tried to gather all the optimal conditions for a maximum emission of N<sub>2</sub>O to evaluate the maximum potential N<sub>2</sub>O which can be emitted from the digestates. In field, these conditions are rarely met together.

After 3 months, N<sub>2</sub>O emissions from the digestates reached 0.12% to 2.10% of applied N; they were the lowest from CS-S and the highest from PS-D. These emissions reached only 0.16% of applied N for UAN. These emissions were the largest for the raw digestates which emitted between 0.71% and 1.98% of applied N at the end of the 3 months, with the highest proportion observed for CM-R (1.98% applied N) (Fig 3). This digestate had also high carbon mineralisation (Fig 2) among the raw digestates; this high carbon mineralisation probably explained the increase of denitrification due to heterotrophic microbial activity [26, 39] and N<sub>2</sub>O emission.

The results showed that the solid and the liquid digestates had lower N<sub>2</sub>O emissions than raw digestates (0.12% to 1.38% applied N) with generally higher emissions from the liquids compared to the solids (Fig 3). At the beginning of the experimentation, N<sub>2</sub>O emissions from the liquid digestates were high because of an immediate availability of carbon linked to the high level of soluble carbon as previously shown in table 3. The lowest N<sub>2</sub>O emissions were observed for CM-L (Fig 3) compared to the other liquids, which had high CO<sub>2</sub> release (Fig 2); it seems thus that N<sub>2</sub>O production was slowed when the fraction of soluble carbon was consumed.

However, the lowest total N<sub>2</sub>O emissions were observed when CO<sub>2</sub> release was high. In fact, the organic carbon is used by the denitrification microorganisms to produce N<sub>2</sub>O [23]; once the availability of biodegradable carbon decreased in the soil, the denitrification activity

slowed but persisted following the slow rates of organic carbon mineralisation which explained the linear rates of N<sub>2</sub>O fluxes.

During the first days of incubation BW-CS had higher N<sub>2</sub>O emission rate than BW-S (Fig 3). Starting from the seventh day of incubation this compost had constant N<sub>2</sub>O emission that reached 0.89% of applied N at the end of the experimentation which was lower than the emission from BW-S (1.38%). In fact, composting stabilizes the organic matter and reduces the amount of easily biodegradable organic carbon [33] ; thus BW-CS had lower C<sub>org</sub> content than BW-S (table 3). In addition, the low carbon application rate for BW-CS must be a limiting factor for denitrification microorganisms which need this organic carbon as energy source for the denitrification activity [26, 39]. The N<sub>2</sub>O emission must have been low till the end of the experimentation because of the very slow denitrification activity. Composting seems to be an advantageous technique for stabilizing the organic matter without increasing greenhouse gas emissions.

Applying reverse osmosis on PS-L resulted in an increase of N<sub>2</sub>O emission which reached 0.45% applied N for PS-RO at the end of the experimentation while it was only 0.27% applied N for PS-L. On the other hand, PS-RO had higher N<sub>2</sub>O emission than UAN despite the similar application rates of total and mineral nitrogen for both products (table 2). In fact, for UAN, as previously mentioned, N<sub>2</sub>O production was mainly promoted by nitrification in the start of the incubation; the small application rate of carbon from UAN cannot interfere for denitrification. Unlike PS-RO which, in addition of a first phase of nitrification in the start of incubation, had higher carbon application rate and higher carbon content which was rapidly degraded leading a pulse of available biodegradable organic carbon at the beginning of the incubation which was favourable to denitrification and N<sub>2</sub>O emission [24] and explained the higher N<sub>2</sub>O emission from PS-RO than UAN despite the same N application rates.

Similarly, drying the solid digestate PS-S increased N<sub>2</sub>O emissions to 2.10% of applied N for PS-D which is roughly four times larger than the emissions of the corresponding solid digestate PS-S which emitted only 0.45% of applied N. This result was in accordance with the findings of Rouch et al. [32] who demonstrated that applying a dried digestate to a soil with a high WFPS (which corresponds to our experimental conditions) increases the denitrification and thus contributes to N<sub>2</sub>O production. In fact, with PS-D no mineral nitrogen was initially applied (table 2); nevertheless organic matter mineralisation leading to CO<sub>2</sub> emission (Fig 2) and mineral N production seemed to be enough to promote the production of N<sub>2</sub>O by denitrification since the start of the experimentation.

Anaerobic digestion is expected to stabilize the organic matter and limit the greenhouse gas emissions as suggested by Petersen [26] who believes that the removal of degradable organic matter during anaerobic digestion potentially reduces the denitrification after digestates application to soil. In fact, the denitrification takes place when readily decomposable organic compounds are available [27, 28] in addition of the availability of N-NO<sub>3</sub>. As the anaerobic digestates must have less decomposable organic compounds than initial organic wastes, the denitrification from these products must be limited and N<sub>2</sub>O emissions reduced.

However, our results pointed out that the carbon content only cannot explain the N<sub>2</sub>O emissions that are more dependent on the quality of the organic matter (labile) than its quantity.

In our study, the denitrification was certainly mostly involved in the nitrous oxide emissions as we noticed the interaction of these emissions with CO<sub>2</sub> production; in addition, the soil and digestates mixtures were saturated to 65% with water which is a favourable condition for denitrification. Nevertheless, the results don't allow us to conclude on the relative contribution of nitrification and denitrification in N<sub>2</sub>O emission; but we noticed that for a digestate with no N-NH<sub>4</sub> content it was possible to measure high N<sub>2</sub>O emissions (case of PS-D). This shows the importance of the organic fraction in addition to the mineral fraction in nitrous oxide production.

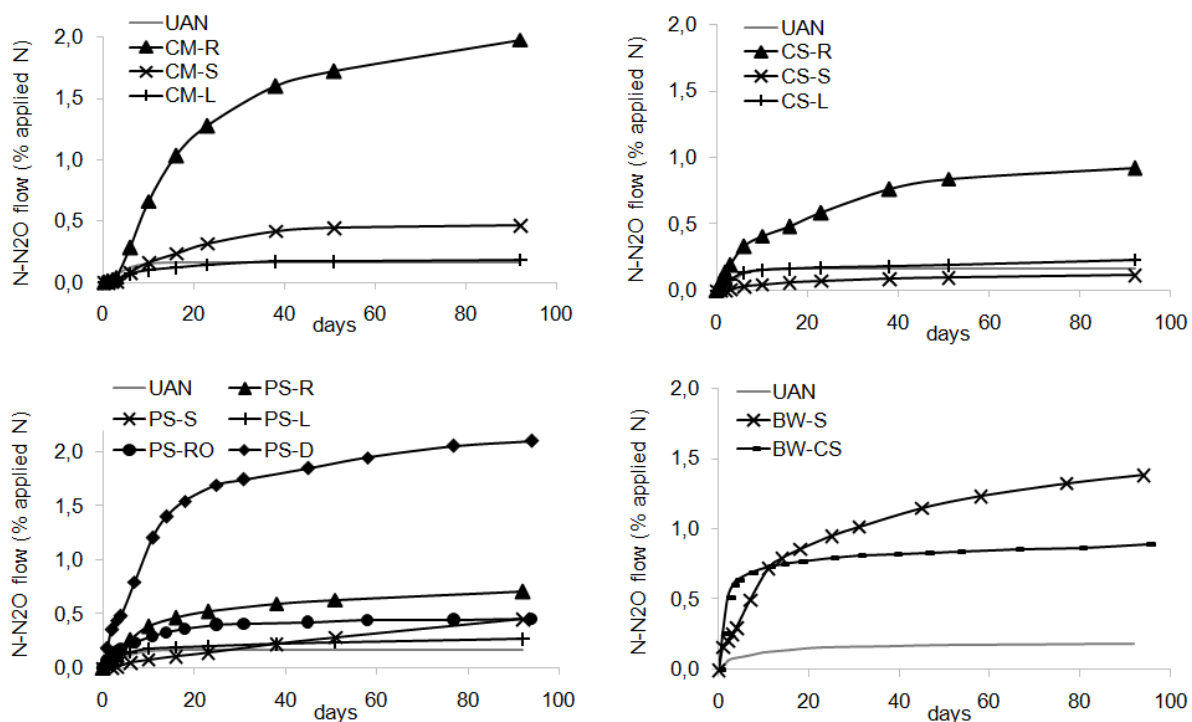


Fig 3 : Kinetics of nitrous oxide emission measured during incubation of soil- anaerobic digestates. The results are expressed in percentage of total N applied.

### 3.4. Emission factors of N<sub>2</sub>O

The N<sub>2</sub>O emission factors expressed in percentage of N are generally determined for 1 year. Eq. 3 was used to calculate these factors. The fitting parameters of the model as well as the emission factor calculated over one year are summarized in table 6. The emission factors calculated over one year were not very different from the emissions over 3 months (Fig 3).

This shows that N<sub>2</sub>O is emitted only in early stage after applying anaerobic digestats, when the conditions of carbon and nitrogen availability are met to produce N<sub>2</sub>O. On a long term, these conditions are not as favourable and thus N<sub>2</sub>O emissions are limited.

The emission factors were in most cases lower than 1%; except for CM-R, BW-S and PS-D which showed emission factors reaching 2% (table 6). Nevertheless, these emissions remained acceptable as per Wrage et al. [40] who indicated that between 0.07% and 2.70% of applied nitrogen from a fertilizer can be evolved as N<sub>2</sub>O. The emission factors of the anaerobic digestates were generally higher to UAN emission factor which was 0.16% N; this result is in agreement with the observations of Rochette et al. [31] who found that a mineral fertilizer has less N<sub>2</sub>O emissions than manures. According to IPCC [14], mineral fertilizers have emission factors between 0.3% and 3% N, larger proportions compared to the measured emission from UAN in this study; this factor is between 0.6% and 6% N for manures and farm effluents [14].

Our results remained in accordance with the findings of Cayuela et al. [7] who showed that anaerobic digestates of pig slurry and of cow manure had less than 1% of N<sub>2</sub>O emissions which were lower than the emissions from fresh pig slurry and fresh cow manure. Petersen [26] showed also lower N<sub>2</sub>O emission from digested slurry than untreated slurry. The emission factor for PS-R was similar to that measured by Cayuela et al. [7] from a pig slurry digestate (0.7% N). On the contrary, we noticed a much higher emission factor for CM-R in our study (2.04% N) compared to the emission measured by Cayuela et al. [7] from cow manure digestate (0.6% N); this must be due to the different composition of the digestate used in this study compared to the one used by Cayuela et al. [7].

Our results showed higher emission factors for raw digestates (CM-R, CS-R and PS-R), while the solids and especially the liquids had small emissions [35] which were close to the UAN emission factor. This shows that liquid and solid digestates are less harmful to the environment than raw digestates.

Composting resulted in small decrease of the emission factor which dropped from 1.53% N for BW-S to 0.9% N for BW-CS (table 6).

Finally PS-RO and PS-D showed higher emission factors than PS-L and PS-S respectively which are the digestates used to produce them respectively.

We conclude from these results that liquid digestates with their low N<sub>2</sub>O emission factors must be the most environment friendly products confirming the advantageous effect of phase separation in improving the quality of an anaerobic digestate.



Table 6: Fitting parameters of N<sub>2</sub>O emissions and 1 year emission factor

|       | a (%N) | b (day <sup>-1</sup> ) | c (%N) | d (day <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | 1 year N <sub>2</sub> O emission factor (%N) |
|-------|--------|------------------------|--------|------------------------|----------------|----------------------------------------------|
| UAN   | 0.01   | 0                      | 0.16   | 0.19                   | 0.99           | 0.16                                         |
| CM-R  | 0      | 0.01                   | 2.05   | 0.04                   | 0.99           | 2.04                                         |
| CM-S  | 0.05   | 0.04                   | 0.45   | 0.04                   | 0.99           | 0.50                                         |
| CM-L  | 0.18   | 0.07                   | 0.01   | 0.07                   | 0.99           | 0.18                                         |
| CS-R  | 0.78   | 0.03                   | 0.18   | 0.37                   | 0.99           | 0.96                                         |
| CS-S  | 0.08   | 0.07                   | 0.22   | 0.01                   | 0.99           | 0.13                                         |
| CS-L  | 0.15   | 0.24                   | 2.21   | 0                      | 0.99           | 0.27                                         |
| BW-S  | 0.76   | 0.12                   | 0.94   | 0.01                   | 0.99           | 1.53                                         |
| BW-CS | 0.22   | 0.02                   | 0.69   | 0.57                   | 0.99           | 0.90                                         |
| PS-R  | 100    | 0                      | 0.55   | 0.1                    | 0.99           | 0.80                                         |
| PS-S  | 1.16   | 0.01                   | 0.03   | 0.06                   | 0.99           | 0.62                                         |
| PS-L  | 25.48  | 0                      | 0.2    | 0.19                   | 0.99           | 0.31                                         |
| PS-RO | 0.36   | 0.08                   | 0.08   | 0.65                   | 0.99           | 0.45                                         |
| PS-D  | 0.04   | 15.35                  | 1.97   | 0.07                   | 0.99           | 2.10                                         |

No significant correlation was found between the N<sub>2</sub>O emission factors and the chemical and biochemical characteristics of the digestates (correlation results not shown).

### 3.5. Interest of phase separation in relation to greenhouse gas emissions

Based on the distribution of dry matter, carbon and total nitrogen in the liquid and solid digestates after phase separation of the raw digestats, the CO<sub>2</sub> (Fig 4 a) and N<sub>2</sub>O (Fig 4 b) emissions from the raw digestates was compared to the cumulative emission from liquid and solid digestates. It allowed evaluating the effect of phase separation on global warming potential of digestates. For C-CO<sub>2</sub>, equivalent emissions from the raw digestates and the sum of solid and liquid digestates were calculated, showing that phase separation has negligible effect on carbon mineralisation from digestates: applying a raw digestate would have the same carbon balance as if solid and liquid phase were applied separately to the soil.

On the contrary, the N<sub>2</sub>O emission was much higher from the raw digestates than cumulated emission from solid and liquid digestates (Fig 4b), showing thus the interest of phase separation in reducing the environmental impact of N<sub>2</sub>O emission from anaerobic digestates. The lower emissions from both solid and liquid digestates together compared to the emissions from raw digestates is due to the separation of mineral nitrogen that remained mostly in the liquid phase from organic carbon that was mostly in the solid phase, thus separating the two necessary actors of denitrification which consequently reduced N<sub>2</sub>O emissions. On the contrary in the raw digestates, the high carbon and mineral nitrogen contents gather favourable conditions to N<sub>2</sub>O emissions (Fig 4).

### 3.6. Environmental impact of nitrous oxide and global warming potential

Fig 5 shows the global warming potential for each digestate determined as the sum of grams of emitted CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O expressed as grams of CO<sub>2</sub> equivalent per 100 grams of added C (Fig 5a) or as grams of CO<sub>2</sub> equivalent per 100 grams of added N (Fig 5b) [7]. Both references are presented since some digestates are used as organic amendments and applied based on their organic carbon contents (BW-CS for example) while other are applied as fertilizers and applied based on their nitrogen content (PS-RO for example).

The global warming potential expressed as grams eq CO<sub>2</sub> / 100g C showed that raw and solid digestates led to higher global warming potential compared to liquid digestates, while in terms of grams eq CO<sub>2</sub> / 100g N, the solid digestates showed the highest global warming potential. On the other side, we noticed that composting and drying reduced the global warming potential of the digestates BW-S and PS-S. Reverse osmosis highly increased global warming potential when expressed as grams eq CO<sub>2</sub> / 100g C, this potential was highly reduced when expressed in as grams eq CO<sub>2</sub> / 100g N and was more relevant since this product is considered as a fertilizer potentially substituting mineral N. These results showed also that CO<sub>2</sub> contributed more to global warming potential than N<sub>2</sub>O.

The Fig 6 shows the relationship between potential carbon storage as calculated in Table 4 and total N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions expressed as grams of CO<sub>2</sub> equivalent per 100g of applied carbon. Carbon storage was negatively correlated ( $R^2 = 0.67$ ) with the total greenhouse gas emissions that reduced the potential interest of remaining carbon in the soil. Nevertheless for some digestates, the potential carbon storage was larger than GHG emissions. They included the composted and dried digestates (BW-CS, PS-D), two liquid digestates (CM-L, CS-L) and one solid digestate (BW-S). For these products, organic carbon storage remained larger than GHG emission. This confirmed the interest of phase separation to decrease the environmental impacts related to GHG emission from the digestates. However, this result does not consider the potential substitution of mineral fertilizer by digestates in the potential environmental impact of digestate application on soils.

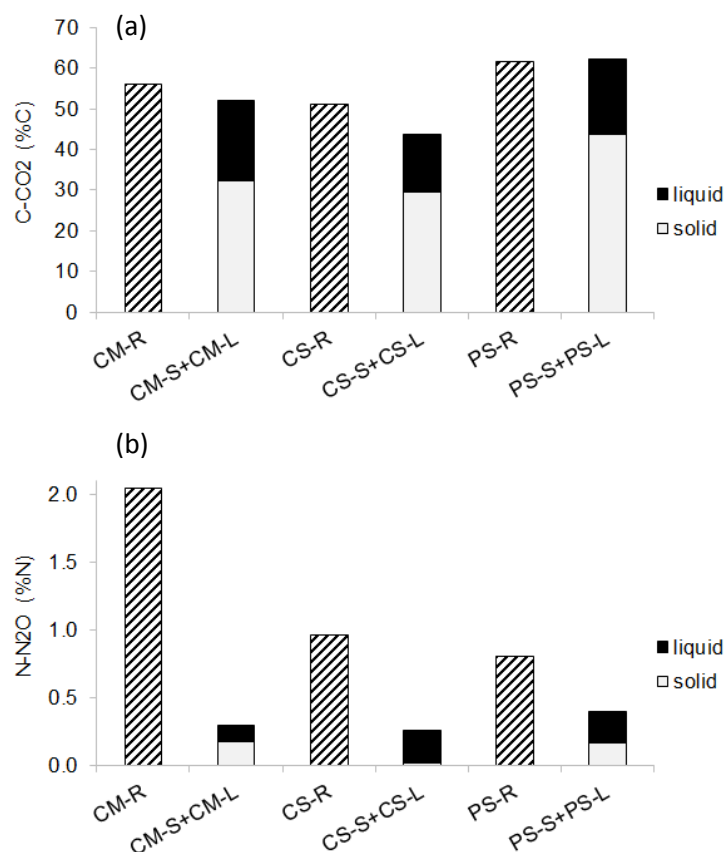


Fig 4: Mass balance of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O emission: comparison of emissions from raw digestates with cumulated emissions from solid and liquid digestates based on their distribution in the raw digestates. The results are expressed in percentage of total C or total N in the raw digestates

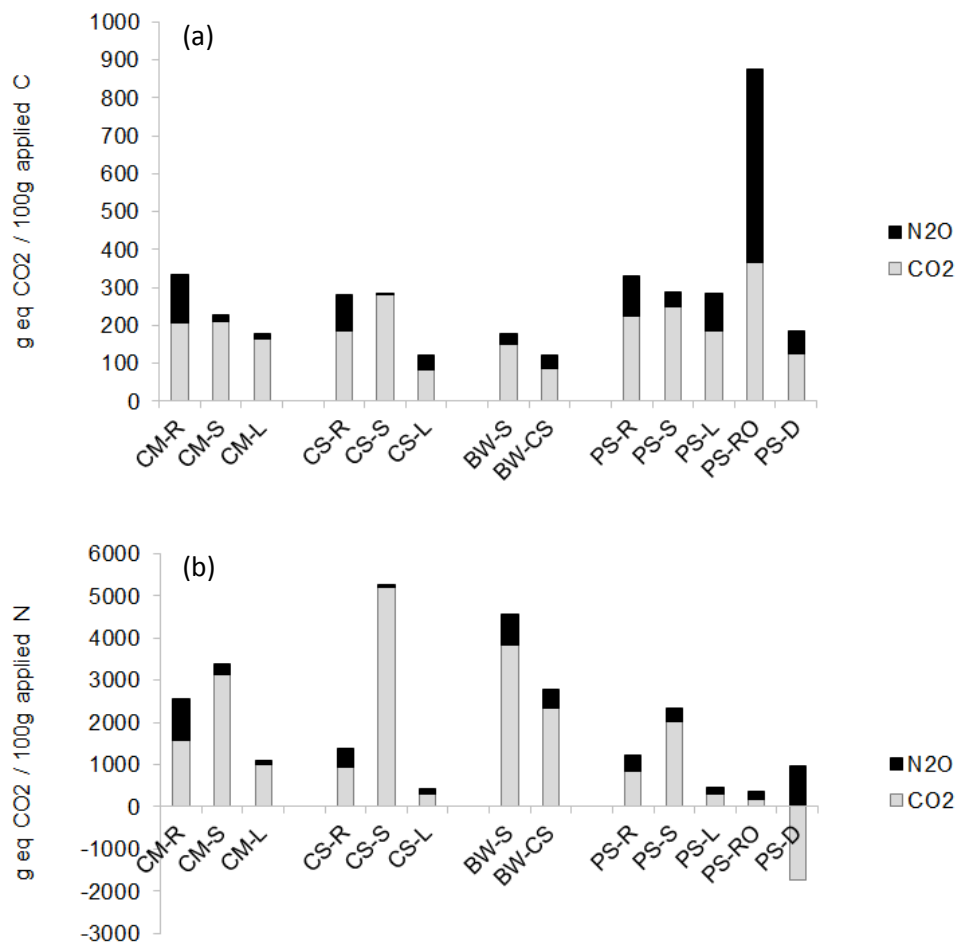


Fig 5 : Global warming potential of the anaerobic digestates

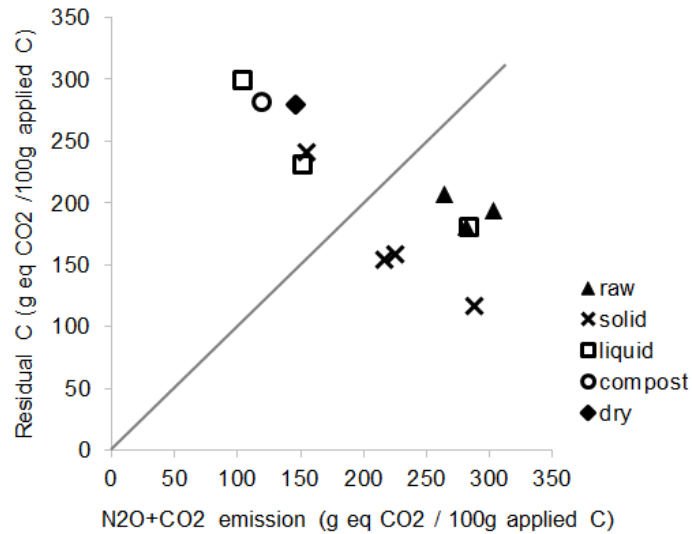


Fig 6: Relationship between N<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> emissions and potential carbon storage (all expressed as g equivalent CO<sub>2</sub> per 100 g of organic C)

#### 4. Conclusion

The objective of this study was to evaluate the intensity of GHG emissions after applying anaerobic digestates to the soil and to evaluate the effect of the origin and post treatments of the digestates on these emissions.

In spite of their high mineral nitrogen contents, anaerobic digestates have low nitrous oxide emission potential. It was related to the nitrification of the mineral nitrogen immediately after applying these products to the soil. A simultaneous peak of carbon dioxide release and nitrous oxide emission was followed by the decrease of both gas emissions, meaning that nitrous oxide emission was mainly produced by denitrification which depends on the availability of biodegradable carbon content in the soil.

Solid and liquid digestats, resulting from phase separation of raw digestats, had lower nitrous oxide emissions, mainly the liquid ones which have also the lowest CO<sub>2</sub> release. The low GHG emissions from both solid and liquid digestates compared to raw digestates confirmed the interest of phase separation in GHG reducing. Composting decreased the emission factor compared to solid digestate contrarily to dried digestate which had high N<sub>2</sub>O emission factor showing that composting could be a more efficient technique than drying for limiting the environmental impact of the solid anaerobic digestates. On the other hand, the emission factor from digestate after reverse osmosis remained low. Phase separation and further drying or composting of the digestates increased their interest for positive carbon balance related to digestate application on soils. However, the potential substitution of mineral fertilizer by digestate should also be considered in the environmental assessment of the application of digestates on soils.

## 5. Acknowledgments

This work was financially supported by the French national agency for research (ANR), within the project DIVA. The authors thank the ANR for the financial support and Jean-Noël Rampon for the technical help in laboratory experimentation.

## 6. References

1. Abbasi. M.K., Adams. W.A., 1998. Loss of nitrogen in compacted grassland soil by simultaneous nitrification and denitrification. *Plant Soil* 200, 265–277.
2. AFNOR, 2009. Norme XP U 44-162. Amendements organiques et supports de culture - Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique - Méthode de caractérisation de la matière organique par solubilisations successives. AFNOR Paris.
3. Albuquerque. J.A., De La Fuente. C., Ferrer-Costa. A., Carrasco. L., Cegarra. J., Abad. M., Bernal. M.P., 2012. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agro industrial residues. *Biomass and Bioenergy* 40, 181-189.
4. Arriaga. H., Salcedo. G., Calsamiglia. S., Merino. P., 2010. Effect of diet manipulation in dairy cow N balance and nitrogen oxides emissions from grasslands in northern Spain. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 135, 132-139.
5. Arthurson. V., 2009. Closing the global energy and nutrient cycle through application of biogas residues to agricultural land – potential benefits and drawbacks. *Energies* 2, 220-242.
6. Bateman. E.J., Baggs. E.M., 2005. Contributions of nitrification and denitrification to N<sub>2</sub>O emissions from soils at different water-filled pore space. *Biol.Fertil. Soils* 41, 379-388.
7. Cayuela. M.L., Oenema. O., Kuikman. P.J., Bakker. R.R., Van Groenigen. J.W., 2010. Bioenergy by-products as soil amendments. Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. *Global change biology* 2, 201-213.
8. Cayuela. M.L., Velthof. G., Mondini. C., Sinicco. T., Van Groenigen. J.W., 2010. Nitrous oxide emissions during initial decomposition of animal by-products applied as fertilizers to soils. *Geoderma* 157, 235-242.
9. Chantigny. M.H., Rochette. P., Angers. D.A., Bittman. S., Buckley. K., Massé. D., Bélanger. G., Eriksen-Hamel. N., Gasser. M.O., 2010. Soil nitrous emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. *J. Environ. Qual.* 39, 1545-1553.
10. De La Fuente. C., Albuquerque. J.A., Clemente. R., Bernal. M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol.Fertil.Soils* 49, 313-322.
11. Flessa. H., Ruser. R., Dörsch. P., Kamp. T., Jimenez. M.A., Munch. J.C., Beese. F., 2002. Integrated evaluation of greenhouse gas emissions (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) from two farming systems in southern Germany. *Agriculture, Ecosystem and Environment* 91, 175-189.
12. Galvez. A., Sinicco. T., Cayuela. M.L., Mingorance. M.D., Fornasier. F., Mondini. C., 2012. Short term effects of bioenergy by-products on soil C and N dynamics, nutrient availability and biochemical properties. *Agriculture, ecosystems and environment* 160, 3-14.

13. Grundmann. G.L., Rolston. D.E., 1987. A water function approximation to degree of anaerobiosis is associated with denitrification. *Soil science* 144, 437-441.
14. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2006. 2006 guidelines for national green house gas inventories. Institute for Global Environmental Strategies. Tokyo. Japan. vol 4 (chapter 11). p. 54.
15. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 2007. Working group 1: The physical science basis. Fourth assessment report: Climate change ([https://www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/en/ch2s2-10-2.html](https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch2s2-10-2.html)). Accessed 26 March 2015.
16. Kuenen. J.G., Robertson. L.A., 1994. Combined nitrification–denitrification processes. *Fems.Microbiol. Rev.* 15, 109-117.
17. Laville. P., Michelin. J., Houot. S., Gueudet. J.C., Rampon. J.N., Labat. C., Vaudour. E., 2013. Soil N<sub>2</sub>O emissions from recovered organic waste application in Versailles plain (France): A laboratory approach. *Waste biomass valorisation* 5, 515-527.
18. Ma. W.K., Schautz. A., Fishback. L.E., Bedard-Haughn. A., Farrell. R.E., Siciliano. S.D., 2007. Assessing the potential of ammonia oxidizing bacteria to produce nitrous oxide in soils of a high arctic lowland ecosystem on Devon Island. Canada. *Soil Biol Biochem.* 39, 2001-2013.
19. Masaka. J., Nyamangara. J., Wuta. M., 2012. Nitrous oxide emissions from wetland soil amended with inorganic and organic fertilizers. *Archives of Agronomy and Soil Science.* 60, 1363-1387.
20. Moletta. R., 2011. La méthanisation. Lavoisier. 552P.
21. Moller. J., Boldrin. A., Christensen. T.H., 2009. Anaerobic digestion and digestate use: Accounting of greenhouse gases and global warming contribution. *Waste Manag. Res.* 27, 813-824.
22. Möller. K., 2009. Effects of biogas digestion on soil organic matter and nitrogen inputs, flows and budgets in organic cropping systems. *Nutr.Cycl.Agroecosys.* 84, 179-202.
23. Möller. K., Stinner. W., 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia. nitrous oxides). *Eur. J. Agron.* 30, 1-16.
24. Parkin T. B., 1987. Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil Sci. Am. J.* 51, 1194-1199.
25. Peltre. C., Dignac. M.F., Derenne. S., Houot. S., 2010. Change of the chemical composition and biodegradability of the Van-Soest soluble fraction during composting : A study using a novel extraction method. *Waste management* 30, 2448-2460.
26. Petersen. S.O., 1999. Atmospheric pollutants and trace gases. Nitrous oxide emissions from manure and inorganic fertilizers applied to spring barley. *J. Environ. Qual* 28, 1610-1618.
27. Petersen. S.O., Nielsen. T.H., Frostregard. A., Olesen. T., 1996. Oxygen uptake. carbon metabolism and denitrification associated with manure hot-spots. *Soil Biol. Biochem.* 28, 341.

28. Pezzolla. D., Bol. R., Gigliotti. G., Sawamoto. T., Lopez. A.L., Cardenas. L., Chadwick. D., 2012. Greenhouse gas (GHG) emissions from soils amended with digestate derived from anaerobic treatment of food waste. *Rapid commun. Mass Spectrom* 26, 2422-2430.
29. Pognani. M., D'Imporzano. G., Scaglia. B., Adani. F., 2009. Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farmlevel: A full-scale plant study. *ProcessBiochem.*44, 817-821.
30. Quakernack. R., Pacholski. A., Techow. A., Herrmann. A., Taube. F., Kage. H., 2012. Ammonia volatilization and yield response of energy crops after fertilization with biogas residues in a coastal marsh of northern Germany. *Agriculture Ecosystems and Environment* 160, 66-74.
31. Rochette. P., Angers. D.A., Chantigny. M.H., Gagnon. B., Bertrand. N., 2008. N<sub>2</sub>O fluxes in soils of contrasting textures fertilized with liquid and solid dairy cattle manures. *Can. J. Soil Sci.* 88, 175-187.
32. Rouch. D.A., Fleming. V.A., Pai. S., Deighton. M., Blackbeard. J., Smith. S.R., 2011. Nitrogen release from air-dried biosolids for fertilizer value. *Soil Use and Management* 27, 294-304.
33. Salminen. E., Rintala. J., Härkönen. J., Kuitunen. M., Högmänder. H., Oikari. A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresource Technology* 78, 81-88.
34. Schouten. S., Van Groenigen. J.W., Oenema. O., Cayuela. M.L., 2012. Bioenergy from cattle manure. Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil. *Global change biology bioenergy* 4, 751-760.
35. Singla. A., Inubushi. K., 2014. Effect of biogas digested liquid on CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O flux in Padd Ecosystem. *Journal of integrative agriculture* 13, 635-640.
36. Smith. P., 2004. Carbon sequestration in crop lands: The potential in Europe and the global context. *Eur. J. Agron* 20, 229.
37. Tambone. F., Genevini. P., Imporzano. G., Adani. F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *BioresourTechnol* 100, 3140-3142.
38. Van-Soest. P.J., Wine. R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 50, 50-55.
39. Weir. K.L., Doran. J.W., Power. J.F., Walters. D.T., 1993. Denitrification and the nitrogen/nitrous oxide ratio as affected by soil water. Available carbon and nitrate. *Soil science society of America journal* 57, 66-72.
40. Wrage. N., Velthof. G.L., Laanbroek. H.J., Oenema. O., 2004. Nitrous oxide production in grassland soils: Assessing the contribution of nitrifier denitrification. *Soil BiolBiochem.* 36, 229-236.
41. Wrage. N., Velthof. G.L., Van Beusichem. M.L., Oenema. O., 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biol. Biochem.* 33, 1723-1732.
42. Yan. H., Xie. L., Guo. L., Fan. J., Diao. T., Lin. M., Zhang. H., Lin. E., 2014. Characteristics of nitrous oxide emissions and affecting factors from vegetable fields on the north China plain. *Journal of Environmental Management* 144, 316-321.



## Conclusion générale du chapitre 5 et introduction du chapitre 6

Seuls les impacts environnementaux via les émissions de gaz à effet de serre  $N_2O$  et  $CO_2$  après apport des digestats au sol ont été mesurés dans ce travail. Les impacts liés à la volatilisation de  $NH_3$  ont été pris en charge par l'équipe d'IRSTEA Rennes au sein du programme ANR DIVA. Si les pertes de  $NH_3$  par volatilisation diminuent la valeur agronomique des digestats, ce n'est pas le cas des pertes de  $N_2O$  qui représentent au maximum 2% du N total apporté par les digestats.

Les émissions de  $N_2O$  débutent immédiatement après l'apport des digestats et sont favorisées par la présence de C résiduel facilement dégradable dans les digestats et à l'augmentation rapide des nitrates après apport des digestats en lien avec la nitrification rapide de l'ammonium présent dans les digestats apportés.

La séparation de phase permet de diminuer fortement les émissions de  $N_2O$  : les pertes de  $N_2O$  représentent de 0.8 à 2% du N total dans les digestats bruts. Après séparation de phase, la somme des pertes après apport des digestats liquides et solides représentent moins de 0.5% du N total, à doses de N identiques apportées. Après séparation de phase, les pertes sont supérieures à partir des phases liquides par rapport aux phases solides. Cette diminution globale est due au fait que la séparation de phase sépare le digestat solide qui contient la proportion la plus importante du C facilement biodégradable du digestat liquide qui contient le N minéral. Le compostage diminue encore plus les émissions de  $N_2O$  en raison de la diminution des teneurs en N minéral. Enfin après séchage, les risques de pertes de  $N_2O$  restent importants (2% du N total).

Ainsi la séparation de phase dont on a vu qu'elle influençait les pouvoirs amendant et fertilisant des digestats démontre ici son intérêt majeur dans la limitation des impacts environnementaux en diminuant les émissions de  $N_2O$  principalement. Le compostage permet de diminuer les émissions gazeuses et l'augmentation du pouvoir amendant mais diminue la valeur fertilisante. L'osmose inverse concentre la valeur fertilisante et diminue les émissions de  $N_2O$  mais ne permet aucun stockage de C. Enfin le séchage permet de maintenir des valeurs amendantes intéressantes mais diminue la valeur fertilisante tout en augmentant les émissions de  $N_2O$ . On voit donc l'importance de prendre en compte, à la fois les intérêts agronomiques (pouvoir amendant et substitution potentielle de l'engrais azoté), les impacts environnementaux (émissions de  $N_2O$  et volatilisation de  $NH_3$ ) au moment de la valorisation agricole mais également tous les paramètres de process intervenant lors des traitements amont dans l'évaluation environnementale globale de la valorisation des digestats. Cette évaluation environnementale globale a fait l'objet d'un work package dans le programme ANR.

En résumé, le chapitre 5 a montré que malgré les risques d'émissions de  $N_2O$  suite à l'utilisation des digestats de méthanisation, ces derniers gardent un intérêt agronomique

important principalement lors de l'application de post-traitements qui diminuent les impacts environnementaux tout en améliorant la valeur agronomique des digestats.

Les résultats des chapitres précédents ont été tous obtenus dans des conditions expérimentales optimisant les mesures et ne représentant pas toujours suffisamment les conditions réelles de plein champ. Dans le chapitre suivant, la mise en place d'un essai au champ avait donc pour but de quantifier en vraie grandeur le pouvoir fertilisant des digestats et d'évaluer les risques de lixiviation de nitrates après apport, autre impact environnemental potentiel associé à la valorisation en agriculture des digestats de méthanisation.



---

## **PARTIE 3.**

### **ETUDE AU CHAMP DE LA VALEUR FERTILISANTE AZOTÉE À COURT TERME DES DIGESTATS DE MÉTHANISATION**

---



---

## **Chapitre 6.**

### **Disponibilité de l'azote des digestats de méthanisation à court terme au champ**

---



## **Short term nitrogen availability from anaerobic digestates in field conditions**

Amira ASKRI<sup>\*</sup>. Jean-Noel RAMPON<sup>\*</sup>. Sabine HOUOT<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>INRA-AgroParisTech.ECOSYS. 78850 Thiverval-Grignon. France

### **Abstract**

Actually the anaerobic digestion is getting in progress and the digestate, the by-product of this new technology, is getting more diversified due to the diversity of the inputs of the anaerobic digestion. Thanks to the high content of mineral nitrogen in the digestates, it is possible to use them on field as fertilizers, in the aim to reduce the use of mineral fertilizers.

In this study two anaerobic digestates were sampled then phase separation was performed on each one to evaluate the effect of this technique on the fertilizing and agronomic characteristics of the digestates; for the same purpose, on one solid digestate composting was done. The selected organic materials were applied to an agricultural soil on which maize was grown; the mineral nitrogen in the soil was then regularly evaluated and in the end of the crop cycle the yield components were studied. The aim was to evaluate the effect of these products on the yield and on the nitrogen uptake and efficiency.

The results showed a negligible effect of the different products on the yield but different nitrogen and nutrient uptake levels and different use efficiency of the anaerobic digestates. The digestates of agricultural origin, mainly those with higher mineral nitrogen content and lower dry matter content, were proven to be more closely to substitute mineral fertilizers. This study showed that anaerobic digestates are good substitute of the mineral fertilizers but a good management of the application (application rates and ammonia volatilization management) is necessary.

### **Keywords**

Anaerobic digestats, Yield, Nitrogen use efficiency, Nitrogen uptake



## 1. Introduction

Using organic wastes to produce energy through anaerobic digestion is a promising technology, less costly for higher performance compared to other technologies such as the aerobic digestion. It has the advantage of limiting the greenhouse gas emissions (Nkoa, 2014); in fact, during anaerobic digestion the organic matter is degraded thanks to anaerobic microorganisms to produce a biogas composed mainly of methane and carbon dioxide (Moletta, 2011).

The anaerobic digestion produces, in addition to the biogas, a stabilized residue called anaerobic digestate which is a nutrient rich product, mostly rich in mineral nitrogen (Pognani et al., 2009) mainly ammonia and can have interesting fertilizing value to substitute the mineral fertilizers (Schievano et al., 2009; Tambone et al., 2009) despite the fact that these products have a high probability to lose a large part of their mineral nitrogen by ammonia volatilization during application (Nkoa, 2014). Depending on the digestate, some post-treatments such as phase separation and composting (Salminen et al., 2001; Abdullahi et al., 2008) can be applied to stabilize more the product to sanitize it or to make it easier to handle. In this case, the chemical, physical and agronomic characteristics of the anaerobic digestates can change (Ariunbaatar et al., 2014).

The characteristics of the anaerobic digestates are still not enough known; what we actually know is the close dependence of the chemical characteristics of the anaerobic digestates with the characteristics of the wastes used in the anaerobic digestion (Fuchs et al., 2008).

The existing on-farm/on-field studies are mostly related to the effect of the use of these organic products on the physical characteristics of the soil (Montemurro et al., 2010a) and on the plants growth and health (Fuchs et al., 2008; Sorensen et al., 2011) ; nevertheless. there is actually an increasing number of studies dealing with the fertilizing value of the anaerobic digestates (Fuchs et al., 2008; Montemurro et al., 2010a; Montemurro et al., 2010b; Sorensen et al., 2011). There is still a great need of references in field conditions about the N availability from digestates and comparing different feedstocks and post-treatments (Moller and Muller, 2012).

The objective of this study was to evaluate in a field experiment the effect of the origin of anaerobic digestion input and the effect of different post-treatments on the short term N availability of anaerobic digestates and their effect on crop yield.

## 2. Material and methods

### 2.1. Field and soil

A field trial was carried out from April 2013 till February 2014 in the experimental farm of Grignon in the centre of France in a plot where no amendment or fertilizer has been applied during the previous year.

The experimental site had a temperate climate with a daily average temperature of 11.3°C, an annual average rainfall of 570mm and a wind speed of 10 Km.hour<sup>-1</sup> (average values measured during the last 20 years between 1995 and 2014). The rainfall and temperature during the year of experimentation (from April 2013 to April 2014) are shown in Fig 1.

The soil is a loamy soil (73.2% loam, 19.2% clay and 7.7% sand), a pH of 6.4, with 1.35% of organic carbon content, a total nitrogen content of 0.11% and a phosphorus content ( $P_2O_5$  Olsen) of 0.01%. It has a cation exchange capacity of  $10.82 \text{ cmol}^+/\text{kg}$ , largely saturated by Ca with  $9.41 \text{ cmol}^+/\text{kg}$ ,  $1.02 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  for Mg,  $0.07 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  for Na,  $0.2 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  for K,  $0.01 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  for Fe,  $0.09 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  for Mn and  $0.08 \text{ cmol}^+/\text{kg}$  for Al.

The field experiment included five blocks, four of them were cultivated with maize and one was kept bare without crop to follow the mineral nitrogen evolution. Each block was divided into 6 plots of  $6 \text{ m} \times 6 \text{ m}$  each, with 6 treatments randomly distributed: four with the different digestats, one mineral N control and one unfertilized control. The Fig 2 explains the experimental site layout.

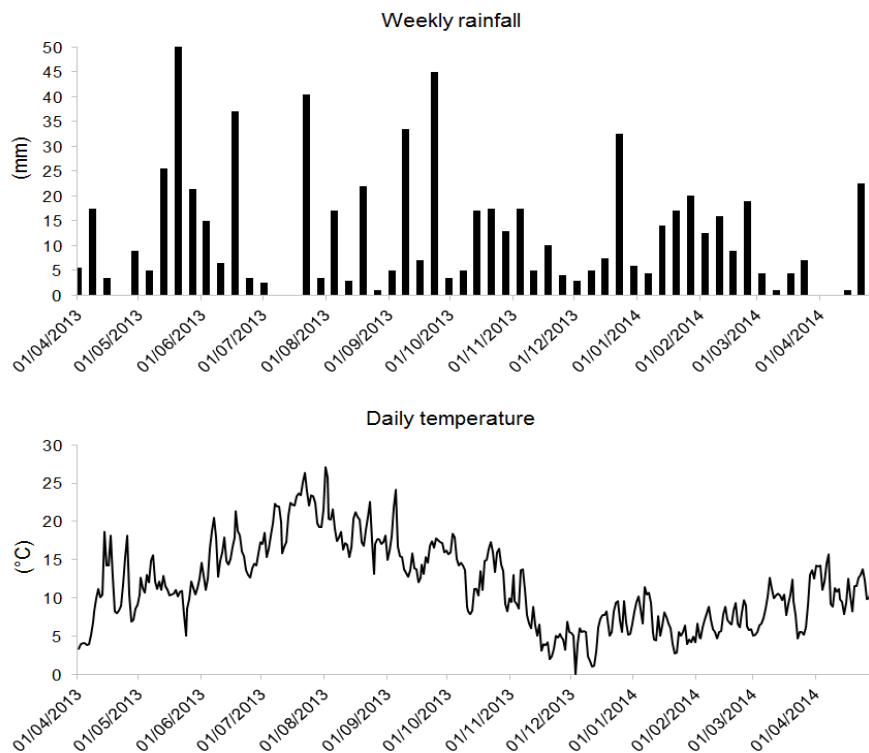


Fig 1: Climatic conditions measured during the experimental trial

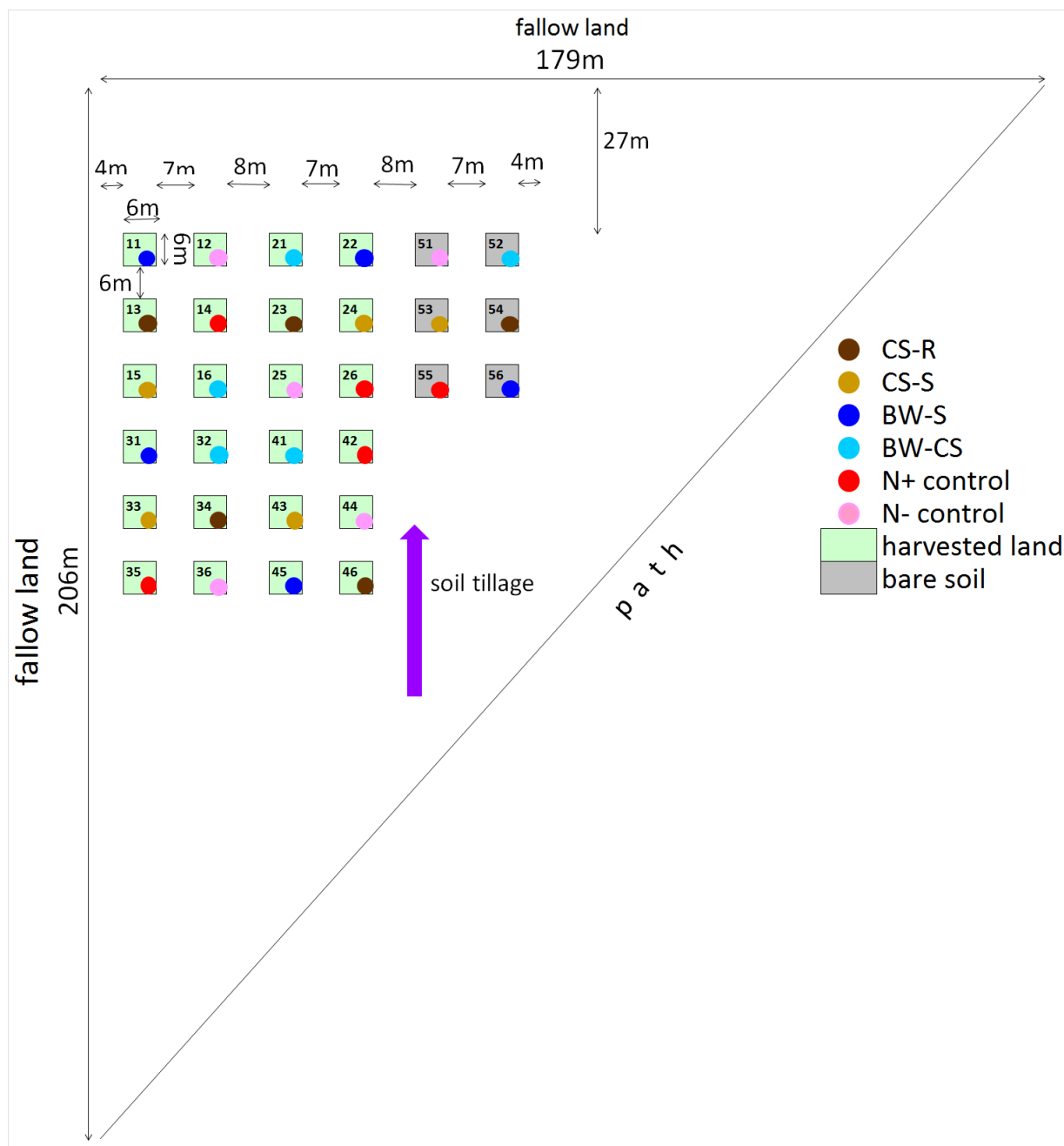


Fig 2 : Experimental land layout

## 2.2. Anaerobic digestates

Two anaerobic digestates of different origins were sampled directly from the digesters under their raw state:

- A cattle manure and slurry digestate (CS-R): mixture of 18% cattle manure, 42% cattle slurry, 17% pig slurry, 10% cereals and silage, 13% food processing industry wastes ; This digestate was produced with a wet process in a mesophilic digester (44°C) with a retention time of 30 days.
- A biowastes digestate (BW-R): mixture of 85% biowastes (papers, green wastes....), 9% food processing industry wastes, 6% fats; produced by thermophile wet digestion (55°C) with a retention time of 21 days.

A phase separation was performed on each site; it was a Screw press and sieve phase separation for the CS-R and for BW-R the phase separation was performed in 3 steps : pressing, sieving and centrifugation with addition of flocculants.

Consequently, from every raw digestate we got a solid digestate (CS-S, BW-S) and a liquid digestate (CS-L, BW-L). The solid digestate BW-S was then composted and the resulting product was called BW-CS.

In this study, we used only the cattle manure and slurry raw digestate (CS-R), the solid phase of the same digestate (CS-S), the solid biowastes digestate (BW-S) and the composted digestate (BW-CS). The choice of CS-R and CS-S aimed to identify the effect of phase separation on the nitrogen availability from digestate in the soil. On the other hand, BW-S and BW-CS were chosen to determine the effect of composting on the fertilizing value of the solid anaerobic digestate.

All the digestates were analysed to determine their dry matter content, their organic carbon content (dry combustion: conversion of the carbon into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the presence of oxygen, chromatographic separation, quantification by thermal conductivity), their total nitrogen content (dry combustion: heating the sample at 1000°C in the presence of oxygen. The products of combustion are reduced to molecular nitrogen (N<sub>2</sub>). The produced quantities of N<sub>2</sub> are quantified after chromatographic separation using a catharometer), their mineral nitrogen content (suspension and agitation of fresh sample in KCl solution. After decantation the amounts of N-NH<sub>4</sub> and N-NO<sub>3</sub> in the solution are measured using colorimetry analyzer).

The digestates were applied manually to the soil with the objective to correspond to the mandatory maximum application dose of 170 kg of nitrogen per hectare, based on previous analysis of these digestates. The applied anaerobic digestates were sampled during their application and analysed. The exact doses of applied N were then calculated (Table 1). On the mineral nitrogen plot, 120 kgN /ha of mineral fertilizer (Ammonitrate 33.5%) was applied.

Table 1 : Application doses of the anaerobic digestates

|                    | Dose<br>(Kg FM/ha) | Dose<br>(Kg DM/ha) | Organic N<br>(kg/ha) | Mineral N<br>(kg/ha) | Total N<br>(kg/ha) |
|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| CS-R               | 38333              | 2019               | 47                   | 197                  | 244                |
| CS-S               | 33333              | 6596               | 95                   | 65                   | 159                |
| BW-S               | 30000              | 12792              | 88                   | 42                   | 130                |
| BW-CS              | 26667              | 11114              | 163                  | 5                    | 168                |
| Mineral fertilizer | -                  | -                  | -                    | 120                  | 120                |

FM: fresh matter; DM: dry matter

### 2.3. Technical route and land management

The anaerobic digestates were sampled only few days before launching the experiment; they were manually applied to the land on April 23<sup>rd</sup> 2013 and mixed with the top soil (0-30cm) the same day to minimize the ammonia volatilization. Maize sowing was performed mechanically one day later and mineral fertilizer applied one week later on the plots intended for mineral fertilization. The maize variety was LG 30261 used for animal feed. It was manually harvested on September 13<sup>th</sup> 2013 to measure the yield on each plot and the samples were analysed for nitrogen and other nutrients content to evaluate the efficiency of anaerobic digestates use.

### 2.4. Soil sampling and nitrogen evolution

The soil was sampled 8 times during the trial using a hydraulic sampler. The sampling dates were:

April 10<sup>th</sup>.2013 (2 weeks before digestates application): Soil Nmin content measurement

May 17<sup>th</sup>.2013 (3 weeks later to digestates application)

June 10<sup>th</sup>.2013

July 01<sup>st</sup>.2013

July 23<sup>rd</sup>.2013

} Measurement of mineral  
nitrogen evolution in the  
soil

September 23<sup>rd</sup>.2013 (10 days later to plants harvesting): Nitrogen uptake measurement

November 12<sup>th</sup>.2013

February 01<sup>st</sup>.2014

} Measurement of nitrogen evolution in the soil after harvesting

The samplings before digestates application (April 2013) and after harvesting (September 2013, November 2013 and February 2014) were done on all the plots (with and without

plants); while the 4 samplings done in between (from May 2013 till July 2013) were done on the plots without plants only.

Four soil layers at increasing depths were considered in this study: 0-30cm, 30-60cm, 60-90cm and 90-120cm. The different layers were analysed separately to study the evolution of mineral nitrogen content in the soil for each layer since the beginning of the experimentation.

On the plots with no plants, five replicates were sampled every time; while on the plots with plants, on which sampling was performed only before applying the anaerobic digestates and after harvesting, three replicates only were sampled at each sampling date and were mixed to make a unique sample before measuring the water and nitrogen contents.

The soil water content was measured by weighting before and after drying the samples during 48 hours at 105°C. Inorganic nitrogen was extracted in a 1M potassium chloride solution (100ml of KCl per 50g of soil) during 60 minutes. After extraction, the liquid phase was recovered for mineral nitrogen analyses using a colorimetric method on a continuous flow analyzer (SKALAR, the Netherlands) to determine the N-NO<sub>3</sub> content with the Griess method and the N-NH<sub>4</sub> content with the Berthelot method. These N-NO<sub>3</sub> and N-NH<sub>4</sub> contents initially measured in mg.L<sup>-1</sup> of KCl solution were transformed in mg.kg<sup>-1</sup> soil. To calculate the nitrogen stock we multiplied the nitrogen content (in mg.kg<sup>-1</sup>) by the mass of soil in each layer determined based on the bulk density of soil which was 1.37 g/cm<sup>3</sup> in the 0-30cm layer, 1.48 g/cm<sup>3</sup> in the 30-60cm layer, 1.5 g/cm<sup>3</sup> in the 60-90cm layer and 1.47 g/cm<sup>3</sup> in the 90-120cm layer.

## 2.5. Harvesting and fertilizers effects on the plants

In September 2013, we sampled 5 lines of maize plants of 2.5m each from every plot to evaluate the effect of the used organic fertilizers on the yield, nutrients uptake and nitrogen use efficiency. We first counted the number of plants of each line then we weighted them. Then we sub-sampled 5 plants per line that we weighted then dried at 80°C during 48 hours then weighted again to determine the dry biomass yield.

The yield in each plot was calculated as the mean yield of the five maize lines.

The yield per hectare was calculated as follow:

$$\text{Yield (T DM. ha}^{-1}\text{)} = \frac{\text{fresh weight of plants (Kg)} \times \text{dry matter (\%)}}{2.5 \times 0.75 \times 1000}$$

The nitrogen uptake was calculated as follow :

$$\text{N uptake (Kg. ha}^{-1}\text{)} = \text{N content in plant sample (g. Kg}^{-1}\text{)} \times \text{yield (T. ha}^{-1}\text{)}$$

The efficiency of nutrient use (NUE) was calculated as follow:

$$\text{NUE} = \frac{\text{N uptake in fertilized plot (Kg. ha}^{-1}\text{)} - \text{N uptake in non fertilized plot (Kg. ha}^{-1}\text{)}}{\text{dose of applied N (Kg. ha}^{-1}\text{)}}$$

The fertilizer equivalent (NFE) was calculated as follow:

$$\text{NFE} = \frac{\text{NUE of organic fertilizer}}{\text{NUE of mineral fertilizer}}$$

## 2.6. Statistical analysis

Using the XLStat statistics software, we established variance analysis (ANOVA) to check the statistical significance of the differences of nitrogen evolution, yield, nitrogen content and uptake by plants among the different fertilizer treatments.

Using the same software, we also established linear regressions to evaluate the relations between the yield and the chemical characteristics of the digestates, the relation between the nitrogen uptake and the yield and the relation between the fertilizer equivalent coefficient and the nitrogen content of the digestates.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characteristics of the anaerobic digestates

The chemical characteristics of the digestates are presented in table 2.

The pH of all digestates was alkaline (Chantigny et al., 2008; Möller et al., 2008) it varied between 8.0 (BW-CS) and 9.1 (CS-R) (table 2). Unlike the findings of De La Fuente et al. (2013) who reported that a compost of digestate has a lower pH than 7, the compost BW-CS derived from BW-S was alkaline and had a pH of 8.0.

The dry matter content varied from 5.3% (CS-R) to 42.6% (BW-S). As expected, it was higher in the solid digestates than in the raw digestate. Nevertheless, the solid digestate from urban origin BW-S had a higher dry matter content than the solid digestate from agricultural origin CS-S. This was related to the poor efficiency of the phase separation in the case of the agricultural origin. The solid (BW-S) and composted (BW-C) digestates from urban origin had similar dry matter contents.

As expected, high mineral nitrogen contents were measured in the digestates due to the breakdown of urea and other organic constituents (mainly amino-acids and proteins). This nitrogen was mostly ammonia nitrogen ( $\text{NH}_4$ ) (Fuchs et al., 2008; Pognani et al., 2009). After phase separation, the largest proportion of mineral nitrogen was localized in the liquid digestate (Jørgensen and Jensen, 2009); this characteristic is specific to the anaerobic digestates compared to any other organic amendment (Möller and Stinner, 2009); in fact the raw digestate CS-R has a mineral nitrogen content of  $97.4 \text{ g.Kg}^{-1} \text{ DM}$  while the solid digestate CS-S has very low mineral nitrogen content equal to  $9.8 \text{ g.Kg}^{-1} \text{ DM}$ . We observed also that composting reduced the mineral nitrogen content from  $3.3 \text{ g.Kg}^{-1} \text{ DM}$  for BW-S to  $0.4 \text{ g.Kg}^{-1} \text{ DM}$  for BW-CS. This high mineral nitrogen content of the anaerobic digestates supposes that they have a high fertilizing value.

We noticed that the digestates of agricultural origin (CS-R and CS-S) have higher organic nitrogen content than the digestate of urban wastes (BW-S and BW-CS). In addition, the raw digestate CS-R had higher organic nitrogen content than the solid CS-S and we notice also that composting increased the organic nitrogen content.

The CS-S has a carbon content of  $432\text{g.Kg}^{-1}$  DM which is slightly higher to the carbon content of CS-R ( $380\text{g.Kg}^{-1}$  DM). The solid digestate BW-S and the compost BW-CS had also close organic carbon contents of  $192\text{g.Kg}^{-1}$  DM and  $223\text{g.Kg}^{-1}$  DM.

The C/N<sub>tot</sub> were 3.0 for CS-R, 14.9 for CS-S, 13.5 for BW-S and 13.5 for BW-CS. These C/N<sub>tot</sub> ratios were rather low because of the very high mineral nitrogen contents of the anaerobic digestates (Abdullahi et al., 2008; Montemurro et al., 2010a; Tambone et al., 2009). On the other hand, the C/N<sub>org</sub> ratios were high and ranged from 15.3 to 30. The solid digestates have higher C/N<sub>org</sub> ratios because of their higher organic carbon content and lower organic nitrogen content while the raw digestate and the composted digestate which had higher organic nitrogen content, they had lower C/N<sub>org</sub> values.

The different digestates were sampled at different dates during two years from July 2011 to July 2013 and were all analyzed. Those analyses showed that the chemical characteristics didn't change among the sampling dates (date shown in other papers). The mass balance determined for all the digestates showed the effect of phase separation on the distribution of the carbon and nitrogen: the dry matter and organic carbon remain in the solid digestate while the mineral nitrogen remains in the liquid digestate. The phase separation of the digestate CS was not totally efficient (data shown in other paper).

Table 2 : Main chemical characteristics of the used digestates and compost

|       | pH  | DM<br>(% FM) | Corg<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> DM) | TN<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> DM) | Norg<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> DM) | Nmin<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> DM) | C/N <sub>tot</sub> | C/N <sub>org</sub> |
|-------|-----|--------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| CS-R  | 9.1 | 5.3          | 380                              | 126.3                          | 23.4                             | 97.4                             | 3.0                | 16.2               |
| CS-S  | 8.7 | 19.8         | 432                              | 28.9                           | 14.4                             | 9.7                              | 14.9               | 30.0               |
| BW-S  | 8.9 | 42.6         | 192                              | 14.2                           | 6.9                              | 3.3                              | 13.4               | 27.8               |
| BW-CS | 8.0 | 41.7         | 223                              | 16.5                           | 14.6                             | 0.4                              | 13.5               | 15.3               |

FM : fresh matter ; DM : dry matter

### 3.2. Effect of the organic fertilization on the nitrogen evolution in the soil

At the beginning of the experimentation, in the total depth of 120cm, the soil had an average nitrogen content of  $72\pm 25\text{Kg.ha}^{-1}$  which slightly varied among the plots (determined as the mean value from all the plots).

The first nitrogen measurement after digestates application, which was done 3 weeks after the application of digestates and mineral fertilizer, showed in the bare soil plots an increase of mineral nitrogen content which reached  $115\pm 23\text{Kg.ha}^{-1}$  in the N-control plots,  $238\pm 82\text{Kg.ha}^{-1}$  in the N+control plots,  $167\pm 48\text{Kg.ha}^{-1}$  in CS-R plots  $132\pm 18\text{Kg.ha}^{-1}$  in CS-S plots,  $111\pm 32\text{Kg.ha}^{-1}$  in BW-S plots and  $88\pm 10\text{Kg.ha}^{-1}$  in BW-CS plots.



In the N-control, the increase probably corresponded to the organic N mineralization in the soil from the field experiment, thus equivalent to  $45\text{Kg.ha}^{-1}$ . In the other treatments, the expected stocks of mineral N in the soil could be estimated, equivalent to the sum of the initial mineral nitrogen of the soil, the mineral nitrogen applied from the digestats, in addition of the mineral nitrogen resulting from mineralization of organic nitrogen from the soil ( $45\text{Kg.ha}^{-1}$  calculated above) and the organic N fraction of the digestates (table 3). In the N+control treatment, the measured stock of mineral N was slightly lower than expected but within the same order of magnitude.

For the organic treatments, the measured increase did not correspond to the expected mineral nitrogen content; in fact, the measured nitrogen content in the different plots showed a lower content than what was expected (table 3 and Fig 3), especially in the CS-R and BW-S plots. The mineral nitrogen content in the latter plots was much lower than expected (table 3 and Fig 3) proving thus that nitrogen loss mostly due to ammonia volatilization or else to mineral nitrogen organisation probably occurred. This loss was between 34% and 100% of the mineral nitrogen (table 3).

We actually cannot confirm the reason of this loss; In fact, as the measurement of the mineral nitrogen in the soil was done 3 weeks after applying the anaerobic digestates, it was possible that immobilization happened in the meantime. Nevertheless, we cannot deny the possible ammonia volatilization despite the fact of incorporating the digestates to the soil few hours after applying them, as it was earlier shown that ammonia volatilization can reach a maximum rate 12 to 20 hours after fertilizer application (ADEME 2011a ; Ni et al., 2012) reaching thus 80% of the total volatilization whose intensity depends on climatic conditions such as air temperature and wind conditions (ADEME. 2011a). Ammonia volatilization seems thus to be the most likely phenomenon which can explain the decrease of the mineral nitrogen content in the soil after applying the anaerobic digestates.

The Fig 3 (and table 1. annex) show the evolution of the mineral nitrogen in the bare plots in the different soil layers. The total mineral nitrogen stocks increased in the bare soil during the period April to September 2013. Until September, mineral N stocks mainly increased in the upper 0-30cm and 30-60cm layers where the increase of nitrogen was progressive and depended on the applied fertilizer. On the other hand, in the deep soil layers 60-90cm and 90-120cm the mineral nitrogen increased more slowly and was mainly constant without differences between the treatments. The nitrogen content of the surface soil reached its maximum in September 2013; it was the highest in the plots where mineral fertilizer and liquid digestate CS-R were applied which can be explained by the initial high content of mineral nitrogen of the CS-R digestate although some was initially lost by volatilization.

After that date and since the measurements of November 2013, a decrease of the nitrogen content of the 0-30cm and 30-60cm soil layers was observed while the nitrogen content of the 60-90cm and 90-120cm layers started to increase greatly, this increase of the nitrogen in the deep soil must be the result of leaching which is due to the rain. In fact, the rainfall registrations (Fig 1) showed that in the last week of September 2013 an important rain fall of 45mm was measured; in addition, in October 2013 and at the beginning of November other

rainfalls were registered. This leaching must explain thus the high decrease of the mineral nitrogen in the surface soil layers and its increase in the deeper layers (Fig 3).

The statistical analysis of the mineral nitrogen evolution in the soil showed that starting from the second sampling date (after digestates application), some significant differences are observed; in fact we noticed that the N+control was statistically different from all the other treatments till the 5<sup>th</sup> sampling date; nevertheless, it showed similarity with CS-R in the 2<sup>nd</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> samplings. For the last samplings, we noticed more differences between the plots mainly for the N-control and N+control which were different from each other at all the samplings and also different from the other treatments, nevertheless some similarities were sometimes noticed (table 4).

The anaerobic digestates and compost added to the soil provided nutrients to the microorganisms and microbial communities in the soil which is supposed to promote the organic nitrogen mineralization. Nevertheless, the results showed that there was no organic nitrogen mineralization but the tendency was rather to observe mineral nitrogen immobilization. In fact, all the anaerobic digestates have high mineral nitrogen content and less organic nitrogen content; in addition, their organic C/N ratios are high (table 2) which must promote the mineral nitrogen immobilization that we observed in this study. The Fig 4 shows this nitrogen evolution, determined taking into account the initial mineral nitrogen measured in the soil, the applied mineral nitrogen and the organic nitrogen mineralization from the bare soil. Only the compost BW-CS showed organic nitrogen mineralization; this compost has a higher organic nitrogen content compared to its mineral nitrogen content. It has also the lowest organic C/N ratio which explains the mineralisation of organic nitrogen from this compost after a short immobilization phase (Fig 4).

In the cultivated plots, the mineral nitrogen was also evaluated (Fig 5). In these plots the measurements were done only at the first sampling date before applying digestates and at the 6<sup>th</sup>, 7<sup>th</sup> and 8<sup>th</sup> sampling dates. Unlike the bare soils, in the cultivated soils we observed a decrease of mineral nitrogen content between the first sampling and the next sampling which were done, as previously mentioned, just after harvesting.

The decrease of the mineral nitrogen content is in fact due to the use of that nitrogen by the plants in addition of the organization of a part of that nitrogen as previously demonstrated (Fig 4).

On the other hand we notice a slight decrease of mineral nitrogen in the soil on which mineral fertilizer was applied this may be probably due to the high mineral nitrogen in these plots which remained high despite the use of a large part of it by the plants.

After harvesting, the mineral nitrogen increased in all the plots most probably because of a beginning of nitrogen mineralization from the soil after tillage which incorporated the residues of maize harvesting to the soil and thus activated the mineralization from the soil. Unlike the bare soils, in the cultivated soils we noticed that the increase of mineral nitrogen after harvesting was not higher in the deep soil layers. In fact, in the cultivated soils, after

harvesting there was not enough mineral nitrogen to observe a leaching effect, it is thus the reason for which the increase was observed mainly in the top soil.

The statistical analysis of the differences of the mineral nitrogen evolution (table 4) showed that the N+control was the mostly different treatment from all the other treatments while all the anaerobic digestates showed statistical similarities.

Table 3: Mineral N stocks and loss in the soil after digestates and mineral N application

|            | Measured N<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> ) | Expected N<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> ) | Apparent N Loss<br>(Kg.ha <sup>-1</sup> ) | Apparent N Loss<br>(% Nmin) | Apparent N Loss<br>(%Ntot) |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| N- control | 115±23                               | -                                    | 0                                         | 0                           | 0                          |
| N+ control | 238±82                               | 279                                  | 41                                        | 34                          | 34                         |
| CS-R       | 167±48                               | 316                                  | 149                                       | 76                          | 61                         |
| CS-S       | 132±18                               | 170                                  | 38                                        | 59                          | 24                         |
| BW-S       | 111±32                               | 227                                  | 116                                       | 100                         | 89                         |
| BW-CS      | 88±10                                | 105                                  | 17                                        | 100                         | 10                         |

Table 4: Multiple pairwise comparisonsof the mineral nitrogen evolution (confidence interval: 95%; p<0.01%)

|                 |            | 1st<br>sampling | 2nd<br>sampling | 3rd<br>sampling | 4th<br>sampling | 5th<br>sampling | 6th<br>sampling | 7th<br>sampling | 8th<br>sampling |
|-----------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Bare soil       | N- control | A               | B               | B               | B               | B               | AB              | B               | B               |
|                 | N+ control | A               | A               | A               | A               | A               | AB              | A               | A               |
|                 | CS-R       | A               | A               | A               | B               | A               | A               | A               | B               |
|                 | CS-S       | A               | B               | B               | B               | B               | B               | AB              | B               |
|                 | BW-S       | A               | B               | B               | B               | B               | B               | A               | AB              |
|                 | BW-CS      | A               | B               | B               | B               | B               | B               | AB              | B               |
| Cultivated soil | N-control  | A               |                 |                 |                 |                 | B               | B               | A               |
|                 | N+control  | A               |                 |                 |                 |                 | A               | A               | A               |
|                 | CS-R       | A               |                 |                 |                 |                 | AB              | AB              | A               |
|                 | CS-S       | A               |                 |                 |                 |                 | B               | AB              | A               |
|                 | BW-S       | A               |                 |                 |                 |                 | B               | AB              | A               |
|                 | BW-CS      | A               |                 |                 |                 |                 | B               | AB              | A               |

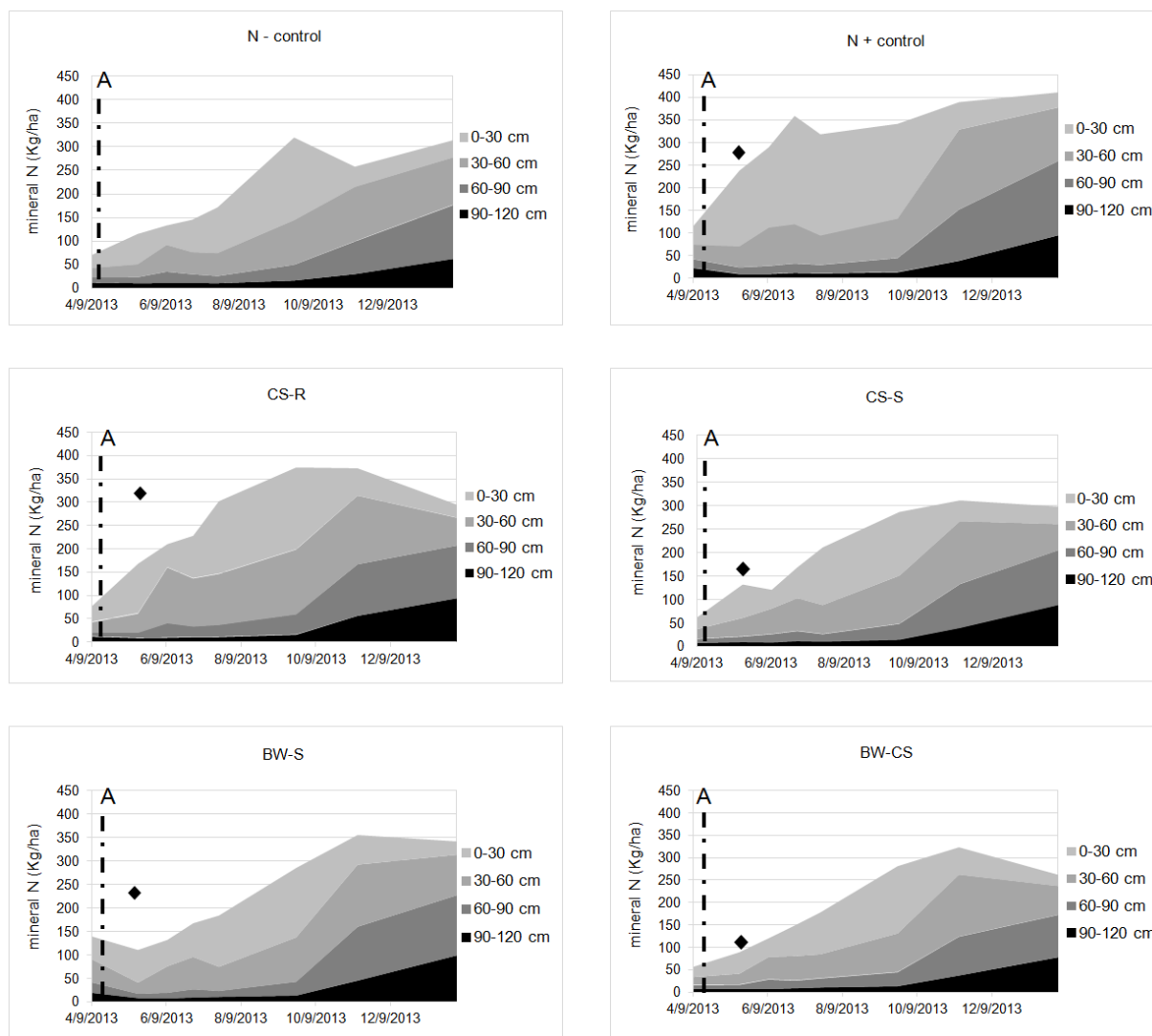


Fig 3 : Mineral nitrogen evolution in the bare soils during the experimentation (◆ : expected N content after digestates and mineral N application. A: digestate Application)

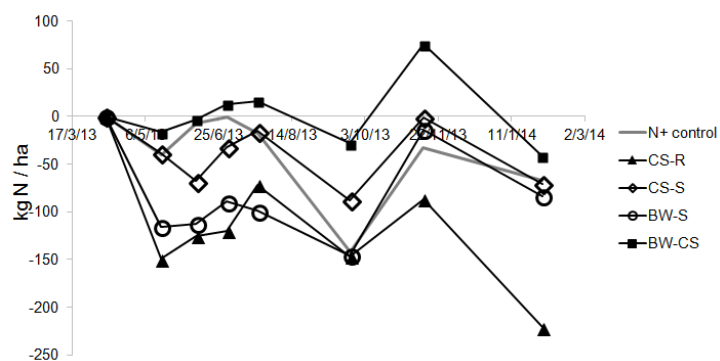


Fig 4: Nitrogen mineralisation from the different organic fertilizers

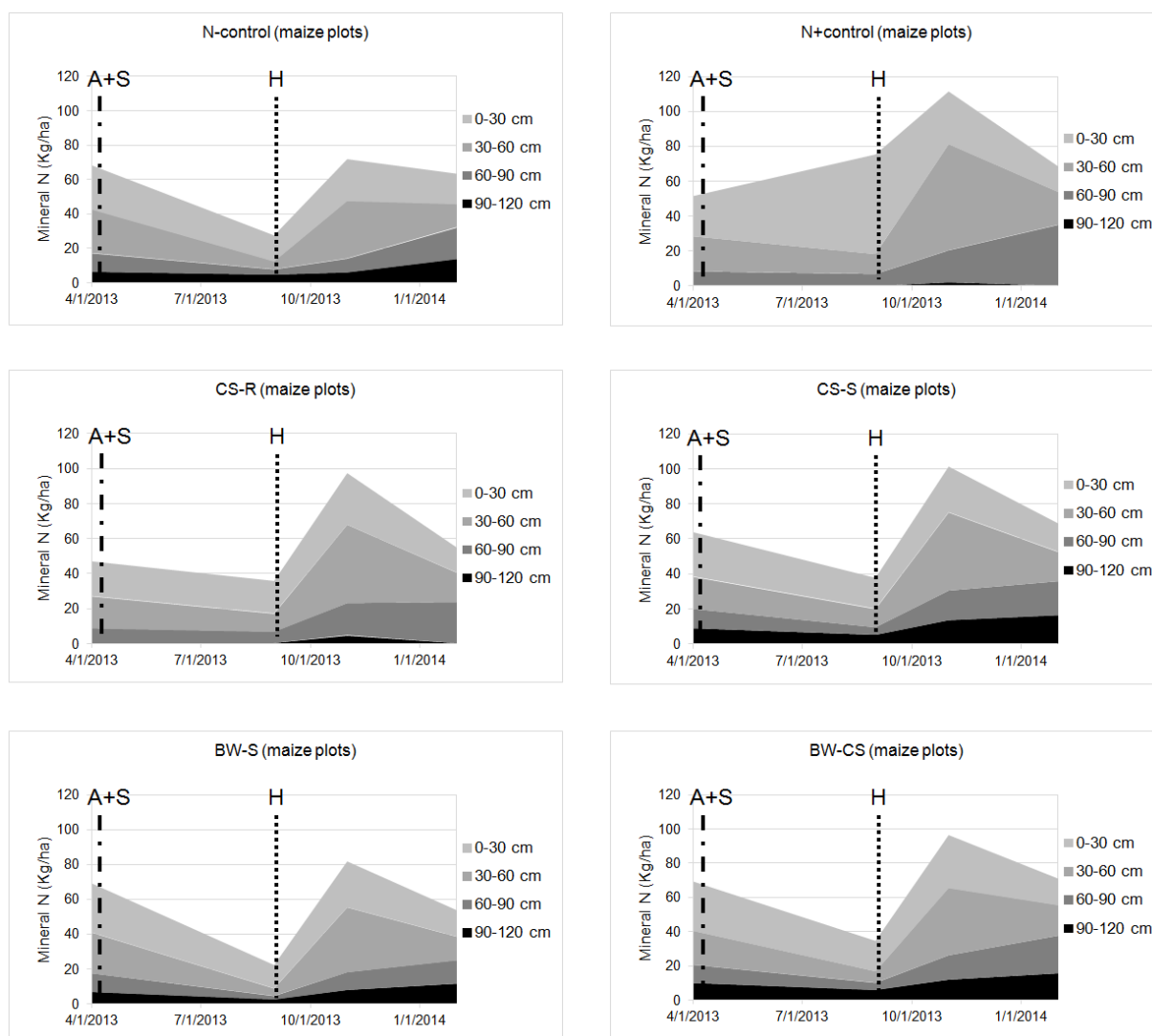


Fig 5: Mineral nitrogen evolution in the cultivated soils during the experimentation

(A+S: digestate Application and maize Sowing. H: Harvesting)

### 3.3. Effect of the anaerobic digestates on crop yield and nitrogen uptake

#### 3.3.1. Effect of the anaerobic digestates on crop yield

The maize yields are presented in Fig 6, they varied between  $16.2 \text{ T DM.ha}^{-1}$  in the control-N treatment and  $18.5 \text{ T DM.ha}^{-1}$  in the CS-R treatment. The ANOVA ( $p < 0.01\%$ ) showed that there was significant effects of the treatments on the yield but no significant differences between the anaerobic digestates and the mineral fertilizer (table 5).

The CS-R treatment tended to produce a higher yield. The N-control treatment was the only one which showed statistical difference compared to all the other treatments (table 5). This analysis showed that all digestates increased the crop yield similarly to the mineral N; thus it can be confirmed that the anaerobic digestates can substitute the mineral fertilizer (Montemurro et al., 2010a) since they give approximately the same yields.

In the control plots without mineral nitrogen application (N- control), the maize yield reached 16.2 T DM.ha<sup>-1</sup>, quite high for a plot with no fertilizer application. This high yield must be due to the high fertility of the soil and the background of fertilization, in fact one year before the trial was launched, this plot received mineral fertilization.

Since the yields in the plots treated with CS-R and CS-S were slightly higher to those in the plots BW-S and BW-CS, the digestates from an agricultural origin tended to be the most beneficial for plants growth than the ones coming from urban origin; in addition, the anaerobic digestates were more compatible with plants needs than compost. However, as observed by Montemurro et al. (2010b), the crop yield was influenced by the application rates of the organic materials and their composition. This observation was also confirmed in our study with a higher yield in the plots treated with CS-R which was applied with the highest nitrogen application rate (table 1).

In addition, a significant correlation between the yield and the total and mineral nitrogen application rates showed that there was a linear relation between the parameters with a determination coefficient  $R^2 = 0.74$  and  $0.69$  respectively at a significance level of 5%.

Table 5: Multiple pairwise comparisons of the yields from the different plots (confidence interval = 95%;  $p < 0.01\%$ )

|            | Statistical groups |   |
|------------|--------------------|---|
| CS-R       | A                  |   |
| CS-S       | A                  | B |
| BW-CS      | A                  | B |
| N+ control | A                  | B |
| BW-S       | A                  | B |
| N- control |                    | B |

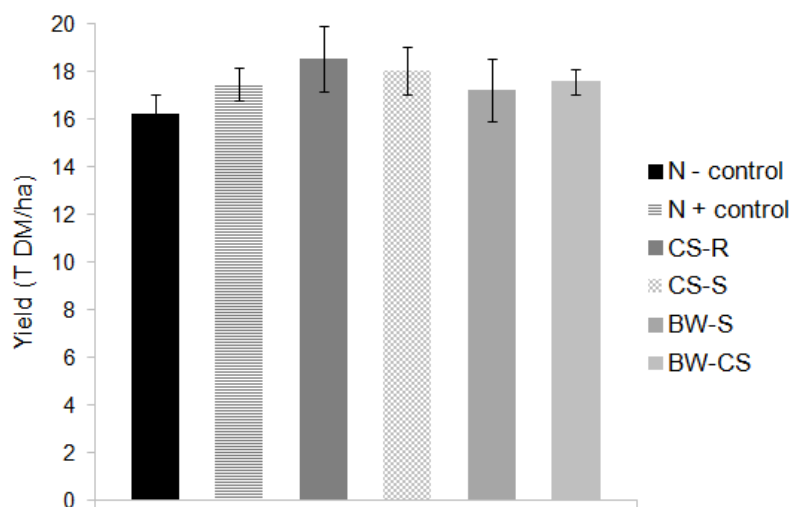


Fig 6: Crops Yield in the different treatments

### 3.3.2. Nitrogen content and uptake

The first objective of using the anaerobic digestates is bringing available nitrogen to the soil thanks to their high nitrogen content (Pognani et al., 2009; Galvez et al., 2012) mostly ammonia (Tambone et al., 2009) which gives them a high fertilizing value. For this reason, in this study we focused more on the nitrogen in the soil and the plants and the efficiency of the use of the anaerobic digestates as fertilizers.

The content of nitrogen in the plants and the N uptake were measured in the plants sampled in each plot (table 6). The N concentration in the maize was slightly different among the treatments. The plants issued from the treatment N+control and CS-R showed the highest nitrogen contents and nitrogen uptake. The lowest nitrogen content and uptake were measured in the N-control. The analysis of variance with  $p < 0.01\%$  (table 6) showed high similarity of nitrogen content in the plants sampled in the soils treated with solid digestates and those with no fertilisation (group AB). The plants from other treatment showed separately similarity to the ones mentioned above; nevertheless a high significant difference was observed between the N content of the plants from N+control and CS-R on one side (group B) and the plants from BW-CS treatment on the other side (group A).

The plants nitrogen content and nitrogen uptake (table 6) showed that CS-R, the liquid digestate allowed the nitrogen assimilation by the plants slightly better than the mineral fertilizer, this must be mostly due to its higher content of mineral nitrogen which gives it a higher fertilizing value (Möller et al., 2010) even if  $149 \text{ Kg.ha}^{-1}$  seemed to have been lost by volatilization immediately after application. The solid digestates CS-S and BW-S allowed less nitrogen assimilation by the plants than the liquid digestate but more than the compost; this result also confirmed that the raw digestates have higher fertilizing value than the solid digestates after phase separation since most mineral N remain in the liquid phase. The plants sampled in the plots treated with the compost BW-CS showed the lowest nitrogen uptake, this must be due to the low mineral nitrogen content of this compost (table 2) and the low availability of organic nitrogen. This shows that composts could mostly be used for carbon storage rather than increasing the nitrogen availability for the plants (Cherif et al., 2009).

The analysis of variance (table 6) showed a high similarity of nitrogen uptake for the solid digestates (group AB) in addition of lower similarity with the other treatments. The nitrogen uptake of the N-control plants and the BW-CS plants were statistically similar (group A) but

were different from the uptake in the plots N+control and CS-R which were meanwhile similar to each other (group B) (table 6).

Table 6: Nitrogen content in the plants, nitrogen uptake and ANOVA analyses (confidence interval of 95%)

|            | N content of plants<br>(g.kg <sup>-1</sup> ) | N uptake<br>(kg.ha <sup>-1</sup> ) | Statistical groups |         |
|------------|----------------------------------------------|------------------------------------|--------------------|---------|
|            |                                              |                                    | Ncontent           | Nuptake |
| N- control | 9.9±0.8                                      | 160±14                             | AB                 | A       |
| N+ control | 12.1±0.9                                     | 212±8                              | B                  | B       |
| CS-R       | 11.4±0.2                                     | 212±16                             | B                  | B       |
| CS-S       | 10.3±0.2                                     | 185±8                              | AB                 | AB      |
| BW-S       | 11.0±0.5                                     | 189±7                              | AB                 | AB      |
| BW-CS      | 9.4±0.3                                      | 165±7                              | A                  | A       |

In each treatment, the yield was linearly related to the total nitrogen uptake (Kaupa et al., 2014) (Fig 7). This linear relation was positive for all the treatments (the yield is proportional to the nitrogen uptake) except for the N+control where the yield was inversely proportional to the nitrogen uptake (Fig 7). The strong proportionality of the yield and nitrogen uptake seen for each treatment separately, was not found for all the treatments together ; in fact the linear correlation of the yield and nitrogen uptake determined for all the treatments showed a non significant correlation with  $R^2 = 0.2$ .

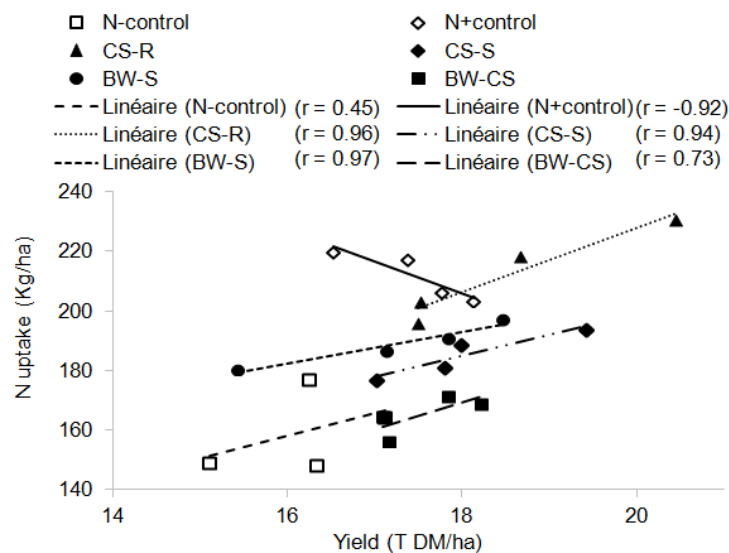


Fig 7: Relation between the yield and the nitrogen uptake from all the plots in all the treatments



### 3.4. Nitrogen balance

The nitrogen balance is an indicator about the efficiency of the fertilisation and gives indication on the potential contamination risks, either of the atmosphere by gas emission or of the ground water by nitrate leaching.

It is calculated as the difference between the inputs and the output of mineral nitrogen:

$$\text{N balance} = (\text{Nmin soil content} + \text{Nmin application} + \text{mineralized N}) - (\text{plant uptake} + \text{Nmin soil content after harvesting})$$

The N balance in the plots where digestates and mineral nitrogen were applied took into account the N balance in the plots N-control

The nitrogen balance calculated in the different treatments (Fig 8) showed a negative nitrogen balance for all the digestats, the compost, the N+control and the N-control. Only the plots where CS-R was applied showed a positive balance. In fact, the CS-R had the higher nitrogen application rate as mentioned earlier, which can explain the positive balance.

The negative values show that the nitrogen input was not sufficient to ensure the plants need of nitrogen; on the other hand, the positive nitrogen balance for CS-R shows that there is excess of fertilization and that the nitrogen remaining can be lost later, mainly by leaching.

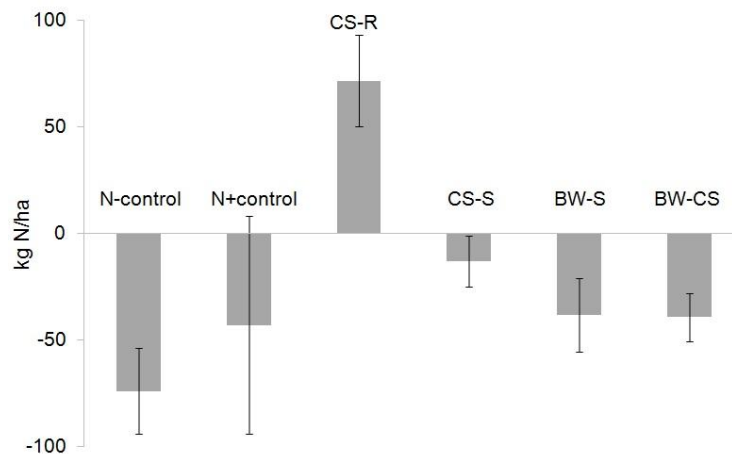


Fig 8: Nitrogen balance in the different plots

### 3.5. Nitrogen use efficiency from anaerobic digestates

The nitrogen use efficiency represents the fraction of nitrogen applied to the soil and found back in the plants. It depends on a number of factors, such as the total N content, the  $\text{NH}_4/\text{total N}$  ratio, the C/N ratio and stability of organic matter, the application date and application technique, as well as weather and site conditions (Sorensen and Rubaek. 2012).

NUE varied in our study between 0.03 and 0.43. The highest was measured in the plots treated with the mineral fertilizer (N+control) and the lowest in the plots treated with the compost BW-CS (Fig 9). NUE is in fact dependent on the nitrogen application rate, mainly the mineral nitrogen rate which was the lowest in the BW-CS treatment.

The low values of the NUE in our study, mostly for the anaerobic digestates were probably related to the loss of mineral nitrogen immediately after application, mostly due to the ammonia volatilization (Chantigny et al., 2007 ; Möller and Stinner. 2009).

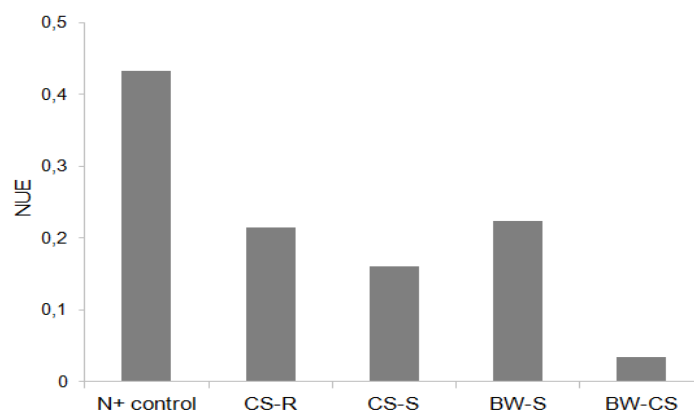


Fig 9: Nutrient use efficiency of the anaerobic digestates and the compost

### 3.6. Nitrogen fertilizer equivalent

The fertilizer equivalent (NFE) represents the ability of an organic fertilizer to replace a mineral fertilizer by comparing the efficiency of the nitrogen of the organic fertilizer to that of the mineral fertilizer. It varied in this study between 0.08 and 0.52 (Fig 10).

It was the highest in the plots fertilized with the anaerobic digestates and the lowest in the plots treated with the compost BW-CS. In fact, the composts were less mineral nitrogen rich than the digestates and provided less available nitrogen. Even so, the fertilizer equivalent coefficients in our study remain important and show a high fertilizing value of the anaerobic digestates; In fact. NFE between 0.15 and 1.09 depending on the composition of the digestate and on the plants to which it is applied have been previously calculated (ADEME. 2012). Thus, the anaerobic digestates used in this study, mainly CS-R and BW-S had a high fertilizing value and can be used to replace mineral fertilizers; nevertheless, as previously shown, the anaerobic digestates have high ammonia volatilization potential, it is thus important to well manage the application of the anaerobic digestates to reduce this volatilization.

The higher NFE of CS-R compared to CS-S and of BW-S compared to BW-CS showed that phase separation and composting respectively reduce the fertilizing value of the anaerobic digestates which is in agreement with the results of nitrogen efficiency and of yield and their relation with the content of mineral nitrogen.

The statistical analysis showed that whereas the non-significant relations found between the NFE and any of the forms of nitrogen (mineral / organic), the NFE tend to increase with the mineral nitrogen ( $r = 0.61$ ) and to decrease with the organic nitrogen ( $r = -0.92$ ), which means that the initial mineral nitrogen of the organic fertilizer is more involved in the fertilizing value of the organic material than the organic nitrogen which needs first to be mineralized to provide the mineral nitrogen.

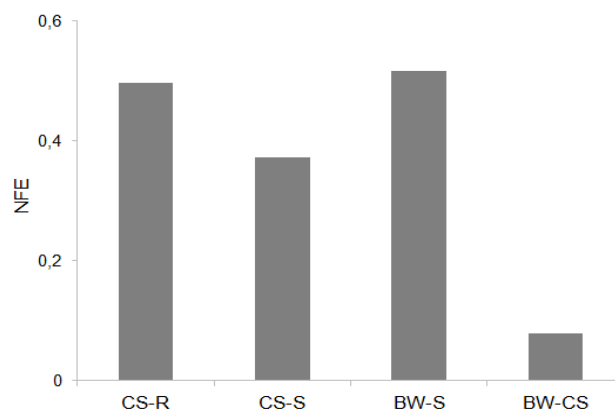


Fig 10: Fertilizer equivalent coefficient of the anaerobic digestates and the compost

#### 4. Conclusion

The objective of this study was to evaluate the effect of different anaerobic digestats, with and without post-treatments on crop yield and the ability of these products to substitute the mineral fertilizers.

The results showed that the origin of the digestate and the kind of post-treatment applied affected their agronomic characteristics. The evaluation of the nitrogen evolution in the soil confirmed the ammonia volatilization from anaerobic digestates even when the digestates are mixed into the soil after their application. The digestate of agricultural origin showed a higher efficiency towards the crop yield and the nitrogen use efficiency compared to the digestate of biowastes. Phase separation slightly reduced the fertilizing value of an anaerobic digestate while composting highly reduces it, this must be due to the loss of a large quantity of mineral nitrogen during these processes.

Overall, this study showed that the anaerobic digestates can provide mineral nitrogen to the plants in the objective of reducing the use of mineral fertilizers but with a high risk of ammonia volatilisation after application that has to be controlled by application practices with direct incorporation to the soil.

#### 5. References

Abdullahi Y.A., Akunna J.C., White N.A., Hallett P.D., Wheatley R., 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *Bioresource Technology* 99, 8631-8636.

- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2011a. Qualité agronomique et sanitaire des digestats, 250P.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2011b. Valeur agronomique du digestat de méthanisation. Compte rendu, 19P.
- ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 2012. Quel est le coefficient d'équivalence engrais azoté du digestat de méthanisation. 6P.
- Ariunbaatar J., Panico A., Esposito G., Pirozzi F., Lens P.N.L., 2014. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid Waste. *Applied energy* 123, 143-156.
- Burton C.H., 2007. The potential contribution of separation technologies to the management of livestock manure. *Livestock Science* 112, 208-216.
- Chantigny. M.H., Angers. D.A., Belanger. G., Rochette. P., 2007. Gaseous nitrogen emissions and forage nitrogen uptake on soils fertilized with raw and treated swine manure. *J. Environ.* 36, 1864-1872.
- Chantigny M.H., Angers D.A., Belanger G., Rochette P., Eriksen-Hamel N., Bittman S., Buckley K., Masse D., Gasser M.O., 2008. Yield and nutrient export of grain corn fertilized with raw and treated liquid swine manure. *Agron J* 100, 1303-1309.
- Cherif H., Ayari F., Ouzari H., Marzorati M., Brusetti L., Jedidi N., Hassen A., Daffonchio D., 2009. Effects of municipal solid waste compost, farmyard manure and chemical fertilizers on wheat growth, soil composition and soil bacterial characteristics under Tunisian arid climate. *Eur J Soil Biol* 45, 138-145.
- De La Fuente C., Alburquerque J.A., Clemente R., Bernal M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol. Fertil. Soils* 49, 313-322.
- Engeli H., Edelmann W., Fuchs J., Rottermann K., 1993. Survival of plant pathogens and weed seeds during anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 27, 69-76.
- Fuchs J.G., Berner A., Mayer J., Smidt E., Schleiss K., 2008. Influence of compost and digestates on plant growth and health : potentials and limits. International congress, CH-Solothurn.
- Galvez A., Sinicco T., Cayuela M.L., Mingorance M.D., Fornasier F., Mondini C., 2012. Short term effects of bioenergy by-products on soil C and N dynamics, nutrient availability and biochemical properties. *Agriculture Ecosystems and Environment* 160, 3-14.
- Kaupa P., Rajashekhar-Rao B.K., 2014. Nitrogen mineralization and efficiency from co-applied animal manures and mineral fertilizer in sweetpotato under humid tropical conditions. *Field crops research* 168, 48-56.
- Jørgensen K., Jensen L.S., 2009. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresources Technology* 100, 3088-3096.
- Moletta R., 2011. La méthanisation. Lavoisier. 552P.
- Möller K., Schulz R., Müller T., 2010. Substrate inputs, nutrient flows and nitrogen loss of two centralized biogas plants in southern Germany. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 87, 307-325.
- Möller K., Stinner W., 2009. Effects of different manure management systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). *European Journal of Agronomy* 30, 1-16.

- Möller K., Stinner W., Deuker A., Leithold G., 2008. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on nitrogen cycle and crop yield in mixed organic farming systems. *Nutr Cycl Agroecosyst* 82, 209-232.
- Montemurro F., Ferri D., Tittarelli F., Canali S., Vitti C., 2010a. Anaerobic digesate and on-farm compost application : effects on Lettuce (*Lactucasativa* L.) crop production and soil properties. *Compost Science and Utilization* 18, 184-193.
- Montemurro F., Vitti C., Diacono M., Canali S., Tittarelli F., Ferri D., 2010b. A three-years field anaerobic digestates application : Effects on fodder crops performance and soil properties. *Fresenius Environmental Bulletin* FEB 19, 2087-2093.
- Ni K., Pacholski A., Gericke D., Kage H., 2012. Analysis of ammonia losses after field application of biogas slurries by an empirical model. *Journal of plant nutrition and soil science* 175, 253-264.
- Nkoa R., 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomic sustainable development* 34, 473-492.
- Pognani M., D'Imporzano G., Scaglia B., Adani F., 2009. Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farm level: A full-scale plant study. *Process Biochem.* 44, 817-821.
- Salminen E., Rintala J., Härkönen J., Kuitunen M., Högmander H., Oikari A., 2001. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresources Technology* 78, 81-88.
- Schievano A., Adani F., Tambone F., D'Imporzano G., Scaglia B., Genevini P.L., 2009. What is the digestate . *Anaerobic digestion : Opportunities for agriculture and environment* 7-18.
- Sorensen P., Mejnertsen P., Moller H.B., 2011. Nitrogen fertilizer value of digestates from anaerobic digestion of animal manures and crops. *NJF seminar* 443. Falköping. Sweden. 29-30 November.
- Sorensen P., Rubaek G.H., 2012. Leaching of nitrate and phosphorus after autumn and spring application of separated solid animal manures to winter wheat. *Soil Use and Management* 28, 1-11.
- Springob G., Kirchmann H., 2003. Bulk soil C:N ratio as a measure of net N mineralization from stabilized soil organic matter in sandy arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 35, 629-632.
- Tambone F., Genevini P., Imporzano G., Adani F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresources Technology* 100, 3140-3142.

## ANNEX

Table 1: Mineral nitrogen content measured in the bare soil layers of the different treatments without plants

|            | depth<br>(cm) | 1 <sup>st</sup> S |      | 2 <sup>nd</sup> S |      | 3 <sup>rd</sup> S |      | 4 <sup>th</sup> S |      | 5 <sup>th</sup> S |      | 6 <sup>th</sup> S |      | 7 <sup>th</sup> S |      | 8 <sup>th</sup> S |      |
|------------|---------------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
|            |               | M                 | SD   | M                 | SD   | M                 | SD   | M                 | SD   | M                 | SD   | M                 | SD   | M                 | SD   | M                 | SD   |
| N- control | 0-30          | 27.6              | 10.5 | 64.7              | 21.2 | 41.8              | 4.3  | 69.2              | 6.1  | 97.3              | 9.5  | 175.5             | 17.6 | 43.2              | 16.6 | 36.9              | 7.6  |
|            | 30-60         | 20.8              | 5.5  | 27.9              | 6.4  | 57.2              | 9.2  | 47.3              | 6.4  | 49.3              | 9.1  | 94.9              | 11.7 | 115.7             | 9.9  | 100.5             | 33.0 |
|            | 60-90         | 10.8              | 1.5  | 12.7              | 4.0  | 24.3              | 8.3  | 18.7              | 5.9  | 15.1              | 5.2  | 33.7              | 7.5  | 69.7              | 12.3 | 115.0             | 10.7 |
|            | 90-120        | 11.1              | 3.7  | 9.8               | 1.7  | 10.1              | 1.3  | 10.2              | 2.3  | 9.9               | 2.0  | 15.7              | 2.5  | 29.2              | 6.8  | 61.7              | 13.3 |
| N+ control | 0-30          | 39.6              | 11.1 | 167.4             | 64.4 | 177.3             | 55.4 | 239.0             | 86.9 | 223.4             | 35.3 | 209.1             | 25.4 | 60.5              | 26.5 | 32.8              | 6.4  |
|            | 30-60         | 33.0              | 8.6  | 47.6              | 18.0 | 85.7              | 17.4 | 88.0              | 16.3 | 66.0              | 3.6  | 88.2              | 17.3 | 177.2             | 26.9 | 118.9             | 20.4 |
|            | 60-90         | 18.9              | 7.7  | 14.1              | 2.3  | 17.3              | 4.8  | 20.1              | 2.3  | 18.2              | 1.6  | 30.7              | 4.4  | 113.1             | 15.8 | 164.7             | 29.2 |
|            | 90-120        | 23.1              | 13.6 | 9.4               | 1.5  | 9.6               | 1.9  | 12.1              | 1.9  | 11.0              | 1.2  | 13.5              | 1.7  | 38.6              | 4.3  | 94.5              | 37.4 |
| CS-R       | 0-30          | 32.2              | 16.8 | 105.6             | 34.4 | 49.1              | 13.8 | 90.5              | 13.4 | 155.3             | 26.1 | 175.4             | 29.3 | 58.6              | 8.6  | 27.6              | 5.6  |
|            | 30-60         | 21.9              | 4.3  | 41.1              | 16.2 | 119.5             | 51.1 | 103.0             | 24.2 | 109.4             | 27.9 | 139.0             | 18.9 | 146.9             | 17.9 | 59.1              | 15.2 |
|            | 60-90         | 9.1               | 1.4  | 11.5              | 1.5  | 31.3              | 23.3 | 23.1              | 9.3  | 26.1              | 7.0  | 43.9              | 8.4  | 111.1             | 11.8 | 114.0             | 22.0 |
|            | 90-120        | 11.8              | 6.4  | 8.9               | 3.3  | 9.5               | 1.7  | 10.6              | 2.1  | 11.0              | 1.3  | 15.9              | 2.6  | 55.9              | 17.7 | 93.4              | 10.9 |
| CS-S       | 0-30          | 24.4              | 2.9  | 71.5              | 15.8 | 40.0              | 3.7  | 65.8              | 4.1  | 123.4             | 10.5 | 136.5             | 13.4 | 44.8              | 7.2  | 37.8              | 6.4  |
|            | 30-60         | 19.9              | 2.6  | 39.1              | 13.2 | 54.2              | 7.5  | 69.7              | 5.3  | 61.5              | 14.1 | 102.3             | 6.4  | 134.3             | 29.3 | 55.9              | 17.2 |
|            | 60-90         | 9.1               | 1.2  | 12.0              | 2.7  | 17.9              | 4.2  | 21.6              | 2.3  | 16.2              | 2.1  | 34.0              | 3.2  | 93.3              | 34.5 | 116.7             | 21.4 |
|            | 90-120        | 7.0               | 2.9  | 9.2               | 1.2  | 8.3               | 1.5  | 11.3              | 2.5  | 10.1              | 1.7  | 14.2              | 0.8  | 39.5              | 14.5 | 88.1              | 21.2 |
| BW-S       | 0-30          | 48.4              | -    | 69.7              | 27.8 | 56.3              | 15.2 | 71.6              | 11.5 | 109.3             | 31.1 | 147.9             | 14.9 | 63.0              | 30.1 | 28.4              | 2.4  |
|            | 30-60         | 50.1              | 17.5 | 24.1              | 5.1  | 56.8              | 11.9 | 69.4              | 10.1 | 51.8              | 20.5 | 95.0              | 11.5 | 132.5             | 19.7 | 86.1              | 20.5 |
|            | 60-90         | 22.8              | 7.6  | 9.7               | 1.8  | 12.7              | 2.5  | 18.0              | 3.1  | 13.2              | 2.0  | 29.9              | 3.9  | 115.4             | 2.1  | 128.6             | 8.9  |
|            | 90-120        | 19.0              | 11.0 | 7.6               | 1.2  | 6.7               | 1.1  | 8.9               | 0.6  | 10.2              | 2.6  | 13.0              | 2.3  | 45.0              | 9.5  | 99.2              | 16.0 |
| BW-CS      | 0-30          | 22.4              | 7.1  | 47.7              | 8.5  | 41.7              | 4.3  | 68.2              | 11.0 | 93.7              | 12.4 | 150.6             | 18.8 | 61.7              | 15.5 | 25.4              | 4.7  |
|            | 30-60         | 16.5              | 3.2  | 23.9              | 7.0  | 49.6              | 13.2 | 53.9              | 14.7 | 53.0              | 18.8 | 85.8              | 18.4 | 138.1             | 16.5 | 64.4              | 15.3 |
|            | 60-90         | 8.3               | 1.8  | 8.8               | 1.4  | 21.4              | 9.0  | 17.0              | 4.6  | 20.2              | 2.0  | 31.2              | 7.6  | 86.0              | 17.1 | 93.5              | 9.5  |
|            | 90-120        | 7.9               | 1.9  | 7.8               | 2.6  | 7.0               | 1.9  | 8.8               | 1.4  | 10.6              | 1.2  | 13.4              | 1.3  | 37.3              | 6.7  | 78.2              | 20.2 |

S: Sampling date; M: mean; SD: Standard Deviation



---

## **SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES**

---





## Synthèse et perspectives

La digestion anaérobie ou méthanisation, procédé biologique de traitement des déchets organiques dans le but de produire de l'énergie sous forme de biogaz, connaît actuellement un développement considérable notamment en Europe. En effet, ce procédé présente un double avantage de produire, en plus de l'énergie renouvelable, un sous-produit appelé digestat dont les caractérisations chimiques, physiques et d'innocuité ont montré une importante richesse en nutriments, principalement en azote minéral.

La stabilisation de la matière organique au cours de la digestion anaérobie peut donner une importante valeur amendante aux digestats de méthanisation. De plus, leurs richesses en nutriments, notamment en azote ammoniacal, montre qu'ils peuvent être valorisés en agriculture pour apporter des nutriments au sol et surtout pour apporter de l'azote disponible aux plantes sous réserve de vérification de leurs faibles teneurs en contaminants et pathogènes. Cependant, les digestats de méthanisation gardent encore le statut « déchet » ; ils sont par conséquent apportés au sol, actuellement, dans le cadre de plans d'épandage. Néanmoins plusieurs procédures d'homologation de certains types de digestats sont actuellement en cours en France et ont pour objectif de développer et faciliter le cadre réglementaire de l'utilisation agricole des digestats en leur donnant le statut « produit ».

Les caractéristiques des digestats sont très variées, étant donnée la variabilité des intrants de la méthanisation. Un digestat d'origine agricole par exemple sera plus riche en azote qu'un digestat de déchets urbains, il devrait donc probablement avoir un potentiel fertilisant plus intéressant. Cette variabilité des digestats de méthanisation et des intrants fait également qu'un digestat peut être incomplètement hygiénisé ou stabilisé ce qui peut rendre plus difficile sa valorisation. Il peut donc être indispensable de passer par une phase de post-traitement du digestat en sortie du méthaniseur afin de rendre son utilisation et apport au sol dans des conditions plus faciles à gérer au plan agronomique et environnemental.

Les post-traitements sont variés et s'adaptent aux digestats selon leurs caractéristiques physiques et chimiques; parmi ceux les plus utilisés actuellement en France on distingue :

- La séparation de phase, qui s'applique aux digestats bruts à la sortie du méthaniseur en cas de procédé par voie humide, permettant de séparer un digestat solide d'un digestat liquide.
- Le compostage qui peut s'appliquer à un digestat brut en cas de procédé par voie sèche ainsi qu'à un digestat solide.

Il existe aussi d'autres post-traitements tels que le séchage du digestat solide et la filtration par osmose inverse du digestat liquide. Ces post-traitements changent les caractéristiques des

digestats pouvant ainsi agir sur leurs potentiels amendant et fertilisant en les augmentant ou en les diminuant.

Malgré les intéressantes propriétés des digestats, leur valorisation agronomique, avant ou après post-traitement, reste dépendante des processus se déroulant immédiatement après leur apport au sol, notamment de la possible forte volatilisation ammoniacale susceptible de fortement diminuer leur potentiel fertilisant. De même, la forte concentration en azote et en matière organique potentiellement incomplètement stabilisée pourrait générer des émissions de gaz à effet de serre nuisibles à l'environnement. Il est donc très important de bien maîtriser l'apport de ces digestats pour diminuer leurs impacts environnementaux.

Malgré le nombre important d'études portant sur la caractérisation des digestats de méthanisation et analysant leurs propriétés fertilisantes et amendantes, il existe actuellement très peu d'études portant sur (i) les interactions entre les origines et types de digestats de méthanisation et leurs pouvoirs amendant et fertilisant, (ii) les interactions entre les types de digestats de méthanisation et leurs impact environnementaux ou encore leurs impact sur les rendements des cultures, (iii) les interactions entre les post-traitements des digestats de méthanisation et les intérêts agronomiques et impacts environnementaux potentiels.. D'où l'intérêt de ce travail qui s'est inscrit dans le cadre du programme ANR DIVA piloté par l'unité de recherche GERE de l'IRSTEA de Rennes et portant sur la caractérisation de digestats en interaction avec leur origine, l'étude de différents post-traitements potentiels (compostage, séchage, filtration et osmose inverse) et l'étude de l'épandabilité et de la valeur agronomique de ces digestats.

L'objectif de cette thèse était donc (i) l'étude de l'effet des digestats de méthanisation sur les cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote (maintient du stock de carbone du sol et apport d'azote disponible aux plantes) et les interactions avec l'origine et l'état du digestats, (ii) l'étude des impacts environnementaux de l'apport des digestats au sol en interaction avec leurs types et origines et (iii) l'étude de leur valeur agronomique en interaction avec leurs origines et état (post-traités ou pas).

Pour atteindre nos objectifs cités ci-dessus, le travail s'est articulé en trois grands axes :

- I. Etude de l'effet des digestats de méthanisation sur les cycles du carbone et de l'azote et les interactions avec les origines et les post-traitements des digestats par le suivi expérimental de ces cycles et par leur modélisation en utilisant le modèle CANTIS ;
- II. Etude de l'impact environnemental des digestats de méthanisation et interactions avec leurs origines et types par un suivi expérimental des dégagements de gaz à effet de serre, notamment CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O ;
- III. Etude de la valeur agronomique des digestats de méthanisation et leurs effets sur les rendements des cultures ainsi que leur efficacité d'utilisation par un essai expérimental au champ de courte durée durant lequel a été suivi l'évolution de l'azote minéral après apport de différents digestats au sol et a été établie le bilan azote pour la détermination de l'efficacité de la fertilisation.

Concernant l'évaluation des impacts environnementaux par volatilisation d'ammoniac, cette partie était prise en charge par IRSTEA, un des partenaires du projet DIVA. Ces résultats seront en partie pris en compte dans la suite de la discussion.

Dans cette étude, cinq digestats d'origines différentes ont été considérés : 3 d'origine agricole obtenus par digestion anaérobie par voie humide (digestat de fumier bovin : CM-R, digestat de fumier et lisier bovins : CS-R, digestat de lisier porcin+déchets d'IAA : PS-R) et deux d'origine urbaine dont l'un obtenu à partir de digestion anaérobie de biodéchets par voie humide (BW-R) et l'autre obtenu par digestion par voie sèche d'ordures ménagères (HW-R). Différents intrants ont été utilisés en méthanisation pour chaque digestat.

Chacun des digestats bruts (sorti du méthaniseur), sauf celui produit par méthanisation sèche, a subi une séparation de phase distinguant ainsi un digestat solide (CM-S, CS-S, PS-S, BW-S, HW-S) et un digestat liquide (CM-L, CS-L, PS-L, BW-L, HW-L) ayant différentes caractéristiques chimiques.

Le digestat solide BW-S et le digestat brut HW-R ont subi un compostage pour produire les composts BW-CS et HW-CR respectivement. Le digestat PS-S a subi un séchage pour donner PS-D et le liquide PS-L a subi une osmose inverse et a donné PS-RO.

Tous les digestats obtenus, avec ou sans post-traitement, ont été étudiés pour atteindre les objectifs précédemment cités.

### **Interactions entre origine des digestats, post-traitements et caractéristiques physico-chimiques des digestats**

Les 5 digestats bruts et leurs produits de post-traitement ont été échantillonnés à différentes dates. Les caractérisations physico-chimiques de ces digestats ont été faites sur tous les prélèvements et ont montré que pour un même digestat, les caractéristiques chimiques restent stables indépendamment de la date du prélèvement. Les principales caractéristiques des digestats sont leurs fortes teneurs en N minéral (principalement pour les digestats d'origine agricole) qui provient de la décomposition de l'azote organique pendant la méthanisation, ainsi que leurs fortes teneurs en carbone organique bien qu'une importante fraction de ce carbone soit déjà dégradée pour la production du biogaz durant la méthanisation.

Après séparation de phase, 76 à 93% du N minéral se retrouve dans le digestat liquide alors que 37 à 83% de la matière sèche, 38 à 80% de la matière organique et 18 à 57% du N organique se retrouvent dans le digestat solide.

Suite au compostage et au séchage des digestats, la concentration en matière sèche augmente ; les ratios C/N organiques par ailleurs diminuent dans le cas du compostage et augmentent dans le cas du séchage. L'osmose inverse produit un digestat qui ne contient pratiquement plus que du N minéral avec très peu de matière sèche et de matière organique.

## **Effet des digestats de méthanisation sur les cycles du carbone et de l'azote et interactions avec les origines et les post-traitements des digestats**

**La valeur amendante des digestats** dépend de la stabilité de leur matière organique. Cette matière organique reste imparfaitement stabilisée avec 23 à 45% du C organique restant facilement minéralisable dans les digestats bruts. Cette proportion de C restant facilement biodégradable est plus faible dans les digestats d'origine urbaine (digestats de biodéchets et digestats d'ordures ménagères) qui sont plus stables (23 et 25% du C facilement minéralisable) que les digestats agricoles (31 à 45 % du C facilement minéralisable).

Comme pour les propriétés chimiques, les post-traitements affectent la valeur amendante des digestats. En effet, après séparation de phase, les digestats solides issus de cette séparation sont des produits plus stabilisés que les digestats bruts. Les différences sont d'autant plus marquées que la séparation de phase est efficace (digestat de biodéchets BW et digestat territorial PS). Les digestats liquides quant à eux restent plus biodégradables que les digestats bruts et peuvent minéraliser jusqu'à 90% de leur carbone organique (un seul cas observé avec une telle minéralisation dans le cas du digestat de déchets territoriaux) montrant ainsi que l'apport de ces digestats liquides au sol n'aura aucun effet sur l'augmentation des stocks de matière organique dans les sols.

Le compostage et le séchage ont aussi montré un effet sur la stabilisation des digestats dans lesquels la proportion de C facilement minéralisable diminue et ne représente plus que 3 à 17% du carbone organique, en raison de la dégradation du C restant facilement biodégradable dans les digestats pendant leurs post-traitements. L'apport de ces digestats au sol pourrait donc contribuer à l'entretien des stocks organiques des sols.

La stabilité des digestats solides ou compostés est en effet liée à l'augmentation des proportions en composés biochimiques récalcitrants tel que la lignine pendant les post-traitements (effet de concentration en raison de la plus lente dégradation de ces fractions par rapport aux fractions plus labiles). Inversement les proportions en fractions labiles telles que la matière organique extractible à l'eau sont en plus faibles quantités dans ces digestats solides et compostés alors qu'elles sont en fortes proportions dans les digestats liquides diminuant ainsi leur stabilité et augmentant leur biodégradabilité.

Sur la base de ces résultats de biodégradabilité résiduelle de la matière organique des digestats, on a pu évaluer le potentiel amendant des digestats en prenant comme indicateur de ce potentiel amendant des digestats la quantité de C restant dans le sol un an après l'apport en conditions climatiques du Bassin Parisien. Ces valeurs varient entre 64 et 97% du carbone organique des digestats sauf pour le digestat liquide de déchets territoriaux pour lequel ce potentiel amendant ne représente que 29% du carbone organique. En tenant compte des teneurs en matière brute des digestats, ces potentiels amendants varient de 10 à 354 Kg C/t MB diminuant dans l'ordre : digestats compostés > digestats solides > digestats bruts > digestats liquides

L'indice ISMO, développé comme indicateur du potentiel amendant des amendements organiques n'incluant pas de digestats (Lashermes et al., 2009), est corrélé au potentiel

amendant des digestats, montrant ainsi que sa validité pourrait être étendue aux digestats de méthanisation comme prédicteur de leur valeur amendante.

**L'évaluation de la disponibilité potentielle du N** des digestats pour les plantes en conditions contrôlées de laboratoire a montré que la valeur fertilisante azotée serait très largement associée à la teneur en N minéral dans les digestats. L'absence de minéralisation nette apparente du N organique des digestats serait en fait une résultante de phénomènes de minéralisation et d'organisation brutes de l'azote dus aux C/N organiques relativement élevés. On observe même une organisation nette de l'azote dans le cas des digestats solides et des digestats compostés ayant des teneurs en N minéral inférieures à celles des digestats liquides.

Nos résultats confirment que les digestats présentent un potentiel fertilisant intéressant en particulier les digestats liquides et surtout les digestats d'origine agricole

L'évaluation du potentiel fertilisant de digestats par rapport à la tonne de matière brute apportée a montré que la valeur fertilisante varie de 1 à 21 Kg N par tonne de matière brute. Cette disponibilité potentielle de l'azote est plus importante dans les digestats d'origine agricole par rapport aux digestats urbains, étant donnée la forte proportion d'effluents d'élevage dans les matières entrantes. En proportion du N total des digestats, cette disponibilité diminue dans l'ordre suivant : digestats liquides (54 à 65% de N disponible) > digestats bruts (38 à 65% de N disponible) > digestats solides (10 à 47% de N disponible). Elle est maximale et équivalente à 100% du N total dans le cas du digestat issu d'osmose inverse étant donné qu'il ne contient quasiment que du N minéral. Elle est plus faible pour les digestats compostés avec 12 à 13% du N total potentiellement disponible et pour le digestat séché pour lequel la proportion de N potentiellement disponible est de 25%.

La disponibilité de l'azote est positivement corrélée à la proportion de N dans la fraction extractible à l'eau chaude et négativement corrélée avec les proportions de N dans les fractions « lignine-équivalente » plus importantes dans le cas des digestats issus de déchets urbains particulièrement ceux compostés.

**Le couplage et les interactions entre biodégradabilité du C des digestats et devenir du N après apport des digestats au sol** ont été étudiés à l'aide du modèle CANTIS (Garnier et al., 2001). Certains paramètres du modèle ont été optimisés pour l'adapter aux digestats de méthanisation, notamment la vitesse de nitrification  $V_{max}$  qui a été augmentée et le facteur de contact  $K_{MZ}$  qui dépendait de la teneur en matière sèche des produits, ce dernier paramètre permettant de tenir compte du défaut d'accessibilité de l'azote pour dégrader le C organique par rapport aux besoins de la microflore dégradante. Le modèle CANTIS simule bien les dynamiques d'évolution du C et de N avec des efficacités élevées dans la plupart des cas.

La biodégradabilité résiduelle du carbone est liée à la cellulose dans les produits les plus secs (bruts, solides, composts) et à la fraction soluble rapidement dégradable ( $SOL_F$ ) pour les digestats les plus liquides.

Les distributions du C et N dans les fractions Van Soest permettent de bien simuler les dynamiques de minéralisation du C et du N après apport des digestats.

En particulier, la fraction de C organique labile ( $SOL_F$  de CANTIS) peut être assimilée au C extractible à l'eau chaude dans le fractionnement Van Soest. Cependant on doit tenir compte de la part de N minéral extraite dans cette fraction pour recalculer le C/N de ce compartiment labile qui reste à optimiser avec le modèle. Cette fraction joue un rôle majeur dans la dynamique de l'azote hors nitrification. Enfin les résultats de modélisation montrent bien les processus importants de minéralisation et d'organisation bruts du N après apport des digestats au sol, processus qui se traduisent expérimentalement par une minéralisation nette du N organique quasi absente, voire même une organisation nette.

### **Impact environnemental des digestats de méthanisation en interaction avec leurs types et origines**

Le premier impact environnemental potentiel, lié à l'apport de digestats de méthanisation au champ, correspond à la volatilisation de l'ammoniac qui peut diminuer fortement le potentiel fertilisant de ces digestats. Ce potentiel de volatilisation du N ammoniacal des digestats a été évalué en conditions maximisantes par les collègues d'IRSTEA ; il atteint dans certains cas (CS-L et BW-S) 100% du N minéral. La volatilisation semble être plus faible pour les digestats bruts. Cette volatilisation s'accroît à partir des digestats liquides suite à la séparation de phase ; elle est en revanche diminuée par les post-traitements de type compostage, séchage et osmose inverse. L'intensité de la volatilisation varie selon plusieurs paramètres dont le pH des digestats, celle-ci augmentant avec le pH. C'est donc en raison du pH plus faible du concentrât d'osmose inverse (pH = 7,9) que la volatilisation observée est plus faible avec ce digestat particulièrement riche en  $N-NH_4$ .

Dans le cadre de ce travail, l'étude des impacts environnementaux liés à l'apport des digestats de méthanisation au sol a porté sur l'évaluation des émissions de gaz à effet de serre ( $N_2O$  et  $CO_2$ ) en conditions contrôlées de laboratoire. Après apport des digestats de méthanisation au sol, la présence d'une proportion résiduelle de C organique facilement minéralisable dans les digestats entraîne une forte activité microbienne minéralisant ce carbone organique facilement biodégradable. Cette activité microbienne intense est associée à des émissions de  $N_2O$  supérieures à celles produites par un engrais minéral. Ces émissions de  $N_2O$  pourraient être associées à la nitrification immédiatement après apport puisque l'azote ammoniacal se nitrifie rapidement. Après la rapide phase de nitrification, les émissions de  $N_2O$  sont plutôt dues à la dénitrification. Une dizaine de jours après l'apport des digestats au sol, la dégradation du carbone est à son maximum atteignant ainsi les plus fortes émissions de  $CO_2$  de toute l'expérimentation. Ce pic d'émission de  $CO_2$  est accompagné par un pic d'émission de  $N_2O$  qui correspond à la plus forte activité microbienne ; suite à ce pic les émissions de  $CO_2$  et de  $N_2O$  diminuent et se stabilisent jusqu'à la fin de l'expérimentation. En effet, l'épuisement du C facilement biodégradable génère une diminution des flux de  $CO_2$  en lien avec la diminution de l'activité microbienne entraînant une diminution des émissions de  $N_2O$ .

Parmi les digestats étudiés, ceux d'origine agricole, principalement ceux contenant du fumier, émettent moins de  $N_2O$  que le digestat d'origine urbaine étudiés. Par ailleurs, les post-traitements ont un effet sur les émissions gazeuses. En effet, les flux de  $N_2O$  sont plus

importants après apport au sol de digestats bruts par rapport aux digestats solides et liquides qui présentent les facteurs d'émissions les plus faibles. Quand on compare les flux de  $N_2O$  émis par les digestats bruts aux flux cumulés liés aux digestats solides et liquides issus de la séparation de phase de ces digestats bruts, ces derniers sont beaucoup plus faibles

La séparation de phase en séparant la matière organique (qui reste en grande partie dans le digestat solide) de la fraction azotée minérale (qui reste dans la fraction liquide) tend à dissocier les 2 facteurs nécessaires à la dénitrification : présence de C facilement dégradable et de N minéral sous forme de nitrates. Dans ce sens, une séparation de phase efficace pourrait permettre de diminuer les impacts environnementaux associés aux émissions de GES après épandage de digestats. Le compostage permet aussi de réduire les émissions gazeuses contrairement au séchage et à l'osmose inverse qui tendent à les augmenter. De plus, la détermination des facteurs d'émission a montré que les digestats liquides se comportaient presque comme un engrais minéral avec des facteurs d'émissions réduits.

Bien que les émissions de  $CO_2$  et de  $N_2O$  soient liées aux types de digestats, des relations simples entre la caractérisation chimique des digestats et les flux gazeux n'ont pas permis d'expliquer les émissions observées. La recherche de relations en prenant compte de multiples paramètres et plus de digestats différents pourrait expliquer les différences des flux.

### **Etude au champ de la valeur agronomique à court terme des digestats de méthanisation**

Un essai au champ de courte durée a été réalisé en région parisienne (Grignon) dans le but de la détermination de la disponibilité d'azote en conditions réelles. La disponibilité du N des digestats a été étudiée pour une culture de maïs ensilage en sol limoneux profond.

Quatre des digestats ont été utilisés: un brut et un solide d'origine agricole (CS-R et CS-S) pour évaluer l'effet de la séparation de phase sur la disponibilité d'azote et sur le rendement ; un autre digestat solide et ce même digestat composté d'origine urbaine (BW-S et BW-CS) pour évaluer l'effet du compostage.

Le suivi des stocks de N minéral dans les sols avant et après apport ont montré qu'une part de l'azote apporté s'est sans doute volatilisé avant l'enfouissement des digestats qui a pourtant été effectué quelques heures après apport. Ces pertes sont plus importantes dans le cas du digestat brut. Une organisation du N minéral après apport telle que démontrée lors de la modélisation peut aussi expliquer cette diminution du N minéral dans les jours après l'apport. La fertilité intrinsèque du sol de l'essai ne permet pas d'exprimer pleinement le potentiel fertilisant des digestats ; cependant, des coefficients apparents d'utilisation de 3 à 22% sont mesurés pour les digestats avec des CAU supérieurs pour les digestats brut et solides par rapport au digestat composté qui présente le CAU le plus faible (3%). Des coefficients d'équivalence à l'azote minéral des engrais ont également été calculés et varient de 8 à 52%. Ces coefficients d'équivalence sont toujours plus faibles pour le digestat composté que pour les autres digestats (37 à 52%), fourchette qui confirme les résultats synthétisés par l'ADEME (2012) qui donne des coefficients d'équivalence engrais compris entre 15 et 100% pour les digestats.



## **Pour conclure**

Les digestats de méthanisation ont des pouvoirs amendants et fertilisants qui dépendent de leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que de leurs origines et post-traitements.

Malgré la dégradation d'une large fraction de carbone organique durant la méthanisation, les digestats de méthanisation ont des fortes concentrations en carbone organique restant biodégradables dont une fraction très facilement biodégradable pouvant représenter jusqu'à 90% du C organique total des digestats dans certains cas particuliers notamment de digestats agricoles liquides. Cette fraction facilement biodégradable est associée à la présence de C dans une fraction organique soluble à l'eau chaude. Cependant, les digestats de méthanisation solides et compostés présentent des potentiels amendants qui peuvent être intéressants montrant leur capacité à maintenir les stocks de carbone du sol.

Etant donnée la forte teneur en azote minéral des digestats de méthanisation, ces digestats sont caractérisés par une valeur fertilisante azotée intéressante qui correspond, apparemment et à court terme, à leur teneur en N ammoniacal. Cette valeur fertilisante est principalement élevée dans le cas des digestats agricoles et liquides issus de la séparation de phase. Les digestats compostés ou séchés, quasiment dépourvus de N ammoniacal, ont les valeurs fertilisantes les plus faibles.

Par ailleurs, si la valeur fertilisante est équivalente à la teneur en N minéral présent initialement, l'intensité de la minéralisation du C des digestats tendrait à laisser supposer qu'il pourrait y avoir conjointement des flux de minéralisation et d'organisation de fractions organiques qui se compenseraient et dont le bilan ne serait pas apparent dans le suivi des cinétiques d'évolution du N minéral dans le sol, confirmés par les résultats de simulation avec CANTIS. Ces flux d'organisation n'apparaissent que dans le cas des digestats ayant les teneurs les plus faibles en N minéral.

L'expression de la valeur fertilisante azotée peut être fortement diminuée par des pertes par volatilisation au moment de l'apport des digestats. C'est ce qu'ont montré les résultats d'un essai à court terme au champ dans lequel on a mis en évidence des pertes importantes de N minéral sans doute associées à un fort potentiel de volatilisation ammoniacale des digestats. Les digestats d'origine agricole auraient des équivalences engrais supérieures à celles des digestats d'origine urbaine. Le compostage diminue fortement cette équivalence engrais.

Enfin, nos résultats apportent des informations sur les risques d'émissions de GES après apport de digestats au sol. Ces dégagements de  $N_2O$  après apport sont liés à la rapide phase de nitrification de l'azote puis ensuite à une phase plus longue de dénitrification; ces dégagements sont d'autant plus importants que les dégagements de  $N_2O$  sont liés à l'activité microbienne du sol qui est stimulée par la présence de C facilement biodégradable dans les digestats. Des post-traitements peuvent réduire ces émissions, notamment la séparation de phase qui réduit fortement le bilan d'émission des digestats liquides et solides par rapport aux digestats bruts en séparant le N minéral du C biodégradable, les 2 éléments indispensables à la dénitrification. Le compostage réduit également les émissions de  $N_2O$ . Cependant le bilan environnemental de la pratique doit prendre en compte non seulement les émissions de  $N_2O$ ,

mais également le stockage potentiel du C dans le sol, la substitution des engrais minéraux et également les émissions liées aux procédés de post-traitement des digestats.

Cette étude a précisé la valeur agronomique des digestats de méthanisation. Pour préciser cette valeur agronomique, une caractérisation plus détaillée de la matière organique des digestats de méthanisation pourrait expliquer quel composé biochimique (acides aminés, acides gras, protéines,...) serait le plus impliqué dans la biodégradabilité du carbone et la disponibilité de l'azote et dans quelle proportion. Cet aspect a été abordé au cours de cette thèse par caractérisation par pyrolyse des matières organiques des digestats et sera finalisé par la suite.

Il serait également intéressant de prendre en compte, dans la modélisation, l'ensemble des processus liés aux cycles biogéochimiques du C et du N et de simuler ainsi le prélèvement du N par des plantes, les émissions gazeuses et les flux d'azote lixiviés éventuels. L'utilisation de modèles de culture de type CERES ou STICS permettrait de simuler l'ensemble du système sol-plante-eau-air. Par ailleurs, la complémentation de ces résultats avec d'autres digestats permettrait de mieux relier les effets observés aux caractéristiques des digestats. Ce travail est en cours rassemblant les résultats de différentes études.

Enfin, si dans notre étude, nous nous sommes limités, au niveau de l'essai au champ, à la disponibilité à très court terme de l'azote des digestats de méthanisation, un suivi de la disponibilité d'autres éléments ou cycles tel que le cycle du phosphore serait un complément aux résultats obtenus dans cette étude. L'agrégation de ces résultats avec ceux visant à évaluer l'innocuité des digestats est également indispensable pour évaluer pleinement le bilan entre valeur agronomique et impacts environnementaux des digestats. C'est ce que devrait permettre une analyse approfondie de l'ensemble des résultats du programme DIVA.

