

L9508

**MISE AU POINT DE MÉTHODES RAPIDES D'APPRÉCIATION DE
LA VALEUR FERTILISANTE AZOTÉE ET POTASSIQUE
DES LISIERS DE PORCS.
suivi de l'évolution en fosse de stockage.**

M. BERTRAND, D. SMAGGHE

*CEMAGREF - 17, avenue de Cucillé. B.P. 1312 - 35016 RENNES Cedex
avec la collaboration technique de G. ARROYO*

Les lisiers de porcs sont hétérogènes et leur utilisation en fertilisation demande une connaissance aussi précise que possible des éléments majeurs présents (N, P, K,...). Cette connaissance est plus importante dans les régions de forte densité animale car l'objectif est de couvrir par les déjections animales la plus grande partie des besoins des cultures. Dans ces conditions, l'appréciation avec précision des principaux éléments permettra les ajustements dans les doses d'apport et les corrections nécessaires à ces produits souvent déséquilibrés par rapport aux exigences des cultures.

Des travaux Irlandais (TUNNEY, MOLLOY) ou français (DUTHION, GERMON, INRA Dijon) ont établi des relations entre la masse volumique (densité) et la matière sèche des lisiers. Les mêmes auteurs et d'autres (HEDUIT *et al.*, 1977) ont rapporté des relations entre la matière sèche et certains éléments minéraux (P205, etc...). Une étude de mise au point réalisée en 1983 (BERTRAND, ARROYO, Rennes) a permis de vérifier ces relations et de proposer l'utilisation d'un densimètre pour apprécier la qualité des lisiers de porcs à la ferme. Cette étude montre que la densimétrie permet d'apprécier avec une précision suffisante la matière sèche des lisiers de porcs, donc leur dilution. Mais la prédiction des concentrations des autres éléments, mis à part l'azote total, apporte une information améliorée par rapport aux moyennes bibliographiques habituellement utilisées dans la pratique. Il nous est donc apparu nécessaire de rechercher d'autres méthodes afin de compléter les mesures par densimétrie.

L'étude entreprise fait partie d'une action destinée à la mise en place d'une banque de lisier. La maîtrise d'ouvrage est assurée par le département des Côtes du Nord.

MÉTHODOLOGIE :

1 - Quelques remarques préliminaires :

- un lisier de porc est un produit contenant plus de 90% d'eau.
- parmi les éléments majeurs qui le composent l'azote domine ; il est présent sous forme minérale et organique. La partie minérale est surtout ammoniacale et représente 50 à 70% de l'azote total (NTK). Dans ces conditions, la détermination précise et rapide de cette forme d'azote est particulièrement intéressante.

- l'élément majeur le moins représenté est le potassium. L'utilisation de doses de lisier pour couvrir la totalité des besoins azotés de la culture nécessite des complémentations en potassium. Le potassium est sous forme soluble
- l'azote ammoniacal et le potassium sont mal appréciés par le densimètre.

2 – Les travaux entrepris, les objectifs visés :

L'action comprend deux volets :

1) Une série de (4 à 6) prélèvements (à intervalles de deux semaines) dans 6 fosses et dans les préfosse correspondantes pendant une phase de remplissage afin de voir comment évolue dans les conditions estivales le lisier stocké.

Sur ces prélèvements sont effectuées les mesures de masse volumique et les analyses par les méthodes classiques (N, P, K, MS, MO).

2) Une série de prélèvements dans 40 fosses (un seul prélèvement par fosse) en vue de tester d'autres méthodes de mesures des concentrations des constituants du lisier et plus particulièrement l'azote ammoniacal et le potassium.

Sur ces échantillons (lisier brut et lisier tamisé) sont réalisées également les analyses par les méthodes habituelles,

- matières sèche (105°C)
- matière organique (four à moufle 480°C)
- azote total (kjeldahl azote ammoniacal)
- potassium (photomètre de flamme)
- phosphore (spectrométrie)

Les résultats des mesures de l'azote et du potassium sont mis en comparaison avec ceux des méthodes nouvelles envisagées : 2 méthodes pour l'azote ammoniacal, 1 méthode pour le potassium, et la méthode densimétrique.

3 – Les appareils mis en œuvre :

- Prélèvements :

Ils ont été réalisés à l'aide d'une sonde construite depuis 1983 pour les actions concernant le lisier de porcs.

Cette sonde permet de prélever un échantillon même dans des fosses ne disposant pas de système d'homogénéisation (cas général). Le mode d'utilisation est bien défini, et sauf dans le cas de croûte importante à la surface, elle permet d'obtenir un échantillon relativement représentatif du lisier contenu dans la fosse. Le densimètre permet de le vérifier. En général chaque prélèvement comprend 3 à 5 carottages.

- Le Tamisage :

Le tamisage est destiné à obtenir un échantillon débarrassé de certains éléments grossiers accentuant l'hétérogénéité de certains lisiers. Par ailleurs, les éléments solubles sont présents avec une concentration peu modifiée dans les tamisats. De ce fait, l'emploi d'une méthode de tamisage peut être particulièrement intéressante pour une automatisation éventuelle de certaines mesures.

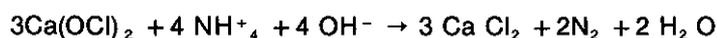
Pour ce travail nous avons utilisé une essoreuse centrifuge Neav et un tamis de maille de

500 μ . Les caractéristiques de l'appareil permettent de fixer un mode opératoire et de travailler sur des tamisats obtenus dans des conditions bien précises (vitesse, temps de fonctionnement).

– Mesures rapides de l'azote :

a) L'appareil « Agros »

Cet appareil d'origine suédoise a pour principe la mesure d'une pression produite dans un récipient hermétique par la réaction chimique suivante



La teneur en azote est déduite de la relation :

$PV = n RT$ ou $P = \frac{n RT}{V}$. Si R, V, T, sont constants la pression est proportionnelle à l'azote dégagé, si par approximation, nous appliquons l'équation des gaz parfaits.

P = pression, V = volume, n = nombre de moles de gaz, R = constante du gaz parfait, T = température absolue.

La réaction est exothermique et l'élévation de température pour certains lisiers est importante. Nous avons effectué des mesures à chaud (mesure immédiate) et à froid, c'est à dire après refroidissement par un « bain thermostaté » par l'eau de la ville.

L'appareil est étalonné par le fabricant en azote exprimé en grammes par kilogramme.

Sur le lisier de porcs la réaction permet d'obtenir la totalité de l'azote ammoniacal. Avec d'autres produits (urée, acides aminés, etc...) la réaction est partielle, dans les conditions expérimentales pratiquées.

b) Potentiométrie :

Nous avons utilisé une électrode sélective à diffusion gazeuse type PNH₃ (Tacussel). Le ionomètre est un ionoprocasseur Tacussel mesurant des potentiels à 0,1 millivolt de précision. Cet appareil réalise directement les corrections de température. L'électrode ammoniac réagit en fonction de la pression partielle d'ammoniac de l'échantillon préparé dans certaines conditions. L'ammoniac passe au travers d'une membrane perméable au gaz (NH₃) jusqu'à ce que la pression partielle dans la couche de solution de remplissage entre la membrane de l'électrode de verre et la membrane de la sonde soit égale à celle de la solution de l'échantillon.

La sonde produit un potentiel fonction de la pression partielle et par conséquent de la concentration d'ammoniac de l'échantillon.

La relation entre le potentiel et la concentration est donnée par l'équation de Nernst

$$E = E_0 - \frac{2,3 RT}{F} (\log \text{NH}_3)$$

E = potentiel mesuré par l'électrode.

E₀ = constante de potentiel qui dépend de l'électrode et de sa référence interne.

$$\frac{2,3 RT}{F} = \text{facteur de Nernst}$$

T : température absolue

R : constante des gaz parfaits

F : constante de Faraday

Un étalonnage préalable permet d'établir une courbe étalon à partir de solutions de concentration connue.

Le bon fonctionnement nécessite des conditions de pH (> 11), de température et de force ionique (à 1 mole/litre de l'ensemble des ions).

L'électrode possède un domaine de linéarité entre 4×10^{-5} mole et 0,1 mole de NH_3 par litre.

La concentration habituelle des lisiers nécessite une dilution au 1/10.

– Mesure du potassium : Potentiométrie.

Dans ce cas l'électrode relative est la sonde PKV de Tacussel. La membrane est en verre. La sonde mesure un potentiel qui s'établit à la surface de la membrane en fonction de l'activité des ions libres dans la solution.

L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de Nernst.

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{ZF} \log (AK^+)$$

AK^+ = activité de l'ion K^+ dans la solution

Z = charge de l'ion mesuré en valeur algébrique. $Z = 1$ pour K^+

L'électrode doit être utilisée dans des conditions bien définies (pH 6, température et force ionique). La force ionique à l'étalonnage doit être identique à celle des solutions contenant l'ion potassium à mesurer. L'électrode possède un domaine de linéarité correspondant à des concentrations comprises entre 10^{-5} moles et 1 mole de potassium par litre. Les lisiers de porcs ont une concentration habituellement comprise dans ce domaine de linéarité ; cependant la mise au point du mode-opérateur nous a conduit à décider de réaliser une dilution au 1/10 pour respecter les conditions de force ionique en particulier.

Remarque :

Les mesures potentiométriques ont été accompagnées de mesure de conductivité, de potentiel redox et de pH à des fins de corrections ou de vérifications. La mesure de conductivité permet d'ajuster et de vérifier les conditions de force ionique.

Avant d'entreprendre des mesures potentiométriques en série sur 40 lisiers différents, des modes opératoires ont été conçus et réalisés sur des séries de 10 à 20 échantillons de lisier. Ces travaux nous ont permis de définir le ou les mode(s) opératoire(s) utilisable(s) et de préciser les conditions d'emploi des appareils.

Les résultats essentiels de ce travail sont consignés dans le tableau 1 suivant.

RÉSULTATS ET DISCUSSION :

I – ÉVOLUTIONS DES COMPOSITIONS DES LISIERS EN COURS DE STOCKAGE

Les figures 1 à 5 rapportent les résultats des différentes mesures réalisées suivant les méthodes de laboratoire habituelles. Elles montrent l'évolution de certains constituants en cours du temps.

Il apparaît que la matière sèche varie fortement d'un prélèvement à l'autre dans la préfosse (facteurs de dilution) mais également dans la fosse principale. De même, et ceci est lié à la matière sèche, les teneurs en phosphore varient fortement.

TABLEAU 1
MODES OPÉRATOIRES (ET CONDITIONS D'EMPLOI) RETENUS
POUR LES ÉLECTRODES SPÉCIFIQUES UTILISÉES

Type d'électrodes	Electrode à diffusion gazeuse P NH ₃ .	Electrode sélective de l'ion potassium PKV
Mode et conditions : Mode opératoire	Mesure par la méthode directe.	Méthode directe
pH	Supérieur à 11. Ajout de soude 10M. 1ml NaOH pour 99 cm ³ de lisier dilué	Supérieur à 6 et stable. Toujours respecté dans le lisier.
Force ionique	0,1 mole/litre. Dilution à 1/10. Vérifier par la résistivité.	Dilution à 1/10. La méthode avec ou sans ajout de solution tampon est utilisable
Température	Constante ou nécessité de corrections	Constante ou nécessité de corrections
Etalonnage	A refaire à chaque changement de membrane. Pour le lisier 1/10. 10 ⁻¹ M/l à 10 ⁻² M/l. Pente 58 ± 3 mV.	A refaire à chaque changement d'électrode (électrode fragile) ou remplissage interne. Pour le lisier dilué 1/10: étalonnage 10 ⁻¹ à 10 ⁻³ M/l. Pente 57 ± 3 mV.
Interférences	Faible ou nulle pour l'urée et amines pour les concentrations habituelles du lisier.	Faible pour Na ⁺ . Faible pour H ⁺ à pH>6. Interférence possible pour NH ₄ ⁺ , Li ⁺ et Ba ⁺⁺ .

Par contre, les teneurs en azote ammoniacal et en potassium, éléments solubles sont relativement constantes. Ces constatations montrent l'intérêt particulier de la mesure de l'azote ammoniacal et du potassium dans le lisier de porc en cours ou en fin de stockage. Elles confirment également la faible liaison entre ces éléments et la matière sèche. Les analyses du lisier des préfossees confirment également ces conclusions.

II – RÉSULTATS DU TAMISAGE

Compte tenu des conclusions du paragraphe précédent, le tamisage présente un intérêt particulier puisqu'il élimine les particules grossières. Il permet d'obtenir un produit plus homogène et facilite les opérations de dilution nécessaires pour certaines mesures. En outre, il peut simplifier des opérations d'automatisation de chaîne de mesures.

Les résultats obtenus avec l'essoreuse centrifuge montrent que ce type de tamisage modifie peu les concentrations du lisier en éléments solubles (NH₄⁺, K⁺, Na⁺, ...). Par contre, la teneur en matière sèche est fortement modifiée (tableau 2). L'analyse de quelques rétentats a montré une teneur élevée en P205 confirmant l'appauvrissement du lisier tamisé en phosphore. Enfin, on note une légère augmentation du pH et de la résistance du lisier tamisé.

ÉVOLUTION DU LISIER EN FOSSE

FIGURE 1

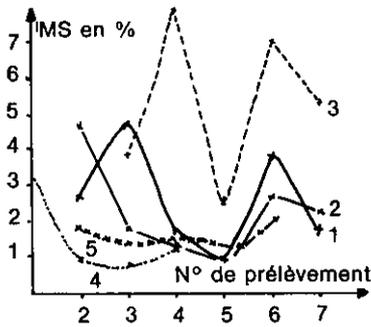


FIGURE 2

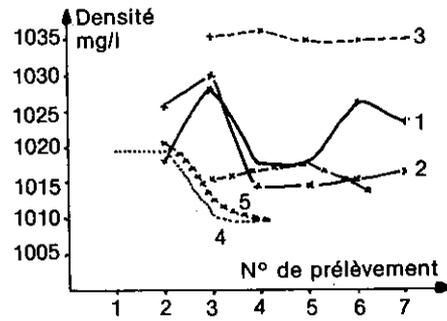


FIGURE 3

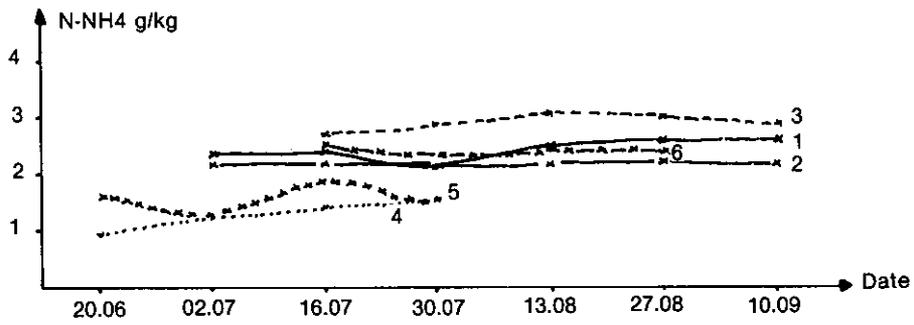


FIGURE 4

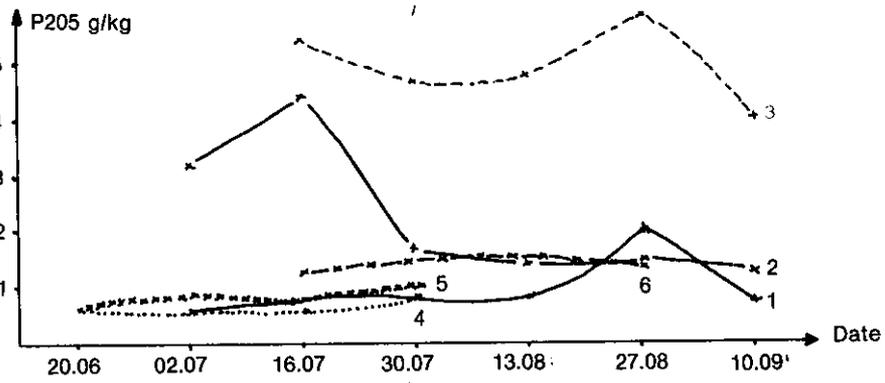


FIGURE 5

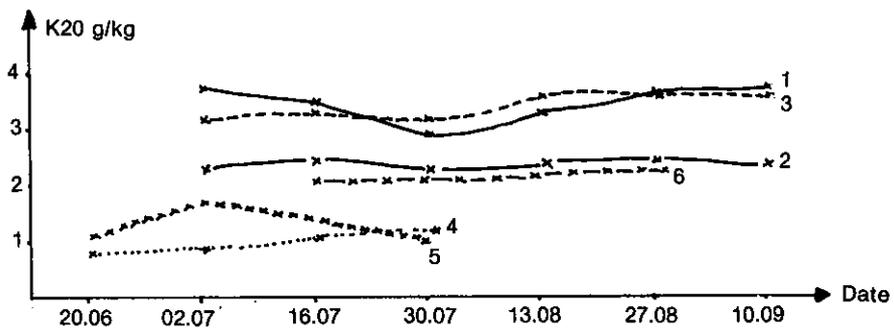


TABLEAU 2
VALEURS MOYENNES DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES ET CONSTITUANTS MESURÉS
SUR LE LISIER BRUT ET TAMISÉ (10 ÉCHANTILLONS)

	pH	r H mv	R	MS * %	MM** %MS	NTK g/kg	N-NH4 g/kg	P205 g/kg	K20 g/kg	Na g/kg
Lisier brut	7,28	-370	53,7	6,51	38,9	4,59	3,02	3,96	3,27	0,26
Lisier tamisé	7,54	-370	63,6	4,08	42,0	4,51	2,97	2,84	3,43	0,26

* MS : matière sèche. ** : matière minérale

III – MESURES POTENTIOMÉTRIQUES

a) Azote ammoniacal

Le tableau 3 rapporte les résultats des mesures de l'azote ammoniacal et de l'azote total Kjeldahl ainsi que les mesures réalisées à l'aide de l'électrode à diffusion gazeuse.

TABLEAU 3
COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN AZOTE SUIVANT LES MÉTHODES DE MESURES
(29 LISIERS) - LISIER BRUT ET LISIER TAMISÉ.

	Lisier brut			Lisier tamisé	
	NTK	N-NH4 dis- tillation directe.	N-NH4 élec- trodes	N-NH4 dis- tillation directe	N-NH4 électrodes
Moyenne	4,49	2,94	3,22	2,89	3,15
Ecart-type	1,97	1,12	1,17	1,10	1,13
Coefficient de variation. (%)	43,80	38,00	36,30	38,10	35,80
Coefficient de corrélation	R = 0,94			R = 0,97	

La figure 6 visualise la dispersion des résultats par rapport à la droite de régression calculée. Le coefficient de corrélation est de 0,94. La méthode est utilisable pour les lisiers de porcs.

b) Potassium

Le tableau 4 fait état des résultats obtenus avec l'électrode sélective suivant deux modes opératoires retenus (avec et sans tampon) par comparaison avec les mesures réalisées à partir des cendres (photométrie de flamme).

TABLEAU 4

COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MOYENNES EN POTASSIUM SUIVANT LES MÉTHODES DE MESURES (29 LISIERS). LISIER BRUT ET LISIER TAMISÉ. AVEC ET SANS AJOUT DE TAMPON IONIQUE

	Lisier brut			Lisier tamisé		
	K20 Photomètre méthode normale	Electrodes		K20 Photomètre méthode	Electrodes sélect.	
		sans tampon	avec tampon		sans tampon	avec tampon
Moyenne	2,95	3,56	3,87	3,14	3,73	4,02
Ecart-type	1,42	1,65	1,81	1,54	1,73	1,91
Coefficient de variation (%)	48,10	46,30	46,70	49,00	46,30	47,00
Coefficient de corrélation	R1 = 0,95 (norme et électrode avec tampon) R2 = 0,96 (norme et électrode sans tampon)			X	R = 0,96	R = 0,96

R1 = Coefficient de corrélation entre la norme et la mesure à l'électrode avec tampon ionique
R2 = sans tampon ionique.

Comme précédemment, les figures 7 et 8 illustrent la dispersion des points par rapport à la droite de régression calculée dans chaque cas.

Quelle que soit la méthode, l'écart type est élevé. La moyenne est décalée avec la méthode potentiométrique.

IV – MESURE DE L'AZOTE PAR LA MÉTHODE AGROS

Les concentrations mesurées par cette méthode sont mises en comparaison dans le tableau 5 suivant. La figure 9 illustre ces résultats.

TABLEAU 5

COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN AZOTE MESURÉES PAR LA MÉTHODE AGROS ET PAR LA MÉTHODE NORMALISÉE (54 LISIERS BRUTS)

	Azote total méthode Kjeldahl	Azote ammonia- cal distilla- tion directe	Méthode Agros	
			Mesure à chaud	Mesure après refroidissem.
Moyenne	3,94	2,62	2,92	2,65
Ecart-type	1,80	1,03	1,19	1,06
Coefficient de variation. (%)	45,60	39,30	39,70	40,00

Les mesures directes « à chaud » donnent des résultats supérieurs par effet de température sur la pression.

V – LES ÉQUATIONS DE PRÉDICTIONS ÉTABLIES A PARTIR DES DIFFÉRENTES MÉTHODES UTILISÉES

Dans le tableau 6 sont rapportées les différentes équations de régression permettant la prédiction des concentrations des éléments azotés et potassiques. On trouvera également les résultats déduits de la densimétrie. Il apparaît que les méthodes utilisées permettent une détermination plus précise de la teneur en éléments solubles.

TABLEAU 6
ÉQUATIONS DE RÉGRESSION UTILISABLES POUR LA PRÉDICTION DE L'AZOTE ET DU POTASSIUM.

Valeur expliquée	Valeur explicative	Coefficient de corrélation	Equation de régression	Précision de la prédiction
Azote ammoniacal NH ₄ Distillation directe	<ul style="list-style-type: none"> • N est obtenu par la méthode Agros • N-NH₄ électrode N-NH₃ • Densité 15°C 	0,98	$y = 0,08 + 0,958 (N \text{ Agros})$	4,6 %
		0,94	$y = 0,05 + 0,89 (N \text{ Elec. NH}_3)$	10,9 %
		0,69	$y = -51,6 + 0,05 d$	24,0 %
Azote total	<ul style="list-style-type: none"> • Agros • N-NH₄ électrodes NH₃ • Densité à 15°C 	0,90	$y = 1,52 (\text{mesure Agros})$	15,6 %
		0,80	$y = -0,13 + 1,34 (\text{Elec. NH}_3)$	23,0 %
		0,82	$Y = -107 + 0,108 d$	21,0 %
Potassium K ₂ O (photométrie de flamme)	<ul style="list-style-type: none"> • K₂O électrode K + • K₂O électrode K + + tampon • Densité 15°C 	0,95	$y = 0,02 + 0,81 (K\acute{e}l)$	15,0 %
		0,96	$y = 0,06 + 0,76 (K\acute{e}l)$	13,8 %
		0,67	$y = -60 + 0,06 d$	35,7 %

DISCUSSION DES MÉTHODES :

L'étude montre que les méthodes potentiométriques et la méthode « Agros » permettent d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus par les méthodes normalisées.

Les équations de régression peuvent être utilisées comme équations de prédiction des concentrations en azote ammoniacal, en potassium, et même en azote total.

Le tableau 6 rapporte ces équations et la précision de la prédiction calculée pour une valeur nouvelle éloignée de la moyenne.

FIGURE 6

RELATION ENTRE L'AZOTE AMMONIACAL
ET LA MESURE A L'ELECTRODE SPECIFIQUE NH₃

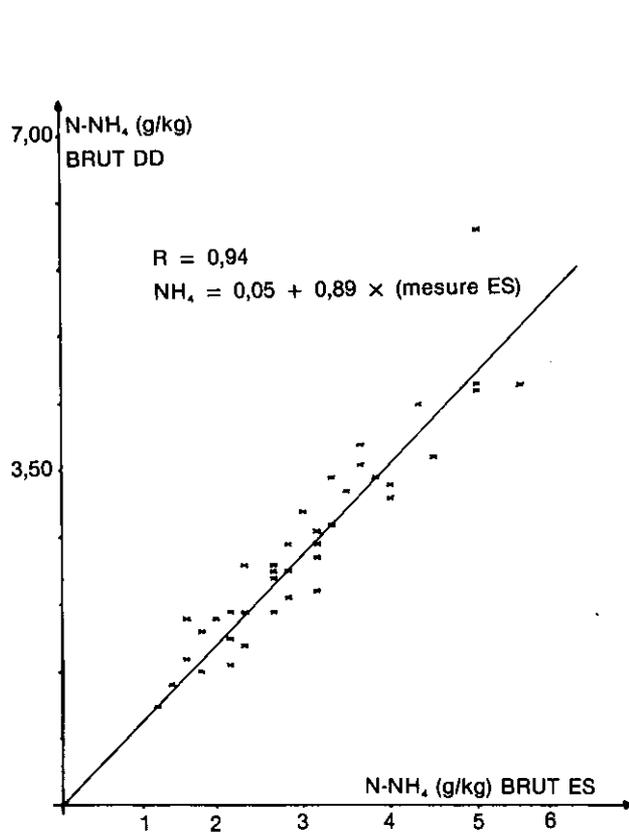


FIGURE 7

RELATION ENTRE K₂O ET
LA MESURE A L'ÉLECTRODE K +

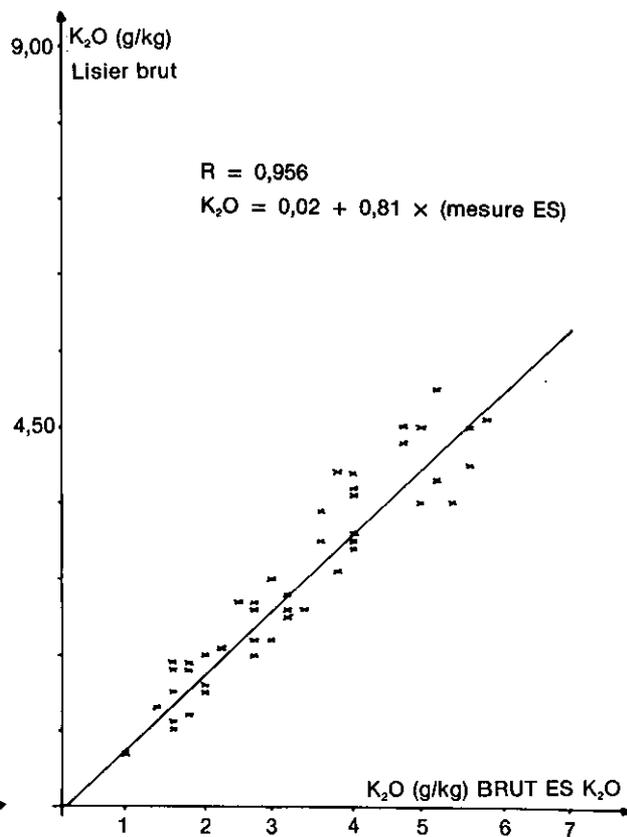


FIGURE 8

RELATION ENTRE K₂O ET LA MESURE
A L'ELECTRODE AVEC AJOUT DE TAMPON.

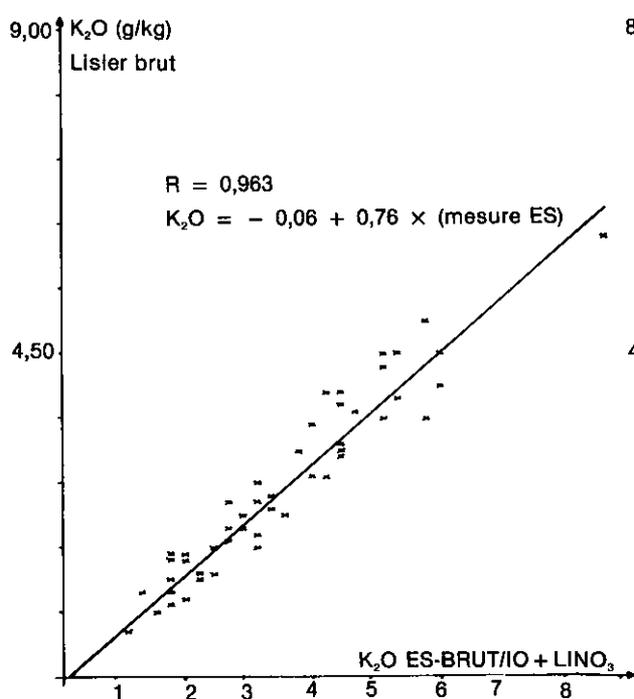
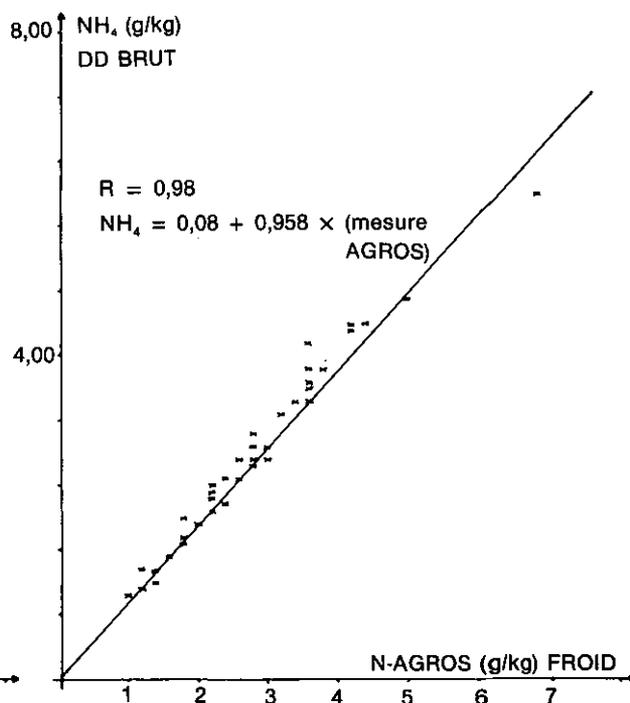


FIGURE 9

RELATION ENTRE L'AZOTE AMMONIACAL
ET LA MESURE AGROS A FROID.



Mesure de l'azote :

– Méthode Agros : utilisable sur le lieu de prélèvement, facile à mettre en œuvre, elle est précise et se révèle particulièrement intéressante pour estimer la teneur en azote ammoniacal des lisiers de porcs. Elle permet également d'évaluer la teneur en azote total du lisier avec une bonne précision. On n'oubliera pas cependant que l'azote ammoniacal représente 50 à 70% de l'azote total kjeldahl des lisiers.

– Electrodes à diffusion gazeuse P NH₃ : cette méthode est également utilisable sur les lisiers de porcs; elle met en œuvre un matériel plus sophistiqué et demande une technicité plus importante pour éviter certaines erreurs. Les concentrations obtenues sont très souvent supérieures à celles obtenues par la méthode habituelle. Ce phénomène est fréquemment rencontré pour les mesures potentiométriques (interférences).

Mesure du potassium :

– Une seule méthode rapide (électrodes sélectives) a été testée. Elle est utilisable et fiable pour les lisiers de porcs. Cependant la fragilité des sondes utilisées (membrane de verre) devrait nous orienter vers la recherche d'électrodes à membranes plastiques récemment apparues sur le marché.

– L'utilisation pratique demande encore quelques adaptations pour rendre les manipulations simples sur le terrain.

CONCLUSION GÉNÉRALE :

Ces trois méthodes rapides apportent des solutions particulièrement intéressantes pour connaître les lisiers de porcs et améliorer leur valorisation-agronomique.

Chaque mesure demande environ 15 mn (préparation et mesure), ce qui est rapide par rapport aux autres méthodes.

La méthode densimétrique précédemment testée peut être ainsi complétée par des mesures plus fines de la concentration en azote ammoniacal et en potassium.

Nous disposons ainsi d'un ensemble d'outils utilisables sur le terrain pour le calcul des doses en fonction du degré de dilution des lisiers et des apports souhaitables pour les cultures.

La méthode de mesure de la teneur en potassium permet d'envisager la détermination des apports complémentaires souvent nécessaires avec le lisier de porcs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMBERGER A., VILSMEIER K., GUTSER R., 1982. Z. Pflanzenernaehr. Bodenk., 145, 325-336.
- BARICA J., 1973. J.Fich.Res.Board. 309, 1389-1392.
- BANWART W.L., TABATABAI M.A., BREMNER J.M., 1972. Comm. in soil science and plant analysis, 3 (6), 449-453.
- BERNARD M., BUSNOT F., 1984. Usuel de chimie générale et minérale. Dunod.ed.Paris.
- BERTRAND M., ARROYO G., 1983. Mise au point d'une méthode rapide d'appréciation de la qualité des lisiers de porcs. CEMAGREF. Etude n° 8.
- BYRNE E., POWER T., 1974. Comm.in soil science and plant analysis, 5 (1), 51-65.
- COPPENET M., 1982. Forum COMIFER 21-22 janvier 1982 (sous-presse).

- DUTHION C., GERMON J.C., 1982. C.R. Acad.Agri.France. Vol 1, 51-65.
- FRANT M.S., ROSS J.W., 1970. Science **167** (3961), 987-988.
- HEDUIT *et al*, 1977. Composition du lisier de porc : Influence du mode d'exploitation. Journées Rech Porcine en France. **9**, 305-320.
- HESSE H.U., HUMMEL H.G., 1980. Wissenschaftliche Zeitschrift der Wilhelm-Pieck, Universität ROSTOCK. **29**, 85-88.
- LADENSON J.H., 1977. J. Lab. Clin. Med., **90** (4), 654.
- TUNNEY H. et MOLLOY S., 1975. Ir. J.Agric.Res., **14**, 71-79.