

## Suivi de minéralisation aérobie : Fourniture d'azote par le sol



Ce document doit être cité de la manière suivante :

Lefébure K., Dellanoy M., Vandenberghe C., Colinet G., 2019. *Suivi de la minéralisation aérobie : fourniture d'azote par le sol*. Dossier GRENeRA **19-09**. 21 p. In De Toffoli M.<sup>1</sup>, Hawotte F.<sup>1</sup>, Vandenberghe C.<sup>1</sup>, Lefébure K.<sup>3</sup>, Durenne B.<sup>2</sup>, Imbrecht O.<sup>1</sup>, Bachelart F.<sup>3</sup>, Weickmans B.<sup>2</sup>, Huyghebaert B.<sup>2</sup>, Lambert R.<sup>1</sup>, Colinet G.<sup>3</sup>, 2020. *Programme de gestion durable de l'azote en agriculture wallonne et volet eau du programme wallon de réduction des pesticides – Rapport d'activités final 2019 des membres scientifiques de la Structure d'encadrement PROTECT'eau*. Université catholique de Louvain, Centre wallon de Recherches agronomiques et Université de Liège - Gembloux Agro-Bio Tech.

## **Table des matières**

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>2. MATÉRIELS ET MÉTHODES</b> .....	<b>6</b>
2.1. ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSES .....	6
2.2. ANALYSES STATISTIQUES .....	7
2.2.1. <i>Ajustement de courbes exponentielles</i> .....	7
2.2.2. <i>Création de variables</i> .....	8
2.2.3. <i>Détermination des facteurs impactant la minéralisation (N)</i> .....	8
<b>3. RÉSULTATS</b> .....	<b>9</b>
3.1. CARACTERISATIONS CHIMIQUES ET PHYSIQUES.....	9
3.1.1. <i>Le pH KCl</i> .....	9
3.1.2. <i>Représentation des différents agrégats dans la structure du sol</i> .....	10
3.1.3. <i>Caractérisation des différents teneurs en carbone</i> .....	10
3.1.4. <i>Réactivité de la matière organique</i> .....	10
3.2. SUIVI DE LA MINÉRALISATION DU CARBONE .....	11
3.3. MINÉRALISATION DU NITRATE .....	14
3.4. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA FOURNITURE D'AZOTE (APPROCHE STATISTIQUE) .....	15
3.4.1. <i>Sélection des données</i> .....	15
3.4.2. <i>Sélections de variables</i> .....	16
<b>4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>21</b>

# 1. Introduction

Afin de minimiser les flux de nitrate d'origine agricole vers l'hydrosphère, la fertilisation des parcelles doit être la mieux maîtrisée possible. Des cultures comme le maïs ou la betterave sont fertilisées au printemps, généralement sans fractionnement. La quantité d'azote apportée est calculée en intégrant différents termes :

1. le **type de culture** et l'estimation de son **rendement** qui permettent d'évaluer le prélèvement d'azote par la culture ;
2. des problèmes inhérents aux parcelles (structure, pH, ...) <sup>1</sup> ;
3. la **date de semis** (qui va impacter le rendement) ;
4. le **reliquat post-récolte** qui est la quantité d'azote inévitablement laissée après la culture ;
5. la **teneur en azote** dans le profil de sol **avant la fertilisation** ;
6. la **fourniture d'azote par le sol**. Au cours de l'année, une partie de l'azote organique du sol est minéralisé et devient disponible pour la culture ;
7. l'**effet de la culture précédente**. Il est connu que la minéralisation des résidus de certaines cultures (par exemple : feuilles de betterave) fournit une quantité d'azote à la culture suivante. À contrario, l'enfouissement de pailles de céréales contribue à diminuer l'azote disponible pour la culture.
8. Le type (la **qualité**) et la **quantité des apports de matière organique**.

Les expérimentations menées par GRENeRA et l'UCL montrent que les termes de ce bilan sont imprécis.

Le *reliquat post-récolte* est généralement sous-estimé. Sur le module de fertilisation disponible sur le site de PROTECT'eau<sup>2</sup>, le reliquat est fixé à 30 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>. Les expérimentations menées sur les cultures de **maïs** en 2014 (DG14-06)<sup>3</sup> et 2015 (DG15-05)<sup>4</sup> et sur le **froment** (DG11-10, DG14-07)<sup>5</sup> montrent que le reliquat est globalement du même ordre de grandeur. Pour la culture de **colza** (NE 19-11-20), le reliquat post-récolte est compris en 20 et 50 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>. Pour les cultures de **légumes** (Deneufbourg et al., 2013)<sup>7</sup>, les reliquats post-récoltes sont généralement compris entre 50 et 100 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>.

Il a également été montré durant certaines de ces expérimentations que les *fournitures d'azote par le sol* et *par la minéralisation des apports de matière organique* sont mal évaluées. Le module de fertilisation PROTECT'eau sous-estime systématiquement ces deux termes.

<sup>1</sup> Ces problèmes devraient être résolus avant l'ajustement de la fertilisation minérale!

<sup>2</sup> <https://protecteau.be/fr/nitrate/agriculteurs/fertilisation-raisonnee/ferti-culture> . Ce module est une transcription informatique du conseil de fertilisation de Requasud.

<sup>3</sup> Vandenberghe C., Oost J-F., Colinet G. 2014. Réponse de la fertilisation azotée en culture de maïs sur les sols crayeux et limoneux de la région de Givry et suivi du reliquat azoté. Dossier GRENeRA 14-06. 17p.

<sup>4</sup> Bah B., Vandenberghe C., Oost J-F., Colinet G. 2015. Réponse de la fertilisation azotée en culture de maïs sur les sols crayeux et limoneux de la région de Givry et suivi du reliquat azoté. Dossier GRENeRA 15-05. 22p.

<sup>5</sup> Vandenberghe C., Bachelart F., Pattyn G., Marcoen J.M., 2011. Survey Surfaces Agricoles. Résultats et interprétations des mesures de reliquat azoté réalisées après la récolte du froment en 2011. Dossier GRENeRA 11-10 10p.

<sup>6</sup> Vandenberghe C., Meza R., Cartryse C., Colinet G. 2014. Suivi de la minéralisation vernal en culture de froment et colza. Résultats d'expérimentations menées à GxABT. Dossier GRENeRA 14-07. 14p.

<sup>7</sup> Deneufbourg M.1, Vandenberghe C.1, Heens B.2, Marcoen J.M.1 (2013) Suivi lysimétrique de la lixiviation de l'azote nitrique et expérimentation en matière de fertilisation azotée et de successions culturales en cultures industrielles légumières. Rapport final, juin 2013. Convention Service Public de Wallonie n°3523/4. Université de Liège, Gembloux Agro-Bio Tech. 125p. + annexes

Entre février et août 2019, un travail de fin d'études (Delannoy, 2019)<sup>8</sup> a été réalisé en collaboration avec l'équipe de GRENeRA afin de mieux comprendre le processus de fourniture d'azote par le sol.

L'objectif de ce dossier est d'améliorer la compréhension du processus de fourniture d'azote par le sol et d'évaluer si d'autres indicateurs que la teneur en carbone des sols (indicateur historique utilisé dans le module de fertilisation de PROTECT'eau) peuvent permettre d'estimer plus précisément cette fourniture.

---

<sup>8</sup> « Détermination de la fraction de matière organique la plus active dans le relargage d'azote au sein d'un sol de culture » – GxABT

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Échantillonnage et analyses

Des parcelles du Survey Surfaces Agricoles<sup>9</sup> ont été échantillonnées les 26 et 28 mars 2019 (tableau 1).

**Tableau 1. Liste des parcelles échantillonnées.**

	<b>Parcelle</b>	<b>Situation</b>	<b>Description</b>
1	SEN 19	Hesbaye	Parcelle cultivée principalement pour la culture de légumes et de pommes de terre. Conversion en BIO depuis 2017.
2	SEN 33	Hesbaye	Parcelle cultivée principalement pour la culture de légumes et de pommes de terre
3	SEN 35	Hesbaye	Parcelle cultivée principalement pour la culture de légumes et de pommes de terre
4	PIR 12	Hesbaye	Parcelle cultivée principalement pour la culture de légumes et de betteraves
5	LHO 3	Hesbaye	Parcelle cultivée principalement pour la culture de betteraves et de colza
6	LHO 45	Hesbaye	La betterave et la chicorée sont les têtes de rotations principales, généralement suivies de deux céréales
7	LHO 95	Hesbaye	La pomme de terre, la betterave et le lin sont les têtes de rotations principales, généralement suivies de deux céréales
8	SEU 29	Hesbaye	Parcelle cultivée principalement pour la culture de légumes
9	GEO 2	Famenne	Parcelle cultivée pour la production de fourrage (maïs, luzerne) et de céréales (épeautre, triticale, froment). Conversion en BIO depuis 2015.
10	GEO 3	Famenne	Parcelle cultivée pour la production de fourrage (maïs, ray-grass). Conversion en BIO depuis 2015.
11	LHA 49	Famenne	Parcelle cultivée par une alternance de céréales et de maïs ou de colza
12	LHA 54	Famenne	Parcelle cultivée par une alternance de céréales et de maïs ou de colza
13	BOS 10	Hainaut	Parcelle cultivée pour la culture de pommes de terre. Une prairie temporaire précède souvent la culture de pommes de terre
14	BOS 30	Hainaut	Parcelle cultivée par alternance de maïs et de pommes de terre
15	PAQ 15	Condroz	La betterave et le colza sont les têtes de rotations principales, généralement suivies de deux céréales
16	VER 64	Condroz	Rotation triennale (froment, escourgeon et colza)
17	STE 41	Condroz	Alternance de céréales et de maïs
18	STE 42	Condroz	Alternance de céréales et de maïs

Remarquons que les parcelles GEO 2, PAQ 15 et STE 41 ont été divisées en fonction de leurs caractéristiques pédologiques :

- Dans la parcelle GEO 2, on retrouve une partie limoneuse et une partie limono-caillouteuse à charge calcaire.
- Dans la parcelle PAQ 15, on retrouve une partie limoneuse et une partie limono-caillouteuse à charge de silice.
- Dans la parcelle STE 41, on retrouve une partie limoneuse et une partie limono-caillouteuse à charge de silice et de calcaire.

<sup>9</sup> Ensemble des parcelles valorisées pour produire les références APL annuelles

Sur l'ensemble des échantillons, les analyses suivantes ont été réalisées :

- dosage de la teneur en nitrate (sur sol frais, tamisé à 8 mm)
- tamisage humide des sols (à partir du sol sec, tamisé à 2 mm)
  - sols bruts (tamisé à 2 mm)
  - micro-agrégats (< 250  $\mu\text{m}$ ) ( $\mu\text{a}$ )
  - macro-agrégats (> 250  $\mu\text{m}$ ) ( $\text{Ma}$ )
- dosage de la teneur en carbone (COT<sup>10</sup> et CHW<sup>11</sup>) et en azote total des sols et des différents agrégats (sol sec)
- pH KCl (sol sec, tamisé à 2 mm)
- incubation (aérobie ; 77 jours 20°C) des sols et des différents agrégats (sol sec)
- dosage de la teneur en nitrate post-incubation des sols (bruts)

Une description détaillée des analyses est présentée dans le document original du travail de fin d'études (Dellanoy, 2019).

Traditionnellement, la fourniture d'azote est estimée à partir du taux d'humus du sol. Cette fourniture est évaluée par la différence entre la teneur en nitrate après une incubation et celle mesurée avant l'incubation.

Afin d'améliorer l'estimation de cette fourniture, d'autres paramètres sont analysés (carbone, azote, pH). Ce travail vise principalement à évaluer le gradient de minéralisation au sein des différentes fractions du sol. Pour ce faire, les agrégats du sol ont été séparés par tamisage humide.

## 2.2. Analyses statistiques

Le volume de données collectées durant l'incubation est assez conséquent, car trois répliques ont systématiquement été réalisées pour chaque échantillon. Par ailleurs, l'expérimentation a duré près de 80 jours.

Les traitements mathématiques et statistiques des données permettent de synthétiser le jeu de données. Comme on le verra au paragraphe 2.2.1, l'ensemble des mesures de respirations est synthétisé par une fonction exponentielle à deux coefficients.

Avant d'évaluer le(s) meilleur(s) prédicteur(s) de la fourniture d'azote (paragraphe 2.2.3), de nouvelles variables ont été créées à partir des fonctions exponentielles (paragraphe 2.2.2).

### 2.2.1. *Ajustement de courbes exponentielles*

Des courbes exponentielles (équation 1) ont été ajustées par l'algorithme de Levenberg-Marquardt (R - minpack.lm) (Elzhov, 2016)<sup>12</sup> sur les mesures de respiration (sol brut,  $\mu\text{a}$  et  $\text{Ma}$ ) exprimées par rapport à la teneur en carbone des sols (ou des différents agrégats).

<sup>10</sup> Carbone organique total

<sup>11</sup> Carbone extrait à l'eau chaude

<sup>12</sup> <https://cran.r-project.org/web/packages/minpack.lm/minpack.lm.pdf>

$$R(t) = \alpha * (1 - \exp\{-\beta * t\}) \quad (1)$$

Où :  $R(t)$  est la respiration mesurée au cours du temps [ $g_C/g_{C_{sol}}$ ]  
 $\alpha$  [ $g_C/g_{C_{sol}}$ ] et  $\beta$  [ $jour^{-1}$ ] sont deux paramètres estimés.  $\alpha$  est l'estimateur de la respiration maximum (lorsque le temps croît indéfiniment) et  $\beta$  est un estimateur de la vitesse de la respiration.  
 $t$  est le temps [jour]

L'expérimentation n'a pas été menée sur une période suffisamment longue pour pouvoir comparer le devenir du carbone à celui du sol sur du très long terme. La (relativement courte) durée de l'expérimentation justifie le choix de la fonction d'ajustement par rapport à d'autres qui intégreraient une somme de fonction exponentielle (équation 2) qui elles, prennent en compte le processus de minéralisation du carbone à long terme.

$$R(t) = \sum_i \alpha_i * (1 - \exp\{-\beta_i * t\}) \quad (2)$$

### 2.2.2. Création de variables

En plus des paramètres mesurés (C, N, C/N, ...) et des paramètres modélisés ( $\alpha$  et  $\beta$ ) pour les différentes fractions, de nouvelles variables ont été créées par la combinaison des variables précédemment citées :

1. **le rapport entre  $\beta$  et  $\alpha$**  pour chaque fraction ;
2. **la respiration** estimée aux jours ( $t = 20, 40, 60$  et  $80$ ) [ $\hat{R}(t)$ ], calculée à partir des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  (équation 3) pour chaque fraction et ;

$$\hat{R}(t) = \alpha * (1 - \exp\{-\beta * t\}) \quad (3)$$

3. **le carbone 'minéralisable'** (équation 4), une constante.

$$C_{minéralisable} = \frac{\alpha}{COT} \quad (4)$$

### 2.2.3. Détermination des facteurs impactant la minéralisation (N)

La minéralisation de l'azote durant l'incubation ou plus simplement la fourniture d'azote est modélisée statistiquement par l'utilisation de régressions linéaires simples (une variable explicative) et multiples (plusieurs variables explicatives).

Notons également qu'après une analyse en composante principale, une régression linéaire a été réalisée<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> L'utilisation de l'ACP et de la régression sur ses composantes principales ne permettent pas d'améliorer la prédiction.



### 3. Résultats

#### 3.1. Caractérisations chimiques et physiques

Le tableau 2 reprend les principales caractéristiques chimiques et physiques des échantillons.

**Tableau 2. Caractérisations chimiques et physiques des échantillons.**

Échantillons	pH	% Ma*	COT [%o]			CHW [%o]			N [%]		
			brut*	Ma	µa*	brut	Ma	µa	brut	Ma	µa
SEN 33	6,9	34,8	11,0	13,3	8,7	0,3	0,3	0,4	0,11	0,11	0,09
SEN 35	6,9	23,2	11,9	16,3	10,2	0,4	0,4	0,4	0,12	0,13	0,11
SEN 19	6,6	41,6	12,1	13,3	9,5	0,3	0,3	0,2	0,11	0,12	0,11
PIR 12	7,6	37,6	14,2	20,6	10,8	0,3	0,5	0,3	0,11	0,11	0,10
SEU 29	7,4	17,8	12,6	20,7	9,7	0,3	0,4	0,3	0,12	0,12	0,10
LHO 45	7,2	23,0	15,9	24,3	11,7	0,4	0,5	0,3	0,14	0,16	0,12
LHO 3	7,5	27,8	16,0	22,9	12,1	0,4	0,4	0,3	0,13	0,15	0,12
LHO 95	6,6	40,5	21,5	26,0	16,6	0,4	0,5	0,3	0,18	0,17	0,16
GEO 3	6,5	43,5	10,2	11,1	13,2	0,4	0,4	0,4	0,11	0,13	0,15
GEO 2 lim	6,0	30,6	11,1	8,3	11,5	0,5	0,3	0,4	0,12	0,10	0,13
GEO 2 calc	7,0	35,8	15,1	14,6	16,0	0,6	0,5	0,4	0,16	0,15	0,18
LHA 49	6,1	41,8	11,5	12,5	10,0	0,4	0,5	0,5	0,12	0,13	0,11
LHA 54	6,5	34,7	12,8	13,9	13,7	0,5	0,4	0,3	0,14	0,14	0,15
PAQ 15 lim	7,4	30,4	12,6	13,7	12,3	0,3	0,4	0,4	0,13	0,14	0,14
PAQ 15 sil	7,5	27,1	12,1	11,5	12,3	0,4	0,5	0,5	0,13	0,12	0,14
BOS 10	6,7	27,0	16,3	22,3	12,1	0,4	0,5	0,4	0,13	0,15	0,12
BOS 30	7,1	36,8	13,2	13,7	11,7	0,4	0,5	0,4	0,12	0,13	0,13
VER 64	4,8	61,0	18,3	15,0	11,8	0,6	0,6	0,5	0,20	0,16	0,13
STE 42	6,9	25,5	11,8	14,1	10,9	0,4	0,6	0,4	0,13	0,13	0,12
STE 41 lim	6,7	41,8	10,3	11,3	8,3	0,4	0,3	0,3	0,11	0,11	0,10
STE 41 calc-sil	7,5	62,5	11,7	11,5	12,2	0,4	0,5	0,4	0,12	0,12	0,13

\* µa : micro-agrégat ; la taille des agrégats est inférieure à 250µm.

\* Ma : macro-agrégat ; la taille des agrégats est supérieure à 250 µm.

##### 3.1.1. Le pH KCl

La gamme de variation du pH est assez étendue ; entre 4,8 et 7,6. Le minimum, anormalement bas pour un sol agricole, est observé pour l'échantillon VER 64 et le maximum pour l'échantillon PIR 12. Neuf échantillons ont un pH supérieur ou égal à 7.

La parcelle VER 64 est cultivée par une rotation froment escourgeon colza. Les parcelles dont le pH est basique sont principalement cultivées pour la culture de légumes (PIR 12 et SEU 29), de betteraves, chicorées et colza (PIR 12, LHO 3, LHO 45 et PAQ 15) et de maïs et de pommes de terre (BOS 30).

Le pH des parcelles est lié aux pratiques culturales (amendements ...) et à la pédologie. On voit que sur des parcelles identiques (par ex : GEO 2 ; STE 41), le pH dépend de la zone échantillonnée. En zone calcaire, le pH est logiquement plus élevé.

Le pH de certains micro- et macro-agrégats a également été mesuré afin de le comparer à celui du sol brut (tableau 3). On remarque que le pH est relativement homogène au sein des différentes sous fractions. Les variations de pH à très petite échelle (acidification de la rhizosphère) ne sont pas observables par ce type de fractionnement.

Tableau 3. Comparaison des  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  au sein des différentes fractions du sol (trois répétitions).

Échantillons	pH		
	brut	Ma	µa
PIR 12	7,54 – 7,48	7,50 – 7,47	7,50 – 7,47
LHO 3	7,41 – 7,33	7,28 – 7,26	7,34 – 7,21
STE 41 lim	6,67 – 6,65	6,75 – 6,79	6,70 – 6,64

### 3.1.2. Représentation des différents agrégats dans la structure du sol

La part de macro-agrégats est, à l'exception de l'échantillon VER 64 et du sous échantillon STE 41 calc-sil, de l'ordre de 32,7 %. La part de macro-agrégats observée dans ces deux échantillons est près de deux fois plus importante que celle observée en moyenne dans les autres échantillons.

### 3.1.3. Caractérisation des différentes teneurs en carbone

La teneur en carbone (COT) du sol brut varie d'environ 10 à 22  $\text{g}_C \text{ kg}_{\text{sol}}^{-1}$ .

On remarque que la teneur en carbone des macro-agrégats est plus importante que celle des micro-agrégats. Le test d'égalité des moyennes apparié confirme cette observation (différence moyenne de 4 ‰ ; p-value < 0,001).

Sur les parcelles GEO 2 et GEO 3 et sur les sous parcelles PAQ 15 sil et STE 41 calc-sil la teneur en carbone des micro-agrégats est supérieure à celle des macro-agrégats. Il n'est pas possible, à partir des données disponibles comme l'itinéraire cultural, les pratiques culturales, les fertilisations organiques ou encore des régions agricoles d'expliquer ces observations. Les différents cortèges minéralogiques (non étudié dans ce travail) pourraient expliquer une partie des différences observées dans ces des sols (Fernández-Ugaldea et al., 2013)<sup>14</sup>.

### 3.1.4. Réactivité de la matière organique

La réactivité de la matière organique est généralement assimilée à son rapport C/N. Plus le rapport C/N est élevé, plus l'azote est limitant pour les activités microbiennes.

À partir des données du tableau 2, on peut calculer le rapport C/N dans les différentes fractions de sol et sur le sol brut (tableau 4). Le rapport C/N des macro-agrégats est, généralement, supérieur à celui des micro-agrégats. On observe une différence, calculée par le test t de Student apparié, de 2,5 (p-value < 0,001).

On a constaté au paragraphe précédent que la teneur en carbone était, sauf pour cinq échantillons, plus importante dans les macro-agrégats que dans les micro-agrégats. On constate également que le rapport C/N de ces cinq échantillons est plus élevé dans les micro- que dans les macro-agrégats ; ce qui est à nouveau en contradiction par rapport à ce qui est observé pour les autres échantillons et ce qui est communément admis scientifiquement (von Lützow et al., 2007)<sup>15</sup>.

<sup>14</sup> doi: 10.1111/ejss.12046

<sup>15</sup> doi:10.1016/j.soilbio.2007.03.007

Tableau 4. Rapport C/N des différents échantillons.

Échantillons	C/N		
	brut	Ma	$\mu\alpha$
SEN 33	11,0	13,3	8,7
SEN 35	11,9	16,3	10,2
SEN 19	12,1	13,3	9,5
PIR 12	14,2	20,6	10,8
SEU 29	12,6	20,7	9,7
LHO 45	15,9	24,3	11,7
LHO 3	16,0	22,9	12,1
LHO 95	21,5	26,0	16,6
GEO 3	10,2	11,1	13,2
GEO 2 lim	11,1	8,3	11,5
GEO 2 calc	15,1	14,6	16,0
LHA 49	11,5	12,5	10,0
LHA 54	12,8	13,9	13,7
PAQ 15 lim	12,6	13,7	12,3
PAQ 15 sil	12,1	11,5	12,3
BOS 10	16,3	22,3	12,1
BOS 30	13,2	13,7	11,7
VER 64	18,3	15,0	11,8
STE 42	11,8	14,1	10,9
STE 41 lim	10,3	11,3	8,3
STE 41 calc-sil	11,7	11,5	12,2

### 3.2. Suivi de la minéralisation du carbone

La figure 1 illustre l'évolution de la quantité cumulée de carbone respiré (rapporté à la quantité de carbone initiale) au cours du temps. Sur ces données expérimentales, l'équation 1, présentée au paragraphe 2.2.1, a été ajustée.

La figure 1 a été construite afin de mettre en évidence l'influence des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ , indépendamment l'un de l'autre. Ainsi, les figures 1 A et B permettent de comparer l'influence du coefficient  $\alpha$ ; le coefficient  $\beta$  étant plus ou moins constant ( $\text{jour}^{-1}$ ). Les figures 1 C et D montrent l'influence du coefficient  $\beta$ ,  $\alpha$  valant environ  $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ } 0,03 \text{ gC/gC}_{\text{sol}}$ .

Plus le coefficient  $\alpha$  est important (figure 1 B vs 1 A), plus le stock de carbone est facilement minéralisable. Plus le coefficient  $\beta$  est important (figure 1 C vs 1 D), plus le stock de carbone est rapidement minéralisable.

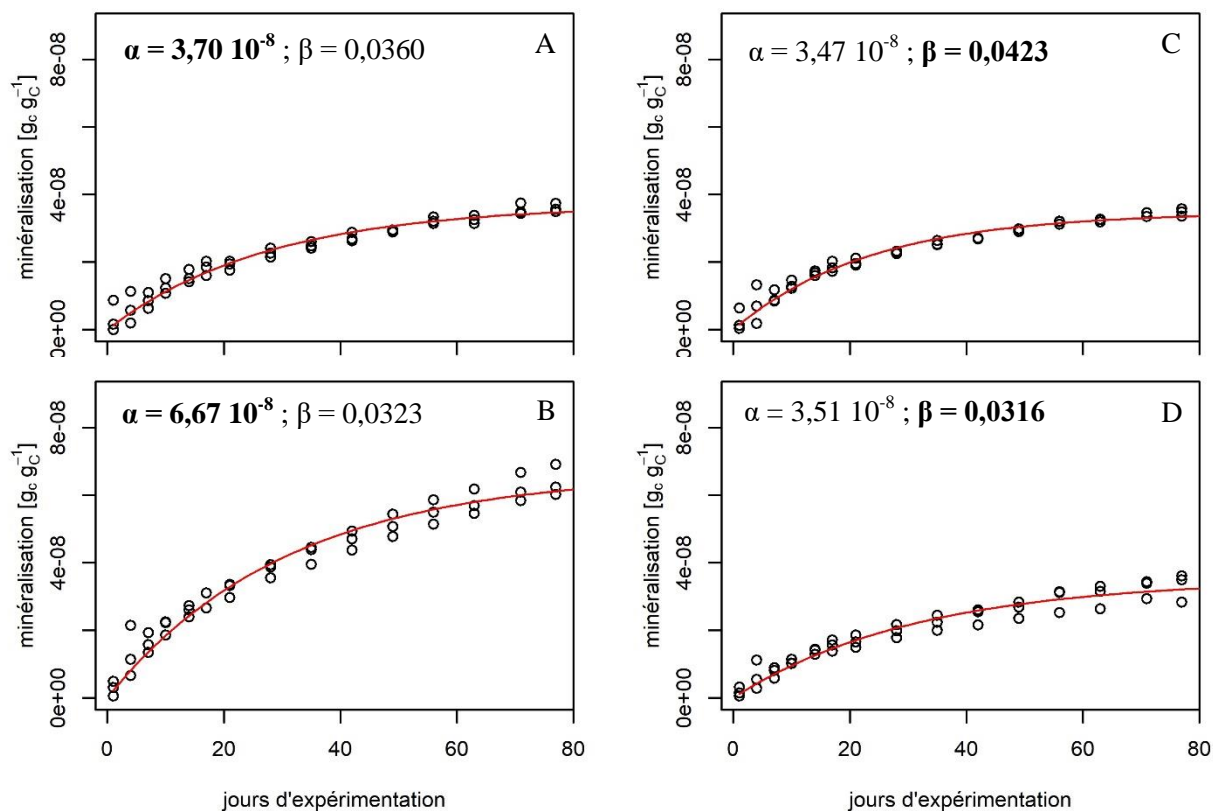


Figure 1. Évolution de la respiration des sols [A] SEN 33 (brut), [B] STE 42 (brut), [C] SEN 35 (brut) et [D] SEU 29 (brut).

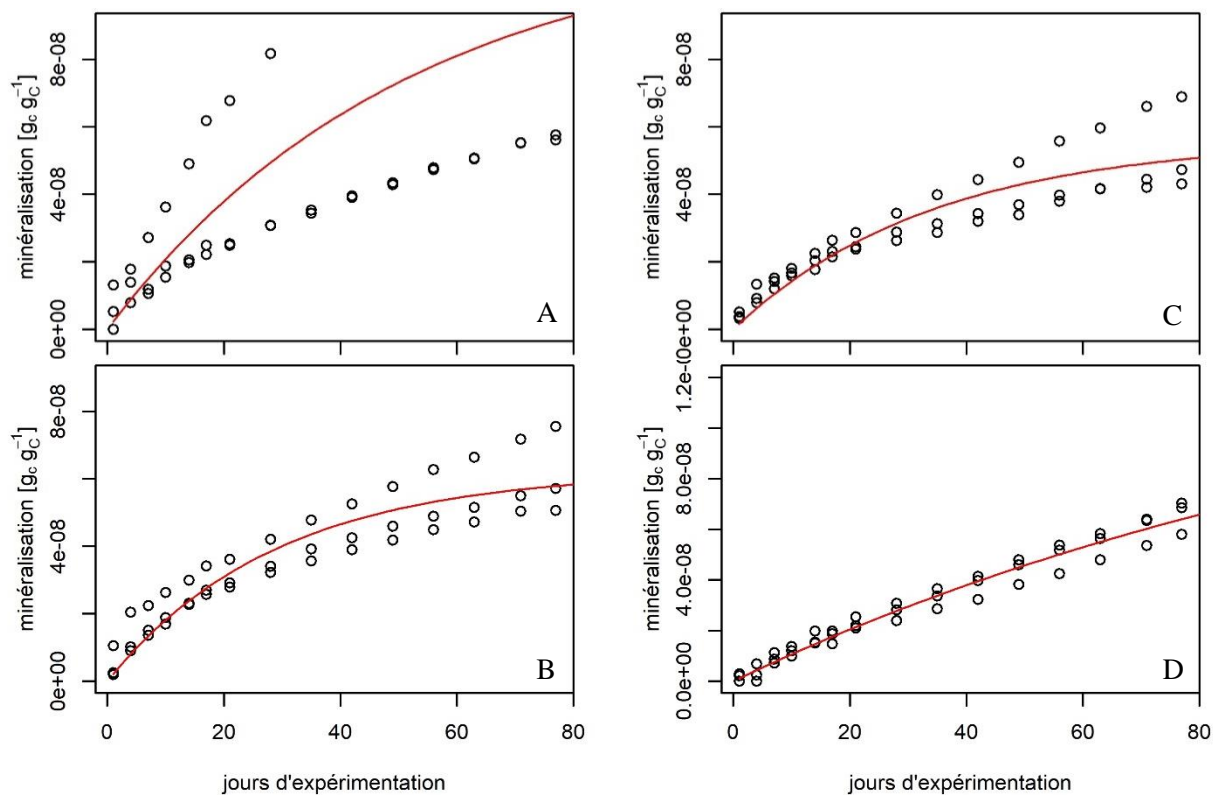


Figure 2. Évolution de la respiration pour les échantillons [A] GEO 2 calc (brut), [B] LHA 49 (brut), [C] PAQ 15 lim (brut) et [D] PAQ 15 lim (micro).

Notons que des différences de respiration importantes, se marquant en fin de l'incubation, résultent probablement<sup>16</sup> d'une infiltration d'air dans les bords d'incubation (perte d'étanchéité du joint) (figures 2 A, B, C). Les valeurs aberrantes ont été supprimées.

Le tableau 5 reprend l'estimation des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  obtenus par modélisation. Si l'on analyse l'équation 1, on comprend aisément que  $\alpha$  est la valeur de l'asymptote horizontale de la fonction modélisée. Elle représente donc la part du carbone du sol minéralisable. Notons que les répétitions problématiques ont été supprimées du jeu de données avant l'ajustement de la fonction exponentielle.

**Tableau 5. Liste des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$ .**

Échantillons	brut		Ma		$\mu\alpha$	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
SEN 33	$3,70 \cdot 10^{-8}$	0,0360	$5,71 \cdot 10^{-8}$	0,0235	$8,88 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0226\ddagger$
SEN 35	$3,47 \cdot 10^{-8}$	0,0423	$4,28 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0313\ddagger$	$8,62 \cdot 10^{-8}$	0,0178
SEN 19	$3,20 \cdot 10^{-8}$	0,0345	$5,01 \cdot 10^{-8}$	0,0295	$8,04 \cdot 10^{-8}$	0,0218
PIR 12	$3,66 \cdot 10^{-8}$	0,0350	$6,63 \cdot 10^{-8}$	0,0088	$1,11 \cdot 10^{-7}$	0,0094
SEU 29	$3,51 \cdot 10^{-8}$	0,0316	$4,26 \cdot 10^{-8}$	0,0194	$9,20 \cdot 10^{-8}$	0,0146
LHO 45	$3,91 \cdot 10^{-8}$	0,0304	$4,05 \cdot 10^{-8}$	0,0234	$9,18 \cdot 10^{-8}$	0,0150
LHO 3	$3,98 \cdot 10^{-8}$	0,0277	$4,08 \cdot 10^{-8}$	0,0256	$1,06 \cdot 10^{-7}$	0,0108
LHO 95	$3,53 \cdot 10^{-8}$	0,0280	$3,98 \cdot 10^{-8}$	0,0266	$7,36 \cdot 10^{-8}$	0,0129
GEO 3	$6,31 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0305\ddagger$	$8,69 \cdot 10^{-8}$	0,0168	$8,49 \cdot 10^{-8}$	0,0137
GEO 2 lim	$6,34 \cdot 10^{-8}$	0,0248	$7,47 \cdot 10^{-8}$	0,0229	$6,36 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0205\ddagger$
GEO 2 calc	$6,52 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0240\ddagger$	$6,90 \cdot 10^{-8}$	0,0242	$6,17 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0157\ddagger$
LHA 49	$5,55 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0350\ddagger$	$5,77 \cdot 10^{-8}$	0,0621	$8,79 \cdot 10^{-8}$	0,0201
LHA 54	$4,74 \cdot 10^{-8}$	0,0358	$6,10 \cdot 10^{-8}$	0,0227	$7,76 \cdot 10^{-8}$	0,0131
PAQ 15 lim	$4,48 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0378\ddagger$	$6,50 \cdot 10^{-8}$	0,0285	$1,44 \cdot 10^{-7}$	0,0076
PAQ 15 sil	$5,81 \cdot 10^{-8}$	0,0323	$5,97 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0242\ddagger$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	0,0109
BOS 10	$4,42 \cdot 10^{-8}$	0,0303	$3,86 \cdot 10^{-8}$	0,0373	$8,24 \cdot 10^{-8}$	0,0162
BOS 30	$4,32 \cdot 10^{-8}$	0,0363	$5,62 \cdot 10^{-8}$	0,0482	$1,03 \cdot 10^{-7}$	0,0144
VER 64	$3,70 \cdot 10^{-8}$	0,0372	$6,02 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0250\ddagger$	$9,53 \cdot 10^{-8}$	0,0229
STE 42	$6,67 \cdot 10^{-8}$	0,0323	$7,34 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0252\ddagger$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	0,0173
STE 41 lim	$7,04 \cdot 10^{-8}$	0,0283	$6,35 \cdot 10^{-8}$	0,0256	$1,14 \cdot 10^{-7}\ddagger$	$0,0168\ddagger$
STE 41 calc-sil	$8,86 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0234\ddagger$	$8,45 \cdot 10^{-8}$	0,0253	$9,39 \cdot 10^{-8}\ddagger$	$0,0182\ddagger$

‡ Calculé à partir de deux répétitions, la troisième ayant été supprimée.

† Calculé à partir d'une répétition, les deux autres ayant été supprimées.

Dans la littérature scientifique (von Lützow et al., 2007)<sup>17</sup>, il est souvent considéré que la part du COT située dans les macro-agrégats est plus réactive que celle située dans les micro-agrégats, car la disponibilité du carbone est plus importante dans les macro-agrégats que celle du carbone des micro-agrégats (liaison du carbone aux particules de sol).

Les coefficients  $\alpha$  estimés pour la minéralisation des micro-agrégats sont très généralement plus importants que ceux observés pour la minéralisation du sol brut et des macro-agrégats. Cette observation laisse à penser que le processus de séparation a rendu une partie du carbone contenu dans les micro-agrégats disponible aux microorganismes alors que ce carbone ne le serait pas sans fragmentation.

On peut calculer des corrélations négatives entre le rapport C/N et le coefficient bêta. Seule la corrélation calculée à partir du  $C/N_{\text{micro}}$  et le  $\beta_{\text{micro}}$  (-0,52) est statistiquement significative (p-value = 0,016).

<sup>16</sup> Ne peut pas être vérifié

<sup>17</sup> doi:10.1016/j.soilbio.2007.03.007

### 3.3. Minéralisation du nitrate

La teneur en nitrate pré- et post-incubation a été mesurée (tableau 6). Comme on pouvait s'y attendre, la concentration en nitrate augmente au fur et à mesure de l'expérimentation. Sur la période de minéralisation, on observe une variation de la teneur en nitrate comprise entre 20,5 et 52 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kg<sub>sol</sub><sup>-1</sup>.

La teneur en nitrate de l'échantillon PAQ 15 lim a été mesurée à trois reprises<sup>18</sup> afin d'estimer la précision de la mesure post-incubation. Le coefficient de variation est de 18,3 %.

En faisant les hypothèses suivantes :

- La densité de la couche 0-30 cm est de 1350 kg m<sup>-3</sup>,
- La charge caillouteuse est nulle,
- L'humidité est négligeable ;

La gamme de variation observée (20,5 ; 52 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kg<sub>sol</sub><sup>-1</sup>) correspond globalement à une production d'azote nitrique comprise entre 80 et 210 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>. La moyenne des observations est de 165 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>.

*L'analyse des résultats montre que la production d'azote nitrique durant une incubation de 77 jours à la température de 20°C, soit 1540 degrés-jours peut conduire à la production de nitrate comprise entre 80 et 210 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>. Bien qu'obtenues en conditions contrôlées, ces valeurs sont largement supérieures à la valeur (maximum) du conseil de fertilisation prodigué en ligne par PROTECT'eau (100 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ha<sup>-1</sup>).*

<sup>18</sup> La teneur en nitrate des trois répétitions était de 38,1 ; 45,0 et 54,9 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kg<sub>sol</sub><sup>-1</sup>.

Tableau 6. Teneur en nitrate pré- et post-incubation.

Échantillons	Teneur en nitrate initiale [mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> kg <sub>sol</sub> <sup>-1</sup> ]	Teneur en nitrate finale [mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> kg <sub>sol</sub> <sup>-1</sup> ]	Variation [mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> kg <sub>sol</sub> <sup>-1</sup> ]
SEN 33	0,6	39,0	38,4
SEN 35	0,9	37,4	36,5
SEN 19	2,7	41,2	38,5
PIR 12	1,4	36,4	35,0
SEU 29	2,4	35,8	33,4
LHO 45	4,3	52,1	47,8
LHO 3	6,3	39,2	32,9
LHO 95	5,2	51,6	46,4
GEO 3	0,9	51,8	50,9
GEO 2 lim	2,0	42,7	40,7
GEO 2 calc	1,7	51,2	49,5
LHA 49	1,1	43,5	42,5
LHA 54	9,6	52,0	42,4
PAQ 15 lim	3,5	46,0*	42,5
PAQ 15 sil	2,1	46,2	44,1
BOS 10	2,4	22,9	20,5
BOS 30	6,6	42,5	35,9
VER 64	13,7	62,0	48,3
STE 42	2,8	54,9	52,1
STE 41 lim	1,7	38,2	36,5
STE 41 calc-sil	3,1	45,4	42,3

### 3.4. Paramètres influençant la fourniture d'azote (approche statistique)

#### 3.4.1. Sélection des données

Durant l'expérience de minéralisation, la production d'azote nitrique de l'échantillon BOS 10 a été beaucoup plus faible (20,5 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kg<sub>sol</sub><sup>-1</sup>) que celle observée pour les autres échantillons (en moyenne, 41,8 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kg<sub>sol</sub><sup>-1</sup>) (figure 3).

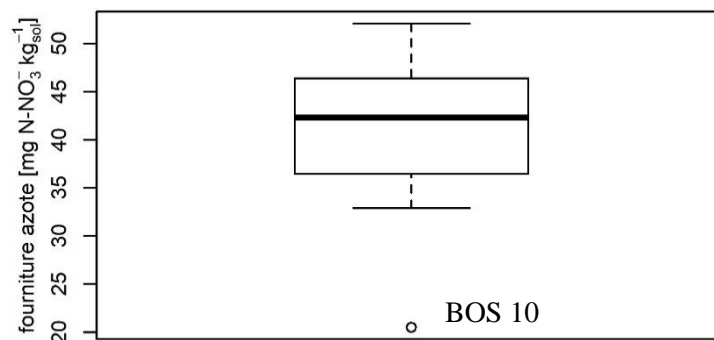


Figure 3. Boîte à moustache de la distribution de la minéralisation du nitrate lors de l'incubation.

Le test de Shapiro-Wilk permet d'accepter l'hypothèse de normalité de la distribution de la production fourniture d'azote durant l'incubation.

Comme on n'observe qu'une seule valeur extrême de fourniture d'azote, celle-ci sera retirée de la base de données afin de ne pas construire une relation (linéaire ou multilinéaire) basée sur une population normale et une valeur extrême.

### 3.4.2. Sélections de variables

Dans le module de fertilisation PROTECT'eau, les principaux indicateurs permettant d'évaluer la fourniture d'azote par le sol sont :

1. le taux d'humus défini en multipliant la teneur en carbone organique total par 1,72 et
2. la fréquence des apports de matières organiques.

Les mesures réalisées dans le cadre du travail de fin d'étude permettent d'évaluer la pertinence de la teneur en carbone organique total dans l'évaluation de la fourniture d'azote (figure 4). On constate clairement l'absence de relation linéaire entre la teneur en COT et la fourniture d'azote ( $R^2 = 0,04$ ). La teneur en azote organique dans les micro-agrégats est un meilleur indicateur ( $R^2 = 0,41$ ).

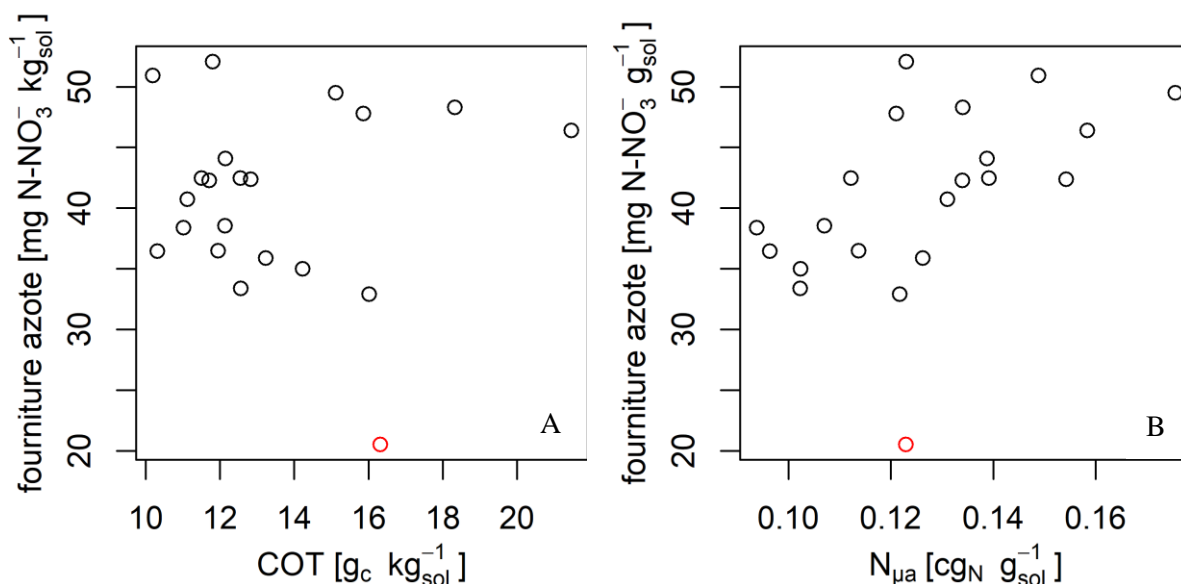


Figure 4. Relation entre la fourniture d'azote durant l'incubation et la teneur en carbone organique total (A) ou la teneur en azote organique dans les micro-agrégats (B). Le point rouge (BOS 10) a été supprimé du jeu de données.

La fourniture d'azote ( $F_{N-NO_3^-}$ ) par le sol lors de l'incubation a pu être modélisée par l'équation 5 avec un  $R^2$  de 0,61.

Pour rappel (§2.2.2), la variable  $\hat{R}(20)_{\mu a}$  est l'estimation de la respiration après 20 jours d'incubation des micro-agrégats calculée a posteriori sur base de l'ensemble des données de l'incubation et le paramètre  $N_{\mu a}$  est la teneur en azote dans les micro-agrégats.

$$F_{N-NO_3^-} = -5,371 + 260,2 N_{\mu a} + 5,76 * 10^8 \hat{R}(20)_{\mu a} \quad (5)$$

Le paramètre  $N_{\mu a}$  est le plus important et le plus facile à obtenir. Dans la mesure où ces expérimentations pourraient être utilisées pour améliorer le conseil de fertilisation, seules les données



facilement accessibles seront utilisées. L'équation (6) linéaire à une variable explicative ( $R^2$  de 0,41) pourrait alors être utilisée (figure 4 B).

$$F_{N-NO_3^-} = 20,003 + 172,35 N_{\mu a} \quad (6)$$

Dans le module de fertilisation utilisé PROTECT'eau, basé sur les préconisations de l'ASBL REQUASUD ; elles-mêmes basées sur le logiciel AZOBIL, la fourniture d'azote par le sol est calculée par plusieurs équations (7 à 11)<sup>19</sup>.

La fourniture d'azote par le sol est calculée en multipliant deux produits (équation 7).

$$F_{N-NO_3^-} = Q_N * C_{rf} \quad (7)$$

Où :  $Q_N$  est la quantité d'azote soumise à la minéralisation  
 $C_{rf}$  est un coefficient relatif à la fréquence des apports de matières organiques. Il varie de 0,9 à 1,2 selon la fréquence des apports.

$Q_N$  est défini par le produit de trois facteurs (équation 8).

$$Q_N = Mas_{sol} * N_{humus} * K_m \quad (8)$$

Où :  $Mas_{sol}$  est la masse de terre fine rapportée à hectare [ $T ha^{-1}$ ] (équation 9)  
 $N_{humus}$  est la teneur en azote organique [%]. Si ce terme n'est pas connu, il peut être estimé à partir de la teneur en C et d'un rapport C/N moyen estimé à l'échelle d'une région.  
 $K_m$  est le coefficient de minéralisation (équation 10)

La masse de terre fine est simplement calculée en tenant compte du volume de sol, de la densité apparente du sol et de la charge caillouteuse (équation 9).

$$Mas_{sol} = 100 * P_c * D_a * (1 - C_c) \quad (9)$$

Où :  $P_c$  est la profondeur de la couche arable [cm]  
 $D_a$  est la densité apparente (1.35  $T/m^3$  entre 0 et 30 cm et 1.5  $T/m^3$  en dessous)  
 $C_c$  est la charge caillouteuse [%]

Le coefficient de minéralisation dépend des propriétés du sol et du climat (équation 10)

$$K_m = \frac{1200 F_c}{(Arg + 200) (0,3 * CaCO_3 + 200)} \quad (10)$$

Où :  $F_c$  est un facteur climatique (équation 11)  
 $Arg$  est la teneur en argile [%]  
 $CaCO_3$  est le taux de calcaire [%]

Enfin, le facteur climatique dépend exclusivement de la température moyenne (équation 11).

<sup>19</sup> Les abréviations des différents termes peuvent changer du document original afin de conserver une cohérence dans l'ensemble du document.

$$Fc = (0,2 * T_{moy}) - 1 \quad (11)$$

Finalement, un bornage supérieur et inférieur est appliqué sur les valeurs obtenues. Il dépend du coefficient d'occupation des sols (COS). Retenons que pour une céréale d'hiver (COS = 0.5), la fourniture d'azote est bornée entre 20 et 50 kg N-NO<sub>3</sub> ha<sup>-1</sup>.

La fourniture d'azote a été calculée à partir du module de fertilisation PROTECT'eau en faisant les hypothèses suivantes :

1. Le coefficient C<sub>rf</sub> est considéré à sa valeur maximum (1,2)
2. La profondeur de la couche est de 30 cm, sa densité apparente est de 1,35 T m<sup>-3</sup> et la charge caillouteuse est nulle. Le sol ayant été tamisé avant l'incubation.
3. La teneur en argile a par le passé été mesurée pour certaines parcelles. Pour les autres, marquée du sigle (‡), elle a été évaluée à partir des informations disponibles (tableau 7).

Les parcelles SEN 33, 35 et 19 sont situées à proximité de la parcelle PIR 12. Leur teneur en argile a été assimilée ;

La teneur en argile de la parcelle LHO 95 est la moyenne des teneurs en argile des parcelles LHO 3 et 45 ;

La teneur en argile de la sous parcelle GEO 2 calc est assimilée à celle de la sous parcelle GEO 2 lim ;

La teneur en argile de la parcelle PAQ 15 a été estimée sur base de la teneur en argile de deux autres parcelles pour lesquelles des mesures avaient été réalisées ;

Les teneurs en argile des parcelles LHA ont été fixées à 190 ‡ ;

La teneur en argile de la parcelle BOS 30 a été évaluée par celle de la parcelle BOS 10 ;

Enfin, les teneurs en argile des parcelles STE 42 et 41 calc-sil ont été évaluée sur base de celle de la parcelle STE 41 lim.

**Tableau 7. Teneur en argile.**

Échantillons	Arg [‰]	Échantillons	Arg [‰]
SEN 33	190‡	LHA 49	190‡
SEN 35	190‡	LHA 54	190‡
SEN 19	190‡	PAQ 15 lim	200‡
PIR 12	190	PAQ 15 sil	200‡
SEU 29	200	BOS 10	150
LHO 45	190	BOS 30	150‡
LHO 3	210	VER 64	150
LHO 95	200‡	STE 42	170‡
GEO 3	200	STE 41 lim	170
GEO 2 lim	180	STE 41 calc-sil	170‡
GEO 2 calc	180‡		

‡ Teneur non mesurée.

4. Le taux de calcaire n'a jamais été mesuré. Il est fixé à zéro.
5. La température moyenne est de 11°C, valeur par défaut dans le module que soit la situation géographique. Ce qui entraîne que le facteur climatique est de 1,2.

Le tableau 8 présente la fourniture d'azote par le sol estimée sur base des résultats obtenus lors de l'incubation en faisant les hypothèses d'une fourniture d'azote par une couche de 30 cm d'épaisseur dont la densité apparente est de 1,35 T ha<sup>-1</sup>. Il reprend également les fournitures d'azote estimées par les

modèles à une et deux variables (équations 5 et 6) et par le module de fertilisation utilisé par PROTECT'eau ; avec et sans bornage.

**Tableau 8. Fourniture d'azote [ $\text{kg N-NO}_3^- \text{ kg}_{\text{sol}}^{-1}$ ] lors de l'incubation ; estimation par les modèles à 1 et 2 variables et par le module PROTECT'eau.**

Échantillons	Incubation	1 paramètre	2 paramètres	PROTECT'eau Non borné	PROTECT'eau Borné
SEN 33	156	147	153	98	70
SEN 35	148	160	158	108	70
SEN 19	156	156	158	103	70
PIR 12	142	152	130	102	70
SEU 29	135	152	141	101	70
LHO 45	194	166	161	129	70
LHO 3	133	166	155	78	70
LHO 95	188	192	184	154	70
GEO 3	206	185	183	98	70
GEO 2 lim	165	173	166	112	70
GEO 2 calc	201	204	202	150	70
LHA 49	172	159	164	112	70
LHA 54	172	189	183	121	70
PAQ 15 lim	172	178	173	118	70
PAQ 15 sil	179	178	179	112	70
BOS 10	83	-	-	135	70
BOS 30	145	169	171	123	70
VER 64	196	175	201	197	70
STE 42	211	167	185	120	70
STE 41 lim	148	148	156	104	70
STE 41 calc-sil	171	175	186	117	70

En considérant que la fourniture d'azote soit exempte<sup>20</sup> de variabilité, les erreurs maximales (en valeur absolue) commises en utilisant les modèles à une ou deux variables seraient respectivement de 44 et 32  $\text{kg N-NO}_3^- \text{ ha}^{-1}$ .

La prise en compte de la deuxième variable dans le modèle permet de diminuer l'erreur relative moyenne de 1,1 à 0,7 %.

On constate que le module de fertilisation utilisé par PROTECT'eau atteint systématiquement la limite supérieure du bornage. Toutes les fournitures d'azote sont donc limitées à  $70 \text{ kg N-NO}_3^- \text{ kg}_{\text{sol}}^{-1}$ . Les fournitures d'azote calculées par le module REQUASUD sont presque systématiquement inférieures à celles observées. Les fournitures d'azote estimées et mesurées pour l'échantillon VER 64 sont presque identiques.

<sup>20</sup> On a vu au paragraphe 3.3, qu'un coefficient de variation d'environ 20 % affectait la mesure de la teneur en nitrate en fin d'expérimentation.

Logiquement, les différences de fourniture observées entre d'une part les valeurs observées (incubation) et celles estimées à partir des modèles (construits sur base des valeurs observées) sont plus faibles que les différences de fournitures observées entre les valeurs observées et le module utilisé par PROTECT'eau.

*L'erreur commise paraît élevée par rapport à un conseil de fertilisation de l'ordre de  $150 \text{ kg-N NO}_3^- \text{ ha}^{-1}$ , mais elle reste moins élevée que celle observée par rapport à commise en utilisant le conseil de fertilisation « harmonisé REQUASUD » disponible sur le site de PROTECT'eau (fourniture plafonnée à 70 ou 100  $\text{kg N-NO}_3^- \text{ ha}^{-1}$  selon le COS).*

## 4. Conclusions et perspectives

---

L'objectif de ce dossier était d'améliorer la compréhension du processus de fourniture d'azote par le sol et d'évaluer si d'autres indicateurs que la teneur en carbone des sols (indicateur historique utilisé dans le module de fertilisation de PROTECT'eau) peuvent permettre d'estimer plus précisément cette fourniture.

Les résultats obtenus durant les expérimentations ne permettent pas une amélioration significative des connaissances sur les processus de minéralisation du carbone et de la fourniture d'azote par le sol. En effet, le nombre d'échantillons traités ne couvre pas toute la variabilité pédologique et tous les contextes agricoles.

Malgré que la minéralisation et donc la fourniture d'azote par le sol soient inévitablement biaisées par l'expérimentation (prélèvement *in situ*, tamisage et fractionnement humide), l'analyse des résultats réalisée dans ce dossier a permis de mettre en évidence une relation multilinéaire entre la fourniture d'azote (d'un sol tamisé à 2 mm et incubé pendant 77 jours à 20°C et à une teneur en eau proche de la capacité au champ) et la teneur en azote organique de la fraction de sol inférieure à 250 µm (obtenue par tamisage humide des sols) et la respiration de cette même fraction de sol estimée à 20 jours à partir de l'équation modélisée sur les données de respiration.

Cette relation linéaire a été obtenue par un 'nettoyage' du jeu de données de respiration et par la suppression d'un échantillon (fourniture d'azote extrêmement faible par rapport aux autres échantillons).

Il convient de garder à l'esprit que les résultats ont été obtenus en conditions contrôlées. Ils représentent donc des fournitures d'azote potentielles qui sont vraisemblablement plus importantes que les fournitures d'azote mesurées *in situ*.

Il conviendrait de poursuivre les expérimentations afin de conforter les observations réalisées dans ce dossier et par ailleurs de comparer ces observations à celles obtenues par le laboratoire provincial de Michamps qui réalise des incubations anaérobies afin, également, d'améliorer la prédiction de la fourniture d'azote par le sol.

Le protocole et le choix des analyses pourraient être modifiés. Ainsi, bien qu'il ait été montré que le charbon résistait à l'oxydation du bichromate en milieu acide (Hardy et al., 2017), il serait intéressant d'évaluer la relation entre la fourniture d'azote par le sol à la différence de teneur en carbone estimée par combustion totale et par l'oxydation en milieu acide.