Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes

22 décembre 2014

Projet de recherche réalisé par : Romain CRESSON* (INRA Transfert Environnement,

Narbonne)*

Sébastien POMMIER* (INSA, GPTE, Toulouse)* Fabrice BELINE (IRSTEA, GERE, Rennes)

Théodore BOUCHEZ et Laurent MAZEAS (IRSTEA,

HBAN, Anthony)

Pierre BUFFIERE (INSA, LGCIE Lyon)

Claire BOUGRIER et Jesus CACHO (VEOLIA

Environnement, Limay)

Patricia CAMACHO et Maxime ROUEZ (SUEZ

Environnement, Le Pecq)

André PAUSS (UTC, Compiègne) Philippe POUECH (APESA, Pau)

Thierry RIBEIRO (Institut LaSalle Beauvais, Beauvais)

Michel TORRIJOS (INRA, LBE, Narbonne)

(*) Coordinateur technique de l'étude

N° de contrat : 1206C0036



CITATION DE CE RAPPORT

Cresson, R., S. Pommier, F. Béline, T. Bouchez, C. Bougrier, P.Buffière, J. Cacho, P. Camacho, L. Mazéas, A. Pauss, P. Pouech, T. Ribeiro, M. Rouez, M. Torrijos (2014). Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes – Rapport final. ADEME. 121 pages

En français:

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par la caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

En anglais:

Any representation or reproduction of the contents herein, in whole or in part, without the consent of the author(s) or their assignees or successors, is illicit under the French Intellectual Property Code (article L 122-4) and constitutes an infringement of copyright subject to penal sanctions. Authorised copying (article 122-5) is restricted to copies or reproductions for private use by the copier alone, excluding collective or group use, and to short citations and analyses integrated into works of a critical, pedagogical or informational nature, subject to compliance with the stipulations of articles L 122-10 – L 122-12 incl. of the Intellectual Property Code as regards reproduction by reprographic means.

TABLE DES MATIERES

1.		tion	
2.	Objectif	s et démarche	6
3.	Etat de	l'art	8
;	3.1. Re	evue bibliographique	8
;	3.2. M	éthodes pour la mesure du potentiel méthanogène	10
(automatisés	
		entatives d'harmonisation des protocoles et tests interlaboratoires	
		ıction du test interlaboratoires	
		noix et préparation des substrats modèles	
	4.1.1.	Critères de choix	
	4.1.2.	Composition	
	4.1.3.		
4		onstruction du test interlaboratoires	
		odalités de restitution des résultats expérimentaux	
		odalité de collecte des protocoles	
		odalités d'analyses des données	
	4.5.1.	Individus/observations et facteurs de variabilité	
	4.5.2.	Variables/propriétés mesurées	
	4.5.3.	Calcul des paramètres statistiques classiques	
	4.5.4.	Analyse approfondie des facteurs de variabilité	
5.		es des résultats de la première Campagne expérimentale	
	5.1. St	ructure des données	16
•	5.1.1. 5.1.1.	Variables/mesures	
	5.1.1.	Individus/observations	_
	-	atistiques descriptives et visualisation	
•	5.2. Si	Identification de valeurs atypiques (outliers)	
	5.2.1.	Statistiques après correction des valeurs atypiques (outliers) selon expertise	
	-	fets des paramètres/facteurs du protocole de mesure	
•	5.3.1.	SA (introduit brut)	
	5.3.1.	SA'	
	5.3.2. 5.3.3.	SB	
	5.3.3. 5.3.4.	Représentation multivariée des protocoles de mesure	
,		fférence entre SA et SA'?	
		onclusion générale pour la campagne 1	
6.		on du protocole de mesure harmonisé	
		bjectif de la mesure et principe de la méthode	
		ansport /stockage de l'échantillon	
		ecommandations concernant le stockage de l'échantillon avant transport	
		ecommandations concernant le transport de l'échantillon	
		onservation de l'échantillon au laboratoire	
(océdure	
	6.6.1.	Taille, représentative de la prise d'essai et préparation de l'échantillon	
	6.6.2.	Mesures caractéristiques	
	6.6.3.	Inoculum	
	6.6.4.	Préparation des essais	
	6.6.5.	Conditions de réalisation des essais	
	6.6.6.	Suivi analytique	63
	6.6.7.	Exploitation des données	
	6.6.8.	Arrêt de l'essai	
(itères de validation de la mesure	
	6.7.1.	Répétabilité	
	6.7.2.	Valeur du pH	
	6.7.3.	Activité méthanogène	
	6.7.4.	Activité endogène	
(6.8. Ca	alcul du potentiel méthanogène expression des résultats	67

 Analyses des résultats de la seconde campagne expérimentale 	68
7.1. Structure des données	68
7.1.1. Variables/mesures	68
7.1.2. Individus/observations	68
7.2. Statistiques descriptives et visualisation	70
7.2.1. Identification de valeurs atypiques (outliers)	70
7.2.2. Statistiques après correction des valeurs atypiques (outliers) selon expertise	76
7.3. Effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure	89
7.3.1. SA'	89
7.3.2. SB	92
7.3.3. SC	95
7.4. Conclusion pour la campagne 2 et comparaison avec la campagne 1	98
8. Synthèse et perspectives	101
9. Communications liées au projet	103
Liste des figures	104
Liste des tableaux	106
Annexes	108
Sigles et acronymes	119

Résumé

Le présent document constitue le rapport final du projet d'étude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes. Ce projet financé en partie par l'ADEME, d'une durée prévisionnelle de 24 mois, a débuté en juillet 2012. Coordonné conjointement par INRA Transfert Environnement et le CRITT GPTE de l'INSA de Toulouse, il fait intervenir 11 partenaires (laboratoires publics ou privés) ainsi qu'un prestataire privé en charge de l'analyse statistique.

1. Introduction

Les filières de traitement des résidus organiques intégrant la méthanisation, connaissent aujourd'hui un essor important, particulièrement en France. Ce phénomène récent s'explique notamment par une prise de conscience « environnementale » à l'échelle des pays industrialisés ; d'une part de l'épuisement des ressources d'énergie fossile, impliquant la nécessité de développer des alternatives en terme d'énergie renouvelable ; d'autre part de la nécessaire protection de l'environnement par la limitation des émissions de gaz à effet de serre (entérinée par le protocole de Kyoto).

Dans ce contexte de nombreux paramètres jouent actuellement en faveur du développement de la méthanisation : i) les installations équipées d'une valorisation du biogaz sont largement autonomes en énergie et permettent une revente d'électricité ; ii) dans ce cadre, le caractère incitatif du coût de rachat du kWh ex-biogaz, assure un retour sur l'investissement désormais très court pour de nombreuses installations ; iii) du point de vue de la réglementation, les déchets après méthanisation sont considérés comme « valorisés » et peuvent donc être placés en centre de stockage (s'il s'agit de déchets ménagers) ; iv) pour les plus grosses installations, la méthanisation avec valorisation du biogaz peut faire valoir un intérêt en terme de CO2 « non produit », et donner lieu à des crédits selon les règles fixées par le protocole de Kyoto.

En conséquence, nous assistons à l'explosion du nombre de projets de traitement de déchets solides par méthanisation. Ces projets concernent majoritairement, la méthanisation (et co-méthanisation) de déchets agricoles, industriels ou ménagers, par le biais de filières territoriales.

La caractérisation des substrats solides impliqués et notamment la détermination du potentiel méthanogène, également appelé BMP (Biological Methane Potential), est un paramètre central et incontournable pour toute réflexion autour des procédés de méthanisation, depuis l'analyse technique et économique d'un projet, le dimensionnement des installations de traitement et de valorisation, jusqu'à l'évaluation des performances des procédés. C'est aussi un indicateur indispensable pour l'estimation de la stabilité des massifs de déchets stockés dans les ISDNDs.

Si certaines publications mentionnent des méthodologies pour la détermination du potentiel méthanogène, les méthodes utilisées sont souvent très différentes, en particulier quand les substrats étudiés sont de nature solide et hétérogène. Cette variabilité des protocoles analytiques et le caractère parfois empirique des méthodes de mesure utilisées, découlent directement de l'absence de protocole standardisé ou de référence normative adaptée. Chaque laboratoire s'appuie alors sur ses propres protocoles pour mener à bien les essais, soulevant ainsi de nombreuses interrogations sur la qualité des résultats obtenus et limitant leur interprétation.

2. Objectifs et démarche

Face à l'hétérogénéité des protocoles utilisés par les laboratoires français pour la détermination du potentiel méthanogène des substrats organiques solides hétérogènes, la mise en place d'une étude est réalisée. Celle-ci doit déboucher sur des conclusions claires quant aux méthodologies actuellement mises en œuvre et sur des propositions d'harmonisation des protocoles.

Le déroulement de l'étude, décomposée en 7 phases, est présenté

Figure 1. Sa durée totale prévue est de 24 mois. La méthodologie mise en œuvre est de type « tests interlaboratoires ». Il s'agit dans un premier temps de réaliser une synthèse bibliographique relative aux différentes méthodologies rencontrées pour l'évaluation du potentiel méthanogène. Cette synthèse mettra en particulier l'accent sur la mesure du potentiel méthanogène de substrats solides. La phase suivante de construction du test interlaboratoires a pour objet la mise au point de la requête expérimentale envoyée aux différents partenaires Elle doit comporter : les substrats modèles à analyser, la définition précise des résultats analytiques attendus, ainsi qu'un formulaire permettant de collecter les protocoles expérimentaux de chaque partenaire de manière standardisée (afin de faciliter la comparaison des résultats). Lors de la première campagne expérimentale, les substrats modèles choisis sont envoyés aux partenaires pour mesure des potentiels méthanogènes. Les données recueillies à l'issue de cette première campagne doivent permettre de réaliser une étude comparative des protocoles utilisés par les laboratoires partenaires, à la fois qualitative (nature des protocoles mis en œuvre) et quantitative (valeurs de potentiels méthanes obtenues). Une analyse complète des

résultats obtenus, au regard des différents protocoles expérimentaux mis en œuvres est ainsi effectuée. Elle doit conduire à l'élaboration d'un protocole commun, qui fait l'objet de la cinquième étape du projet. Le protocole adopté est alors mis en pratique lors d'une seconde campagne expérimentale, au cours de laquelle des échantillons de substrats organique solides sont envoyés aux laboratoires partenaires pour analyses ; chaque partenaire étant invité à suivre les recommandations formulées lors de la phase précédente. Cette étape de validation doit permettre, d'une part de vérifier que les éventuelles libertés méthodologique accordées dans le cadre du protocole commun ne sont pas rédhibitoires, d'autre part de déterminer la variabilité interlaboratoires et intralaboratoire de la mesure. La dernière phase de l'étude consiste en la rédaction d'un rapport de synthèse présentant la démarche adoptée, les résultats obtenus ainsi que le protocole standardisé, qui servira de référence pour la normalisation du protocole de mesure du potentiel méthanogène.

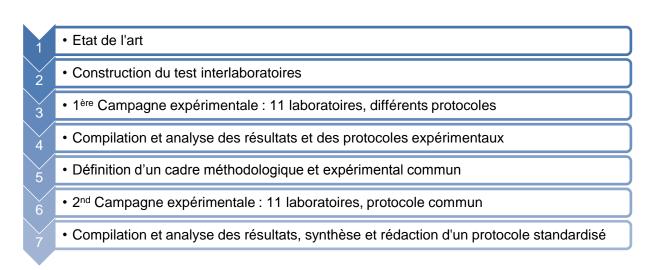


Figure 1 : Démarche adoptée dans le cadre de l'étude

La pertinence de l'étude et la force des conclusions qui pourront être tirées, nécessitent l'implication à l'échelle nationale, d'un nombre représentatif de laboratoires réalisant régulièrement des mesures de potentiels méthanogènes. La liste des partenaires impliqués est dressée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Partenaires de l'étude interlaboratoires

Organisme	Туре
APESA	Centre Technologique
IRSTEA d'Antony	EPST
IRSTEA de Rennes	EPST
CIRSEE - Suez Environnement	Grande Entreprise
VERI - Veolia Environnement	Grande Entreprise
CRITT GPTE	Centre de Ressources Technologiques
INRA Transfert-Environnement	Centre de Ressources Technologiques
LBE - INRA	EPST
LGCIE - INSA Lyon	EPSCP
Université de Technologie de Compiègne	EPSCP
Institut Polytechnique LaSalle Beauvais	Ecole privée d'enseignement supérieur

EPSCP : Établissement public à caractère scientifique, culturel et professionnel ; EPST : Établissement public à caractère scientifique et technologique

3. Etat de l'art

3.1. Revue bibliographique

Depuis une vingtaine d'années, différents protocoles de mesure du potentiel méthanogène ont été proposés (Muller et al., 2004). Ils se divisent en deux groupes : des protocoles pour déterminer la biodégradabilité anaérobie de composés chimiques (ISO 14853 -1999; ASTM D 5511–1994; ASTM 5210 - 1992; ASTM E 2170- 2001; ISO 15473–2002...) et des protocoles pour déterminer la biodégradabilité ultime de composés organiques complexes ou la production de méthane (ISO 11734–1995; ISO/DIS 14853–1999; UK Environment Agency 2005...). Le tableau suivant présente une vue d'ensemble des protocoles normalisés et de leurs principales caractéristiques. On observe une large divergence des méthodes préconisées. Ces protocoles normalisés divergent sur quasi tous les paramètres de la mesure jugés comme importants : volume de test, ajout de compléments, durée du test, prétraitement et adaptation de l'inoculum.

Les protocoles de mesure du potentiel méthanogène utilisés à des fins académiques, sont généralement adaptés par les chercheurs afin de répondre aux questions scientifiques abordées. A titre d'exemple, le tableau présenté en annexe 1 qui dresse une liste non exhaustive de protocoles de mesure, montre des différences importantes entre les protocoles utilisés au cours des dernières années pour évaluer le potentiel méthanogène de substrats de boues d'épuration :

- la valeur du ratio d'alimentation qui correspond au rapport de la quantité de substrat sur la quantité d'inoculum est très variable d'une étude à une autre. De plus, ce ratio est rarement exprimé avec la même unité. Certains auteurs utilisent le volume ou la masse pour décrire les quantités introduites;
- l'agitation est aussi un paramètre très hétérogène. Certains auteurs effectuent leur expérience sans agitation ou par agitation intermittente et d'autres utilisent une agitation constante,
- la température de dégradation dépend de la condition étudiée. Cependant, pour des travaux réalisés à un régime mésophile, la température choisie n'est pas standard et varie entre 35 et 38°C.
- l'ajout de solution tampon est effectué dans certains tests afin d'ajuster l'alcalinité du milieu,
- la qualité de la mesure est évaluée en réalisant un témoin sans substrat afin de vérifier l'activité endogène de l'inoculum, en réalisant plusieurs réplicats et en contrôlant l'activité de l'inoculum par un test avec un substrat totalement dégradable (témoin positif). Dans certains travaux, ces données sont manquantes;
- l'utilisation d'un inoculum adapté au substrat à étudier est réalisée dans tous les cas, à l'exception des travaux de Lee et Shoda qui utilisent une solution commerciale contenant certains microorganismes participant à la dégradation anaérobie.

En conséquence, les protocoles utilisés ainsi que les conditions opératoires et les équipements mis en œuvre varient fortement d'une étude à l'autre, voir au sein d'un même laboratoire. Le grand nombre de données générées depuis une vingtaine d'années au niveau académique s'avère donc difficilement exploitable.

Tableau 2 : Normes portant sur la mesure de biodégradabilité en condition anaérobie (Bachmann, 2011)

	DIN 38414 TL8 1985		ISO 11734 1995	ISO 15985 2004	ISO 14853 2005	ASTM D 5250 1992	ASTM D 5511 1994
Paramètre de détermination de la dégradabilité	Biogaz en phase gazeuse	Biogaz en phase gazeuse	Biogaz en phase gazeuse et carbone inorganique dissout dans la solution barrière	Biogaz en phase gazeuse, carbone organique total	Biogaz, CO2 et CH4, COD, CIT resp. CID, optionnel accroissement de biomasse (protéine)	Biogaz, CO2 et CH4, carbone organique soluble COS, polymères	Biogaz, CO2 et CH4 enphase gazeuse
Substances testées	a.d.	Toutes substances organiques	Substances organiques solubles	Substances organiques à haute teneur en matière sèche	Substances organiques non solubles (si possible en forme de poudre)	Plastiques	Plastiques
Milieu de culture	Pas de milieu de culture, ev. ajout de NH4Cl où NaH2PO4 pour un ratio C:N:P de 100:6:1	Pas de milieu de culture	Tampon phosphate, milieu de culture en sel minéraux	Pas de milieu de culture	Tampon phosphate, milieu de culture en sel minéraux 250 mL	Tampon carbonatephosphate, milieu de culture en sels minéraux	Pas de milieu de culture
Volume de test	500 mL	500, 1000 ou 2000 mL	100-1000 mL	> 750 mL	250 ml	100 mL	1000 mL dans 2- L'Erlenmeyer
Supplément de vitamines	Non	Non	Non	Non	Oui(optionnel)	Non	Non
Supplément d'éléments trace	Non	Non	Oui (optionnel)	Non	Oui (optionnel)	Oui	Non
Inoculum	Boues de digestion de STEP municipale	Boues de digestion de STEP municipale ou de digesteur agricole	Boues de digestion de STEP municipale	Boues de digestion d'installation thermophile traitant des ordures ménagères	Boues de digestion de STEP municipale	Boues de digestion de STEP municipale	Boues de digestion thermophile de STEP municipale
l'inoculum	a.d.	Laisser digérer/ dégrader 7 jours, lavage (optionnel)	Lavage, post- digestion	post-digestion	Lavage avec tampon phosphate	Laisser digérer/ dégrader pendant 7- 14 jours	Laisser digérer/ dégrader pendant 7 jours
Adaptation de l'inoculum	a.d.	Optionnel, mais pas d'instruction précise	a.d.	a.d.	a.d.	a.d.	a.d.
Température	35±1	37±2 ou 55 ±1	35±2	52±2	35±2	35±2	52±2
Durée du test	20-40 jours	Jusqu'à production de < 1% de la production totale de gaz	60 jours	15 jours	60 jours	a.d.	Jusqu'à 70% de dégradation du substrat de référence
Mesure de gaz	Volumétrique	Manométrique ou volumétrique	Manométrique ou volumétrique	Volumétrique	Manométrique ou volumétrique	Manométrique ou volumétrique	Volumétrique

3.2. Méthodes pour la mesure du potentiel méthanogène

Le potentiel méthanogène, également appelé BMP (Biological Methane Potential), correspond à la quantité de méthane produit par un substrat organique lors de sa biodégradation en condition anaérobie. Ce volume de méthane, rapporté à la quantité de substrat frais, sec (MS) ou volatil (MV) est généralement exprimé dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1013 hPa).

Le potentiel méthanogène théorique d'un produit, peut être calculé à partir de l'équation de Buswell, selon la formule suivante :

$$C_{n}H_{a}O_{b}N_{c}S_{d} + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + 3\frac{c}{4} + \frac{d}{2}\right)H_{2}O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} + 3\frac{c}{8} + \frac{d}{4}\right)CO_{2} + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - 3\frac{c}{8} - \frac{d}{4}\right)CH_{4} + cNH_{3} + dH_{2}S$$
 Equation 1

$$PM_{th} = \frac{\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}}{12n + a + 16b} \times 22,4 \times [MO]$$

Équation 2

Les méthodes de détermination du potentiel méthanogène utilisées par les laboratoires sont souvent très différentes, en particulier lorsque les substrats analysés sont de nature solide. De manière générale, ces protocoles visent à produire les conditions optimales de la méthanisation de la matière organique, afin d'exprimer la totalité, ou le maximum, du potentiel méthanogène du déchet.

La majorité des méthodes de mesures reposent sur la mise en culture, en bioréacteur fermé, d'une quantité connue de la matière organique à caractériser et d'une quantité également connue de microorganismes anaérobies (inoculum), placés dans des conditions propices au développement d'une activité biologique anaérobie optimale. Au cours de l'essai, les microorganismes dégradent la matière organique apportée, ce qui se traduit par la production de biogaz. A la fin de cette phase de réaction, la vitesse de production de biogaz chute, signe de la fin de la biodégradation de la matière organique. La production de biogaz (ou directement de méthane après capture du CO2) est mesurée au cours du temps, et la composition du biogaz produit est généralement analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le potentiel méthane de chaque échantillon est déterminé à partir de la quantité cumulée de méthane produit au cours de l'essai.

L'essai est donc généralement réalisé en mode discontinu à partir d'un seul ajout substrat, fortement dilué dans un milieu réactionnel dont la composition, largement influencée par la nature de l'inoculum anaérobie utilisé, varie d'un essai à l'autre. Ces conditions opératoires limitent la validité de la mesure au seul volume méthane produit. Ainsi, la vitesse de dégradation du substrat, le volume, la composition et la cinétique de production de biogaz mesurés au cours de l'essai, ne constituent en aucun cas des données reproductibles et ne sauraient être interprétées comme telles. Ce type de données qualitatives et cinétiques relatives à la production de biogaz, nécessaires pour dimensionner un procédé de méthanisation, ne peuvent être obtenues que grâce à la réalisation d'essais en bioréacteurs continus ou semi-continus.

Systèmes automatisés

Des systèmes analytiques semi-automatiques peuvent faciliter la détermination du potentiel méthanogène d'un substrat organique. Les deux principaux systèmes commercialisés sont :

Le système « AMPTS » : fabriqué par Bioprocess Control (Suède), ce système de test, commercialisé en France depuis juillet 2009 est utilisé par 3 des 11 laboratoires partenaires de cette étude. Jusqu'à 15 essais (fioles de 500 mL à 1 litre) peuvent être suivis simultanément. La mesure de gaz est effectuée à l'aide de compteurs volumétriques. Le débit de gaz est enregistré automatiquement au cours de l'expérience.



Figure 2 : Système de mesure du potentiel méthanogène semi-automatique AMPTS ®

Le sysyème "BCS-CH4 biogas : fabriqué par BlueSens-gas sensor GmbH (Allemagne), ce système de test permet le suivi automatique de la production de méthane. BSC-CH4 biogas est équipé de cuves de taille variable (min. 500 mL), d'un analyseur de gaz infrarouge, de compteurs volumétriques et d'un logiciel de pilotage et d'acquisition.

Ces appareils permettent le suivi en ligne de la production de biogaz ou directement du méthane après solubilisation du dioxyde de carbone dans une solution acide. Les opérations de préparation et de prétraitement des substrats organique et de l'inoculum doivent être réalisées de la même manière que dans le cadre d'un essai non automatisé. Ce type de système est utilisé dans le cadre de cette étude par 3 des 11 laboratoires partenaires.

3.3. Tentatives d'harmonisation des protocoles et tests interlaboratoires

Des tentatives d'uniformisation des protocoles ont été proposées. En particulier, le groupe de travail spécialisé sur la digestion anaérobie (Anaerobic Digestion Specalist Group) de l'International Water Association (IWA) a mis en place une cellule de travail intitulé « Task Group for the Harmonization of Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition Assays ». L'objectif de ce groupe est de développer des standards pour la mesure des paramètres suivants :

- biodégradabilité et production maximale de biogaz
- test d'activité spécifique de la biomasse microbienne
- test d'inhibition
- test de stabilité des boues anaérobies

Le groupe a tenu sa première réunion de travail en juin 2002, en Italie, preuve que le besoin d'harmonisation était déjà patent voici plus de 10 ans. Il réunissait des spécialistes du monde académique dans le domaine de la digestion anaérobie, venant essentiellement des pays de l'Union Européenne : Danemark, Portugal, Espagne, Italie, République Tchèque, Royaume Uni, Pays-Bas, Russie et Uruguay. Quatre ans plus tard, l'ABAI group tenait son deuxième séminaire de travail à Prague. Le constat était le suivant : depuis 20 ans, un très grand nombre d'articles traitant de la biodégradabilité et de la productivité en biogaz de différents substrats organiques ont été publiés. Par ailleurs un certain nombre de normes ont été édictées dans différents pays. Cependant les procédures expérimentales diffèrent d'un texte à l'autre et produisent des résultats non comparables. A l'issue de cette deuxième réunion un projet de proposition de protocole expérimental fut rédigé. Leurs travaux ont récemment abouti à la publication d'un protocole type de détermination du BMP pour les déchets organiques solides (Angelidaki et al. 2008). Ce protocole s'appuie sur différentes publications antérieures qui avaient déjà tenté de proposer des recommandations basées sur l'analyse des processus impliqués (Owens and Chynoweth 1993; Angelidaki and Sanders 2004; Hansen et al. 2004; Rozzi and Remigi 2004) ou sur l'application à des problèmes bien particuliers comme le ratio substrat/inoculum (Fernandez et al. 2001) ou sur le cas substrats très spécifique (Lin et al. 1999). Cependant, faute de moyens dédiés, aucune suite n'avait jusque-là été donnée à ce travail.

Malgré ces efforts d'harmonisation, de fortes disparités subsistent dans les protocoles effectivement mis en œuvre en laboratoire pour l'obtention du BMP et les conclusions d'Angelidaki et al. (2008) se limitent à des recommandations, rarement directives, qui ne suffisent pas à assurer la standardisation du protocole, et qui, dans les faits, ne sont que très rarement appliquées au sein des laboratoires.

Les travaux coordonnés par F. Raposo en 2011, dans le cadre du projet ADRIL (Anaerobic Digestion Research Inter-Laboratory), en collaboration avec 17 laboratoires internationaux confirment ce constat. Quatre substrats ont été testés : la cellulose, l'amidon, la gélatine, et deux échantillons identiques d'haricot mungo. Les conditions expérimentales étaient laissées à l'appréciation des différents laboratoires, tous impliqués dans des recherches ou des prestations d'analyses incluant ces tests. Seul un paramètre était imposé, de par son influence démontrée sur les résultats des tests BMP : le ratio substrat / inoculum (S/X). Les résultats obtenus mettent en relation la très grande variabilité des valeurs de potentiels méthanogènes mesurées à partir de substrats solides, pourtant homogènes, et l'hétérogénéité des approches expérimentales mises en œuvre par les différents laboratoires. Toutefois, les résultats analytiques obtenus n'ayant pas été mis en relation avec les protocoles expérimentaux utilisés par les laboratoires impliqués, cette étude n'a pas permis d'identifier le ou les facteurs ayant une influence significative sur la mesure du potentiel méthanogène.

Une étude suisse, portant sur l'optimisation des tests standardisés de digestibilité dans des réacteurs batch a été réalisée en 2011 par l'EPFL sous mandat de l'Office fédéral de l'énergie. Des séries de tests BMP ont été effectués, appliquant un protocole de base très strict et faisant varier certains paramètres clés afin de mieux comprendre l'influence de certains de ces paramètres, sur le potentiel de production de méthane d'un substrat. L'étude, réalisée à partir de substrats solides homogènes (sous forme de poudres), n'intégrant pas, de fait, d'étape de prétraitement, a permis de préciser certains points fondamentaux pour la standardisation d'un test de BMP, notamment en ce qui concerne l'inoculum. Il a ainsi été montré, que l'origine et l'adaptation de l'inoculum n'avaient pas d'influence déterminante pour le potentiel de production de méthane. Ces conclusions sont toutefois limitées aux seuls 4 inocula utilisés dans le cadre de l'étude.

Enfin, une étude inter-laboratoires a récemment été menée en Italie sur des substrats lyophilisés en poudre (ensilage de maïs, biodéchet et lactosérum), en fixant comme unique contrainte un ratio I/S=2. Les résultats ont été présentés à la conférence internationale de l'IWA AD13 (Santiago de Compostela, Juin 2013). 19 laboratoires Italiens ont participé à cette étude et, tout comme pour l'étude de F. Raposo de 2011, les résultats montrent une très grande dispersion avec des écarts de reproductibilité allant de 40% à 110% selon les substrats. Cependant, l'analyse des facteurs potentiellement à l'origine de cette dispersion n'a pas été réalisée et le besoin d'uniformisation des protocoles a simplement été soulevé.

4. Construction du test interlaboratoires

4.1. Choix et préparation des substrats modèles

4.1.1. Critères de choix

Les substrats organiques solides étudiés dans les projets de méthanisation sont très variables selon les gisements considérés. Deux critères principaux ont été considérés pour le choix des substrats étudiés : la biodégradabilité (propriétés biochimiques) et la structure physique (homogénéité, taille).

De manière générale, on qualifie souvent un substrat selon sa facilité de biodégradation en y associant une notion cinétique : « rapidement » ou « lentement » biodégradable. Les « rapidement » biodégradables sont généralement composés majoritairement de sucres ou de graisses et sont susceptibles de poser des problèmes d'inhibition dans les réacteurs. Les substrats dits « lentement » biodégradables sont en général composés de matière ligno-cellulosique, avec de fortes teneurs en lignine.

D'autre part, selon la complexité des substrats et leur structure physique, la préparation nécessaire à la détermination du potentiel méthanogène peut être plus ou moins élaborée (broyage, homogénéisation, séchage, ...), et le protocole adopté est variable selon les laboratoires.

Le choix des substrats a été déterminé afin d'étudier la réponse des partenaires au regard de ces deux aspects : biodégradabilité et homogénéité. Dans cet objectif, trois substrats distincts ont été préparés avec les propriétés recherchées synthétisées dans le Tableau 3. Le substrat SA' est identique au substrat SA, mais il a subi avant envoi aux partenaires une préparation par séchage et broyage en poudre afin de le rendre homogène. Ceci permet de découpler l'impact du mode de préparation de l'impact du protocole expérimental de mesure sur les résultats de potentiel méthanogène estimé. Les partenaires ont souhaité ajouter dans le cadre de la seconde campagne

expérimentale, un test sur un substrat lipidique (graisses), car ce type de substrat est susceptible d'être très sensible à l'équilibre et aux activités biologiques des populations microbiennes apportées par l'inoculum. De la mayonnaise industrielle a été choisie.

Tableau 3 : Caractéristiques des substrats utilisés pour l'étude interlaboratoires

Substrat	Caractéristiques principales							
SA	Composition complexe (mélange de rapidement et de lentement biodégradables)							
	Fortement hétérogène							
	Forte teneur en humidité							
SA'	Composition complexe (identique à SA)							
	Homogène							
	Sec							
SB	Substrat unique « lentement » biodégradable							
	Homogène							
	Sec							
SC	Substrat lipidique							
	Homogène							
	Difficilement miscible dans l'eau							

4.1.2. Composition

La composition des substrats envoyés aux partenaires de l'étude est présentée dans le Tableau 4. Les valeurs de teneur en eau, en matière sèche et en matière volatile sont données d'après la littérature à titre indicatif dans le tableau. Elles seront mesurées par chaque laboratoire.

Tableau 4 : Composition des substrats utilisés pour l'étude interlaboratoires

		% MB dans le mélange	Teneur en eau	Teneur en MV	%MS dans le mélange	%MV dans le mélange
	Pommes de terre	40%	80%	99%	26%	27%
	Maïs	20%	73%	99%	18%	18%
SA	Viande bovine	30%	73%	95%	27%	26%
	Paille	10%	10%	93%	30%	29%
	Total	100%	70%	96%	100%	100%
SB	Paille	100%	10%	93%	100%	100%
SC	Mayonnaise	100%	25%	99%	75%	74%

MB = matière brute ; MS = matière sèche (kg/kg) ; MV = matière volatile (kg/kgMS)

4.1.3. Préparation et envoi aux partenaires

Les mélanges SA ont été préparés, pour chaque partenaire, en lots de 5,1 kg en séparant la paille (fraction sèche) conditionnée en sacs, des autres substrats (humides) conditionnés en seaux.

Au total 26 lots ont été préparés le 20/09/2012 et stockés au congélateur à -20°C.

Pour préparer les échantillons SA' (poudre homogène), deux lots ont été broyés à 1cm à l'aide d'un broyeur à couteaux Blick puis ont subi un séchage à 80°C. Les capacités réduites des étuves de séchage ont nécessité de travailler par échantillons successifs de taille réduite durant 7 semaines. La matière en attente de séchage a été conservée au congélateur à -20°C. La totalité de la matière séchée a par la suite été broyée en poudre à l'aide d'un broyeur à couteaux (BLIK) équipé d'une grille de maille 0.5 mm afin d'obtenir une masse sèche homogène. Des lots de 100 g ont été conditionnés en flacons hermétiques.

Les lots de SB ont été conditionnés en seaux contenant 100g de paille.

Pour la phase I de l'étude, des lots de SA, SA' et SB ont été envoyés aux 11 partenaires de l'étude le 13 novembre 2012.

Pour la phase II, des lots de SA', SB et SC ont été envoyés aux 11 partenaires de l'étude en mai 2014

Une solution nutritive a été préparée par un des laboratoires (ITE) et a été envoyée à chaque partenaire. Sa composition est donnée dans le tableau suivant.

Cette solution nutritive a été introduite dans le milieu réactionnel de chaque essai à hauteur de 20 ml par litre de milieu réactionnel.

Tableau 5 : composition de la solution nutritive utilisée lors de la seconde phase expérimentale

Composé	Concentration (g/L)	
NH ₄ CI	26.6	
KH ₂ PO ₄	10	
MgCl ₂ , 6H ₂ 0	6	
CaCl ₂ , 2H ₂ 0	3	
FeCl ₂ , 4H ₂ O	2	
CoCl ₂ , 6H ₂ O	0.5	
MnCl ₂ , 4H ₂ O	0.1	
NiCl ₂ , 6H ₂ O	0.1	
ZnCl ₂	0.05	
H ₃ BO ₃	0.05	
Na ₂ SeO ₃	0.05	
CuCl ₂ , 2H ₂ O	0.04	
Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ 0	0.01	

4.2. Construction du test interlaboratoires

L'étude comporte 2 phases expérimentales (identifiées comme la Phase 3 et la Phase 6 de la présente étude, *Cf.*

Figure 1). Pour chacune d'entre elles, les trois échantillons décrits précédemment sont envoyés à chaque laboratoire participant, qui réalise 6 mesures de potentiels méthanogènes pour chaque échantillon. Lors de la première phase expérimentale chaque partenaire réalise 6 mesures de potentiel méthanogène selon son propre protocole. Lors de la seconde phase chaque partenaire réalise à nouveau 6 mesures de potentiel méthanogène selon le protocole commun défini dans le cadre de la phase 5 de la présente étude. Pour chacune des phases expérimentales, il est demandé aux laboratoires de réaliser 2 séries de 3 mesures, la seconde série devant débuter au minimum 4 semaines après la première série. L'objectif de ces répétitions est de tester la reproductibilité interlaboratoires mais également intralaboratoire de la mesure.

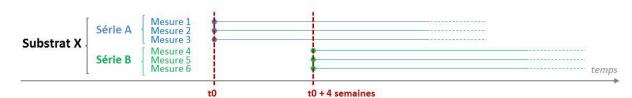


Figure 3 : Planning analytique des phases expérimentales (Phase 3 et Phase 6)

4.3. Modalités de restitution des résultats expérimentaux

Les partenaires de l'étude ont reçu un fichier Excel permettant de synthétiser leurs résultats d'essais expérimentaux : analyses du substrat, composition des fioles au lancement des tests, cinétiques de production de biogaz pour chaque fiole, et résultats finaux de potentiel méthanogène déduits de chaque essai.

4.4. Modalité de collecte des protocoles

Une seconde fiche Excel a été envoyée aux partenaires pour synthétiser les protocoles utilisés pour la préparation des échantillons et la mise en œuvre des essais, ainsi que les calculs permettant

d'évaluer les valeurs de potentiels méthanogènes. Le questionnaire est présenté en Annexe 2 de ce document.

4.5. Modalités d'analyses des données

La méthodologie statistique employée est principalement basée sur les normes ISO 13528 et ISO 5725.

4.5.1.Individus/observations et facteurs de variabilité

Les analyses statistiques sont réalisées de façon indépendante pour les 2 types de substrats :

- SA (substrat complexe brut) et SA' (substrat complexe sec broyé) d'un côté,
- SB (paille sec broyé) de l'autre.

Les facteurs de variabilité étudiés dans un premier temps pour SA et SA' sont :

- Préparation de l'échantillon : brut/sec broyé (2 modalités).
- Laboratoire (11 modalités),
- Date analyse (2 modalités).

Les facteurs de variabilité étudiés dans un premier temps pour SB sont :

- Laboratoire (11 modalités),
- Date analyse (2 modalités).

4.5.2. Variables/propriétés mesurées

La propriété mesurée étudiée correspond à la valeur de BMP en différentes unités :

- NmL/gMS,
- NmL/gMV,
- NmL/gMF.

4.5.3. Calcul des paramètres statistiques classiques

Les paramètres statistiques suivant sont calculés à partir des données brutes :

- Fidélité/répétabilité (erreur aléatoire/expérimentale) intra-labo pour chaque laboratoire
- Fidélité/répétabilité (erreur aléatoire/expérimentale) intermédiaire intra-labo pour chaque laboratoire, correspondant à la dispersion des mesures entre les 2 dates d'analyse
- Reproductibilité (erreur aléatoire/expérimentale) inter-labos
- Justesse (erreur systématique/biais) pour chaque laboratoire, si une valeur assignée (référence) est fournie
- Identification de valeurs aberrantes à l'aide de tests adaptés

4.5.4. Analyse approfondie des facteurs de variabilité

Une analyse quantitative et qualitative plus détaillée sur les différents facteurs de variabilité est réalisée en utilisant les outils suivants :

- ANOVA
- Tests de comparaisons multiples.

5. Analyses des résultats de la première Campagne expérimentale

5.1. Structure des données

5.1.1. Variables/mesures

5.1.1.1. Variable quantitative

Une seule variable quantitative est étudiée ici : le BMP en NmL/gMV issu du test standard.

5.1.1.2. Variables qualitatives ou facteurs

Un certain nombre de variables qualitatives (ou codées en classes), appelés également facteurs, caractérisent les protocoles d'analyse utilisés par chacun des labos :

Tableau 6: Variables qualitatives/facteurs

Variables	Modalités
Méthode	Manuel AUTOMATIQUE
Mesure gaz	Volumétrique
	Manométrique
Agitation	Aucune/Manuelle
7 igitation	Continue
S/X	<0.5
3/^	>0.5
	Aucun
Tampon	Carbonate
	Phosphate
Solution nutritive	Non
Solution nutritive	Oui
	<10
% CH4 endogène	10-20
	>20

Il s'agit bien entendu d'un plan d'expériences non équilibré.

Remarque concernant la préparation des échantillons :

- l'échantillon SA a été broyé et introduit brut par tous les laboratoires sauf pour les laboratoires
 7 et 8 qui l'ont séché ou lyophilisé au préalable. Ces 2 laboratoires seront traités à part pour l'échantillon SA
- l'échantillon SA' a été fourni séché broyé et donc n'a subi aucune préparation supplémentaire de la part des laboratoires
- l'échantillon SB a été broyé et introduit brut par tous les laboratoires.

5.1.2. Individus/observations

5.1.2.1. Echantillons

3 échantillons ont été analysés par l'ensemble des laboratoires :

- SA: Substrat complexe brut
- SA': Substrat complexe sec broyé
- SB: Paille

Les analyses ont été réalisées en triplicat sur 2 séries espacées d'au moins 1 mois (Tableau 7).

5.1.2.2. Laboratoires

11 laboratoires ont participé au benchmark.

L'affectation d'un numéro pour chaque laboratoire et un tirage au sort ont été réalisés pour anonymiser les résultats (cf. annexe 1).

Tableau 7 : Temps entre les 2 séries.

Labo	Temps entre les 2 séries						
1	1 seule série						
2	1 mois						
3	2,5 mois						
4	2 mois						
5	1 mois						
6	1 seule série						
7	2 mois						
8	1 mois						
9	1,5 mois						
10	3 mois						
11	1 mois						
12	1,5 mois						
13	2,5 mois						

Remarques:

- 2 laboratoires ont utilisé 2 techniques différentes (AUTOMATIQUE et Manuel)
- Les essais réalisés par le laboratoire 10 en contenants de 5L n'ont pas été pris en compte (les seuls à le faire)

5.2. Statistiques descriptives et visualisation

5.2.1. Identification de valeurs atypiques (outliers)

Objectif:

Il s'agit d'identifier les valeurs atypiques ou outliers, de façon à investiguer les raisons potentielles de ce caractère atypique, et décider ensuite à l'aide de l'expertise des labos s'il y a lieu de laisser ces données atypiques pour le traitement de données ultérieur ou s'il faut éliminer ces valeurs aberrantes de façon justifiée.

5.2.1.1. SA (introduit brut)

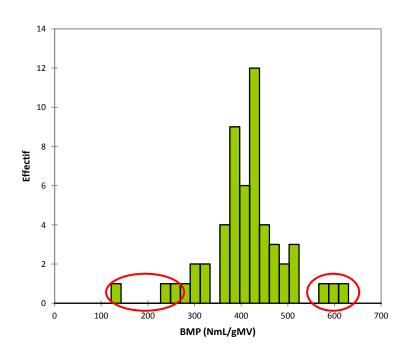


Figure 4: Histogramme de distribution pour SA (introduit brut).

Valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire10 : série 1

- Laboratoire 11 : série 1 et éch.3 série 2

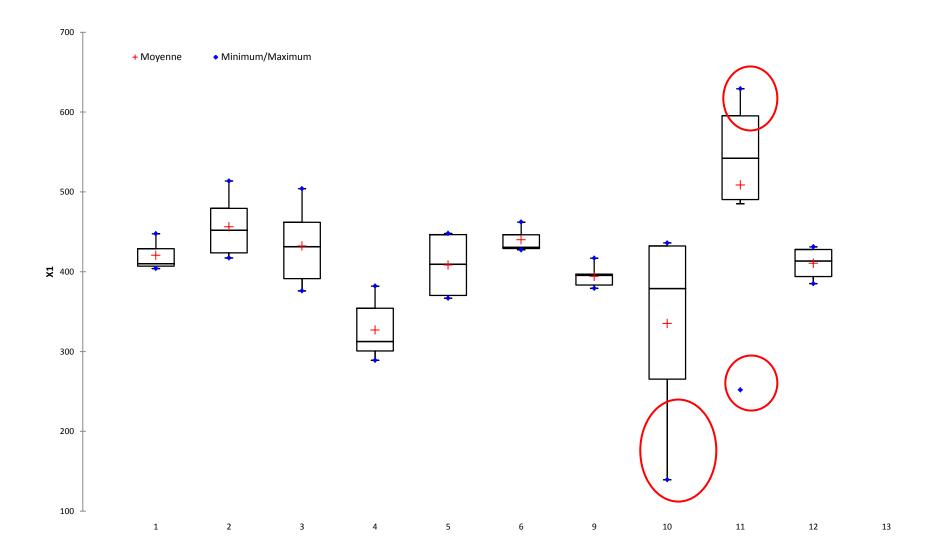


Figure 5 : Box plots pour SA (introduit brut).

5.2.1.2. SA (introduit sec)

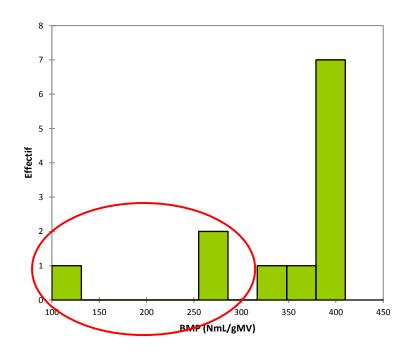


Figure 6 : Histogramme de distribution pour SA (introduit sec).

Valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 8 : série 1

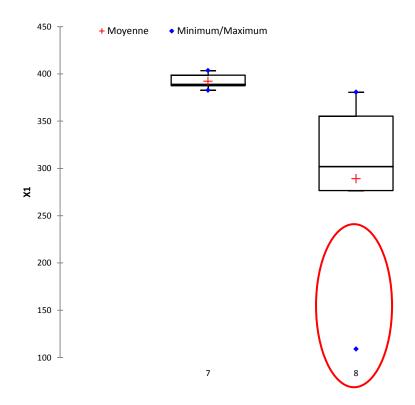


Figure 7: Box plots pour SA (introduit sec).

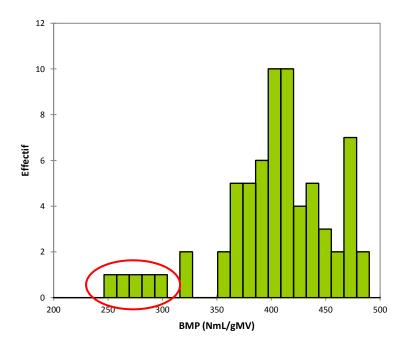


Figure 8 : Histogramme de distribution pour SA'.

Valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 4 : séries 1 et 2

- Laboratoire 10 : gros écart entre les 2 séries

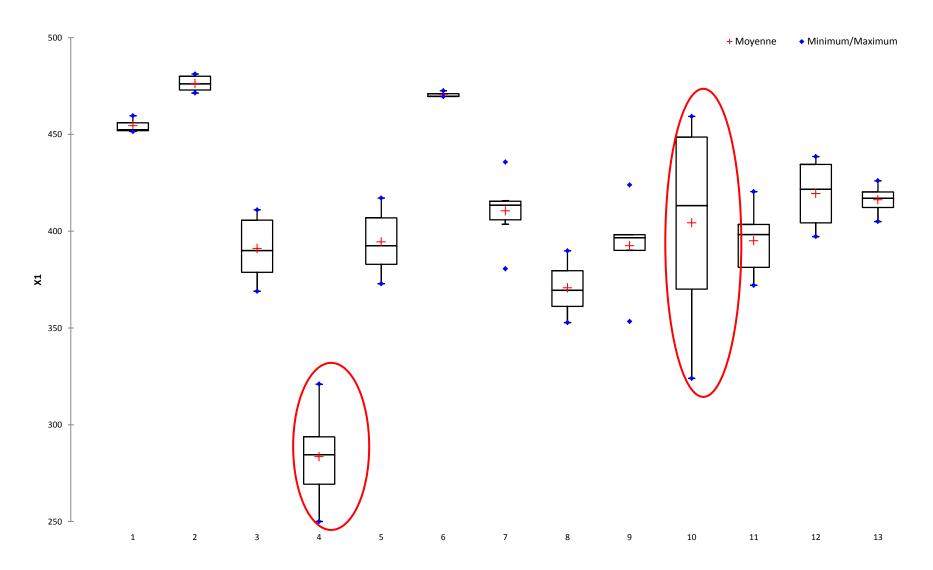


Figure 9 : Box plots pour SA'.

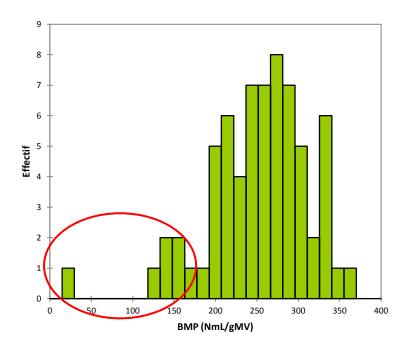


Figure 10 : Histogramme de distribution pour SB.

Valeurs atypiques identifiées :

Laboratoire 4 : série 1

Laboratoire 8 : série 2 éch. 3
Laboratoire 10 : série 1 éch. 3
Laboratoire 11 : série 1 éch. 1

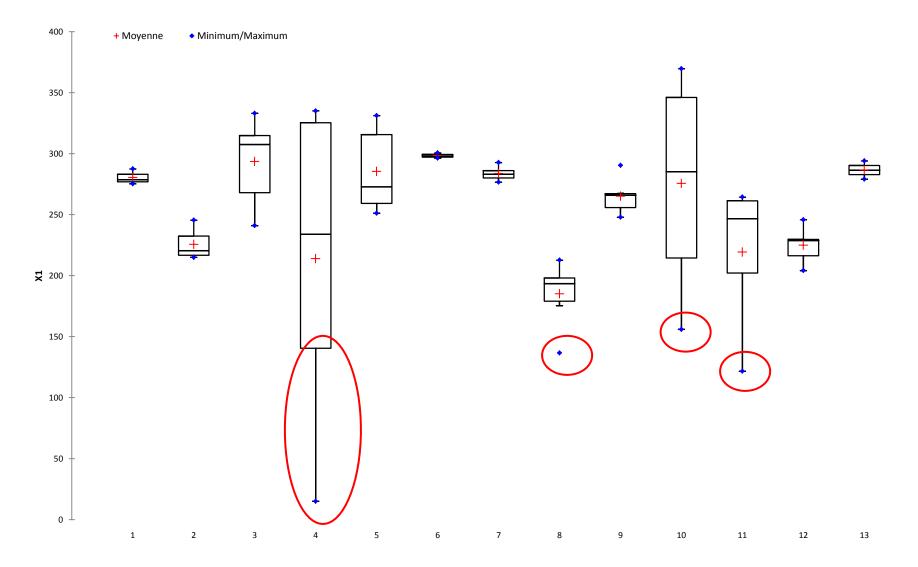


Figure 11 : Box plots pour SB.

5.2.2. Statistiques après correction des valeurs atypiques (outliers) selon expertise

5.2.2.1. SA (introduit brut)

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 10 : série 1
 - → série 1 éliminée (série trop dispersée pour être validée)
- Laboratoire 11 : série 1 et éch.3 série 2
 - → éch.3 série 2 éliminé (très différent des 2 autres éch. de la même série)

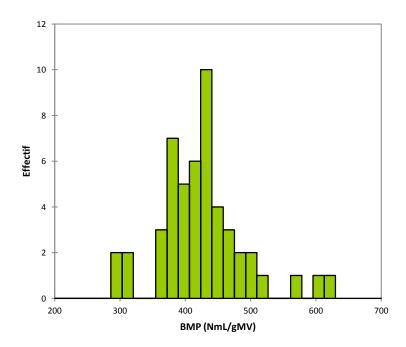


Figure 12 : Histogramme de distribution pour SA (introduit brut) après correction des valeurs atypiques.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 1 facteur (labo), α = 5%

Tableau 8 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		50
Labo	1	3
	2	6
	3	6
	4	6
	5	6
	6	3
	9	6
	10	3
	11	5
	12	6

- Test de comparaisons multiples : Newman-Keuls, $\alpha = 5\%$

Les détails méthodologiques concernant le calcul des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité, l'ANOVA et les tests de comparaisons multiples se trouvent en annexes.

Tableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut).

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nombre de valeurs	50	6	6	6	6	6	6	-	-	6	6	6	6	6
Valeurs manquantes	16	3	0	0	0	0	3	-	-	0	3	1	0	6
Moyenne	425	421	456	432	327	408	440	-	-	394	432	560	411	-
Médiane	422	410	452	432	313	409	431	1	-	395	435	578	413	-
Min.	289	404	417	376	289	367	427	-	-	379	426	485	385	-
Max.	629	448	514	504	382	448	462	-	-	417	436	629	431	-
Ecart-type		24	38	50	38	42	19	-	-	14	6	62	20	-
Coefficient de variation		5%	8%	11%	11%	9%	4%	-	-	3%	1%	10%	4%	-
s _r (répétabilité intra-labo)	30					<u>.</u>								
CV _r	7%													
s _{Ri} (reproductibilité intra- labo)	37													
CV _{Ri}	9%													
s _R (reproductibilité inter- labos)	84													
CV _R	20%													

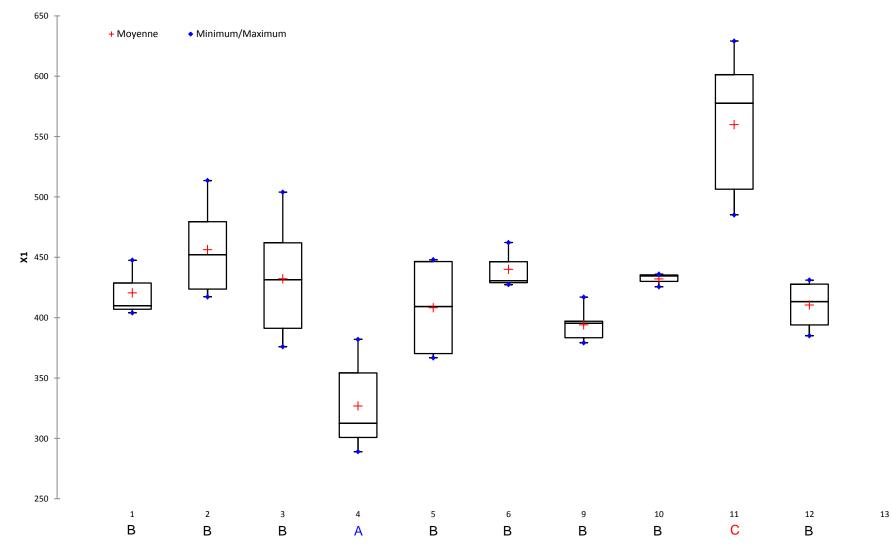


Figure 13 : Box plots pour SA (introduit brut) après correction des valeurs atypiques.

5.2.2.2. SA (introduit sec)

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 8 : série 1
 - → éch.2 série 1 éliminé (très différent des 2 autres éch. de la même série)

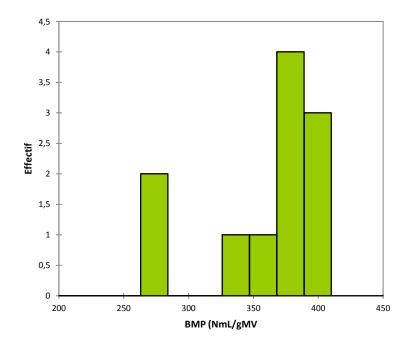


Figure 14 : Histogramme de distribution pour SA (introduit sec) après correction des valeurs atypiques.

Tableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec).

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nombre de valeurs	12	1	-	-	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-
Valeurs manquantes	1	-	-	-	-	-	-	0	1	-	-	-	-	-
Moyenne	362	-	-	-	-	-	-	392	325	-	-	-	-	-
Médiane	383	1	-	-	-	-	-	389	327	1	-	1	-	-
Min.	276	-	-	-	-	-	-	383	276	-	-	-	-	-
Max.	403	-	-	-	-	-	-	403	381	-	-	-	-	-
Ecart-type		-	-	-	-	-	-	8	48	-	-	-	-	-
Coefficient de variation			-	-	-	-	-	2%	13%	-	-	-	-	-
s _r (répétabilité intra-labo)	-													
CV _r	-													
s _{Ri} (reproductibilité intra-	-													
labo)														
CV _{Ri}	-													
s _R (reproductibilité inter-	-													
labos)														
CV _R	-													

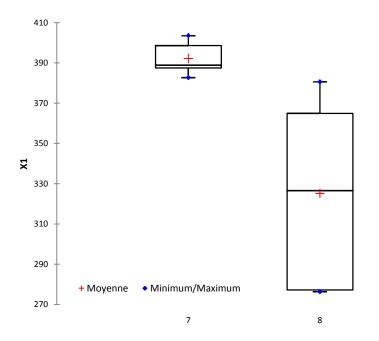


Figure 15 : Box plots pour SA (introduit sec) après correction des valeurs atypiques.

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Labo 4 : séries 1 et 2
 - → séries 1 et 2 conservées (pas d'anormalités observées par le laboratoire)
- Labo 10 : gros écart entre les 2 séries
 - → séries 1 et 2 conservées (pas d'anormalités observées par le laboratoire)

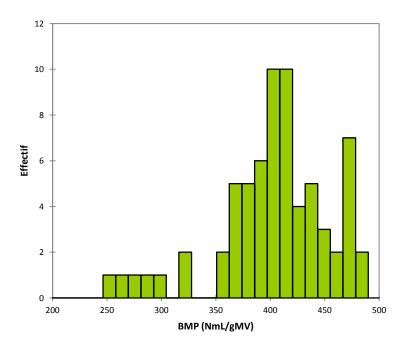


Figure 16 : Histogramme de distribution pour SA' après correction des valeurs atypiques.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 1 facteur (labo), α = 5%

Tableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.

Variable	Modalités	Effectifs		
TOTAL		68		
Labo	1	3		
	2	6		
	3	6		
	4	6		
	5	6		
	6	3		
	7	6		
	8	3		
	9	5		
	10	6		
	11	6		
	12	6		
	13	6		

- Test de comparaisons multiples : Newman-Keuls, $\alpha = 5\%$

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nombre de valeurs	68	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Valeurs manquantes	10	3	0	0	0	0	3	0	3	1	0	0	0	0
Moyenne	403	454	476	391	284	394	471	410	371	392	404	395	419	416
Médiane	407	452	476	390	285	393	470	413	369	397	413	398	422	417
Min.	250	452	471	369	250	373	470	381	353	353	324	372	397	405
Max.	481	460	481	411	321	417	472	436	390	424	459	420	439	426
Ecart-type		4	4	17	25	17	2	18	19	25	55	18	18	7
Coefficient de variation	-	1%	1%	4%	8%	4%	0%	4%	4%	6%	12%	4%	4%	2%
s _r (répétabilité intra-labo)	16	<u> </u>											<u>.</u>	
CV _r	4%													
s _{Ri} (reproductibilité intra- labo)	23													
CV _{Ri}	6%													
s _R (reproductibilité inter- labos)	67													
CV _R	17%													

Tableau 12 : Statistiques pour SA'.

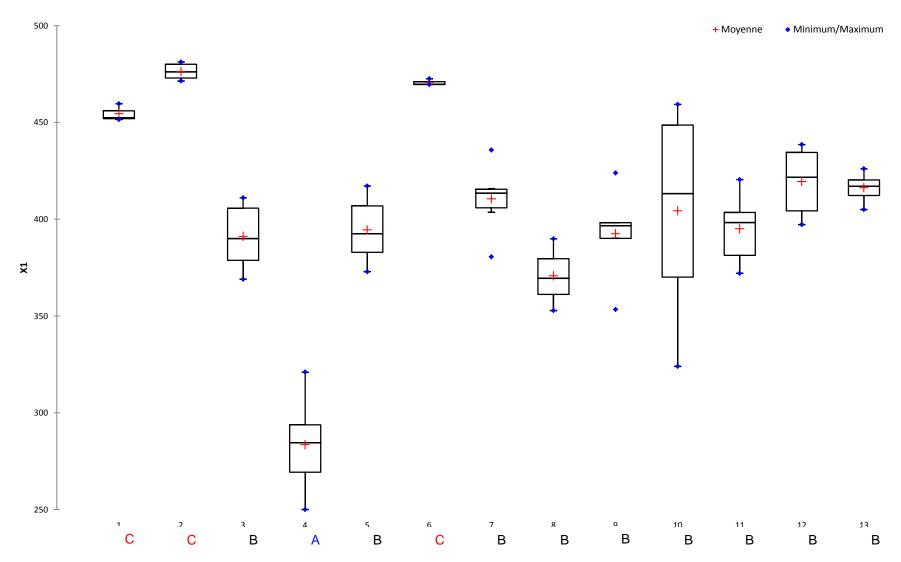


Figure 17 : Box plots pour SA' après correction des valeurs atypiques.

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 4 : série 1
 - → série 1 éliminée (production endogène de l'inoculum trop importante)
- Laboratoire 8 : série 2 éch. 3
 - → série 2 éch. 3 éliminé (très différent des 2 autres éch. de la même série)
- Laboratoire 10 : série 1 éch. 3
 - → série 1 éliminée (série trop dispersée pour être validée)
- Laboratoire 11 : série 1 éch. 1
 - → série 1 éch. 1 éliminé (très différent des 2 autres éch. de la même série)

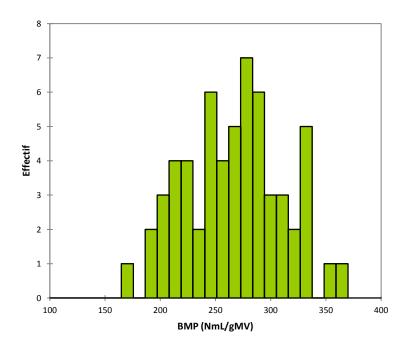


Figure 18 : Histogramme de distribution pour SB après correction des valeurs atypiques.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 1 facteur (labo), α = 5%

Tableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		59
Labo	1	3
	2	6
	3	6
	4	3
	5	6
	6	3
	7	6
	8	5
	9	6
	10	3
	11	4
	12	6
	13	2

- Test de comparaisons multiples : Duncan, α = 5%

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nombre de valeurs	59	3	6	6	3	6	3	6	5	6	3	4	6	2
Valeurs manquantes	19	3	0	0	3	0	3	0	1	0	3	2	0	4
Moyenne	267	280	226	294	326	285	298	284	195	265	350	244	225	287
Médiane	267	279	220	308	329	273	298	283	197	266	351	254	229	287
Min.	175	275	215	241	314	251	296	277	175	248	331	202	204	279
Max.	370	287	245	333	335	331	301	293	213	290	370	264	246	294
Ecart-type		6	12	37	11	35	2	6	14	15	19	29	15	11
Coefficient de variation		2%	6%	13%	3%	12%	1%	2%	7%	6%	6%	12%	7%	4%
s _r (répétabilité intra-labo)	17													
CV _r	6%													
s _{Ri} (reproductibilité intra- labo)	21													
CV _{Ri}	8%													
s _R (reproductibilité inter- labos)	54													
CV _R	20%													

Tableau 14 : Statistiques pour SB.

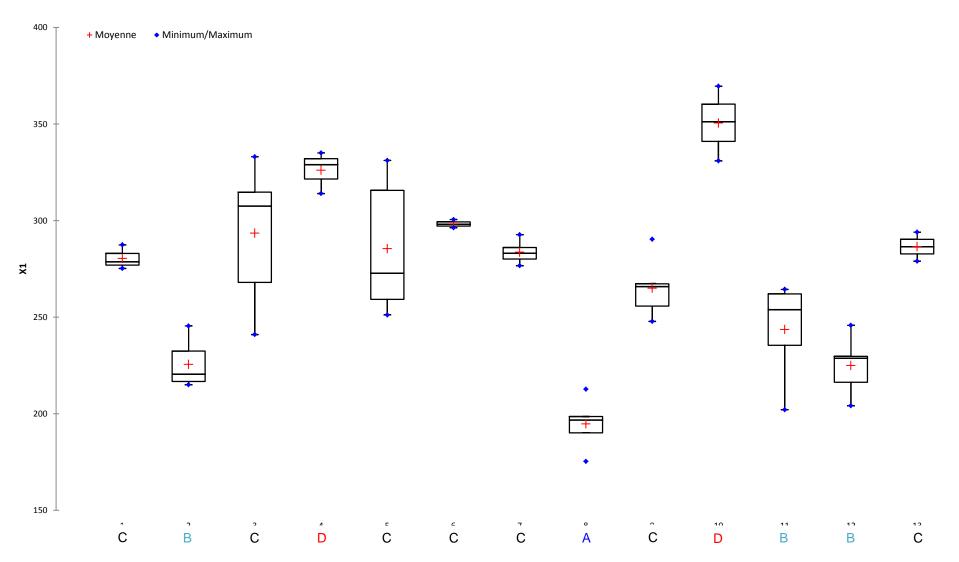


Figure 19 : Box plots pour SB après correction des valeurs atypiques.

Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes

5.3. Effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure

Objectif:

Il s'agit d'identifier les paramètres/facteurs du protocole de mesure influents sur les valeurs BMP, échantillon par échantillon.

5.3.1. SA (introduit brut)

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

ANOVA à 5 facteurs (méthode (ou mesure gaz ou agitation), S/X, tampon, solution nutritive, % - CH4 endogène), $\alpha = 5\%$

Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut).

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		50
Máthada	AUTOMATIQUE	20
Méthode	Manuel	30
Macura aaz	Manométrique	21
Mesure gaz	Volumétrique	29
Agitation	Aucune/Manuelle	18
Agitation	Continue	32
S/X	<0.5	20
3/^	>0.5	30
	Aucun	29
Tampon	Carbonate	15
	Phosphate	6
Solution	Non	35
Nutritive	Oui	15
0/ 0114	10-20	24
% CH4 endogène	<10	2
endogene	>20	24

Tableau 16: ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut).

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	65906.255	65906.255	24.810	< 0.0001
Mesure gaz	1	33002.034	33002.034	9.594	0.003
Agitation	1	10726.401	10726.401	2.702	0.108
S/X	1	5725.674	5725.674	2.155	0.150
(Tampon)	(2)	(33595.824)	(16797.912)	(6.323)	(0.004)
Solution Nutritive	1	18960.097	18960.097	7.137	0.011
(% CH4 endogène)	(2)	(15389.224)	(7694.612)	(2.897)	(0.066)

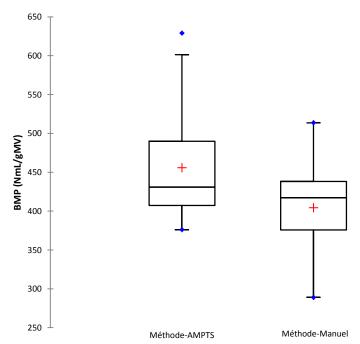


Figure 20 : Box plots pour la variable Méthode pour SA (introduit brut).

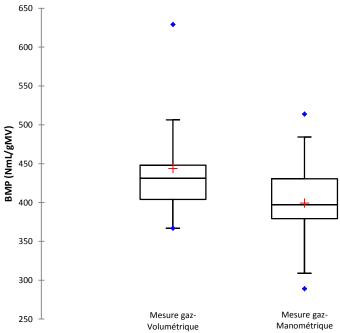


Figure 21 : Box plots pour la variable Mesure gaz pour SA (introduit brut).

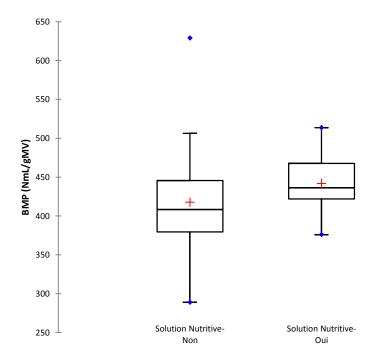


Figure 22: Box plots pour la variable Solution nutritive pour SA (introduit brut).

5.3.2. SA'

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 5 facteurs (méthode (ou mesure gaz ou agitation), S/X, tampon, solution nutritive, %CH4 endogène), α = 5%

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		68
Máthada	AUTOMATIQUE	21
Méthode	Manuel	47
Macura aaz	Manométrique	35
Mesure gaz	Volumétrique	33
Agitation	Aucune/Manuelle	26
Agitation	Continue	42
S/X	<0.5	32
3/^	>0.5	36
	Aucun	29
Tampon	Carbonate	24
	Phosphate	15
Solution	Non	38
Nutritive	Oui	30
0/ 6114	10-20	32
% CH4	<10	6
endogène	>20	30

Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	427.376	427.376	0.283	0.597
Mesure gaz	1	4632.923	4632.923	3.215	0.078
Agitation	1	6451.936	6451.936	4.313	0.042
S/X	1	55313.658	55313.658	36.606	< 0.0001
Tampon	2	35193.232	17596.616	11.645	< 0.0001
Solution Nutritive	1	11421.127	11421.127	7.558	0.008
(% CH4 endogène)	(2)	(12762.812)	(6381.406)	(4.223)	(0.019)

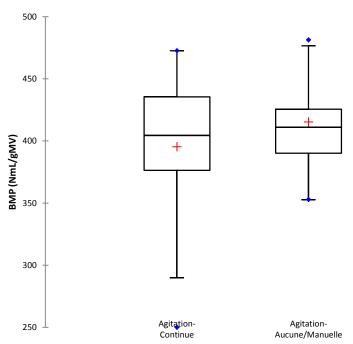


Figure 23: Box plots pour la variable Agitation pour SA'.

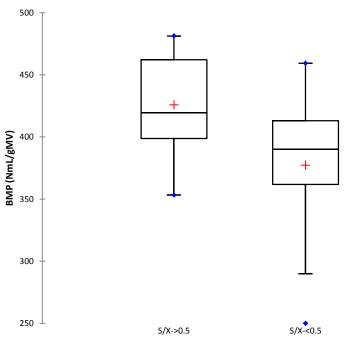


Figure 24: Box plots pour la variable S/X pour SA'.

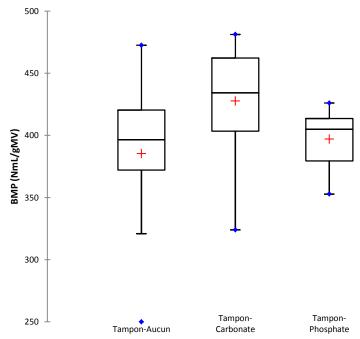


Figure 25: Box plots pour la variable Tampon pour SA'.

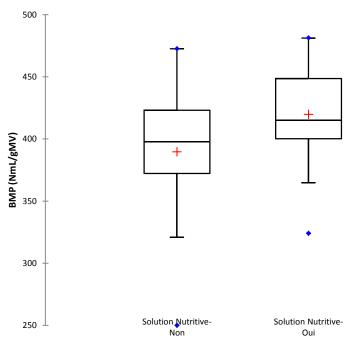


Figure 26: Box plots pour la variable Solution nutritive pour SA'.

5.3.3. SB

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 5 facteurs (méthode (ou mesure gaz ou agitation), S/X, tampon, solution nutritive, %CH4 endogène), $\alpha = 5\%$

Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		59
Méthode	AUTOMATIQUE	19
	Manuel	40
Macura aaz	Manométrique	31
Mesure gaz	Volumétrique	28
Agitation	Aucune/Manuelle	25
Agitation	Continue	34
S/X	<0.5	24
3/∧	>0.5	35
	Aucun	25
Tampon	Carbonate	21
	Phosphate	13
Solution	Non	36
Nutritive	Oui	23
0/ 6114	10-20	31
% CH4	<10	7
endogène	>20	21

Tableau 19: ANOVA à 5 facteurs pour SB.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	0.126	0.126	0.000	0.991
Mesure gaz	1	2746.786	2746.786	2.674	0.108
Agitation	1	6640.339	6640.339	6.982	0.011
S/X	1	10938.857	10938.857	10.117	0.003
Tampon	2	18121.017	9060.509	8.380	0.001
Solution Nutritive	1	9132.829	9132.829	8.447	0.005
(% CH4 endogène)	(2)	(11370.468)	(5685.234)	(5.258)	(0.008)

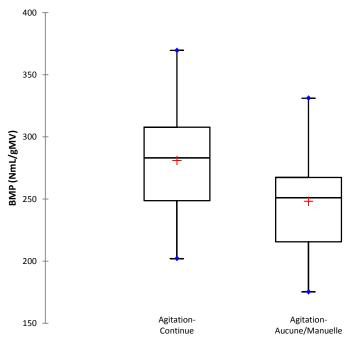


Figure 27 : Box plots pour la variable Agitation pour SB.

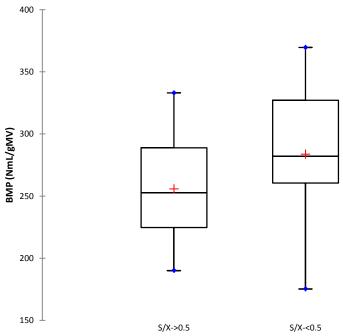


Figure 28 : Box plots pour la variable S/X pour SB.

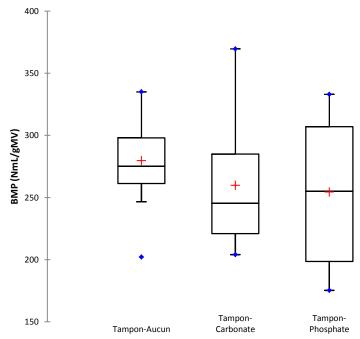


Figure 29 : Box plots pour la variable Tampon pour SB.

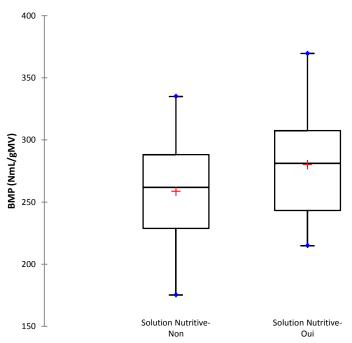


Figure 30 : Box plots pour la variable Solution nutritive pour SB.

5.3.4. Représentation multivariée des protocoles de mesure

Objectif:

Il s'agit d'identifier les laboratoires qui se ressemblent et ceux qui sont différents relativement à leurs protocoles de mesure, et vérifier si cette classification recoupe celle observée en termes de valeurs de BMP mesurées, de façon à identifier les paramètres clés d'harmonisation des protocoles. L'analyse utilisée est l'Analyse Factorielle en Correspondances Multiples (AFCM).

Conclusions:

Il semble que la typologie trouvée sur les cartes de représentation des protocoles de mesure ne corresponde pas du tout à la classification effectuée par rapport aux valeurs de BMP mesurées, échantillon par échantillon.

Cela est sans doute dû à :

- Un facteur labo important, dû vraisemblablement à d'autres paramètres non analysés ici (nature de l'inoculum,...)
- une forte interaction entre les laboratoires et les échantillons : suivant les types d'échantillons, les paramètres semblent avoir des effets différents sur la valeur de BMP mesurée

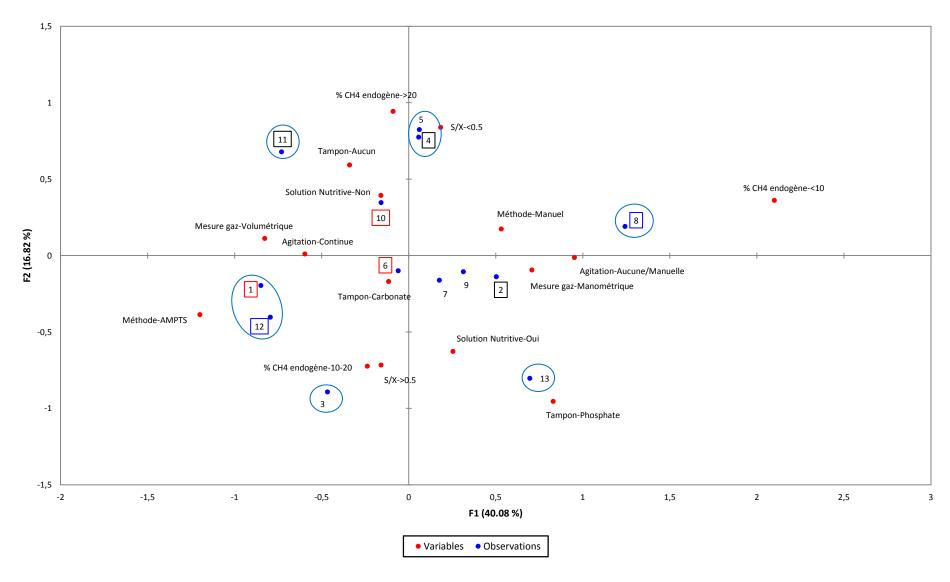


Figure 31 : Scores et loadings pour les axes 1 et 2 de l'AFCM. Carrés = labos qui sous-estiment la valeur de BMP (bleu), surestiment (rouge), ou l'un ou l'autre suivant l'échantillon (noir). Ronds bleus = clusters de labos qui se ressemblent dans leur protocole de mesure.

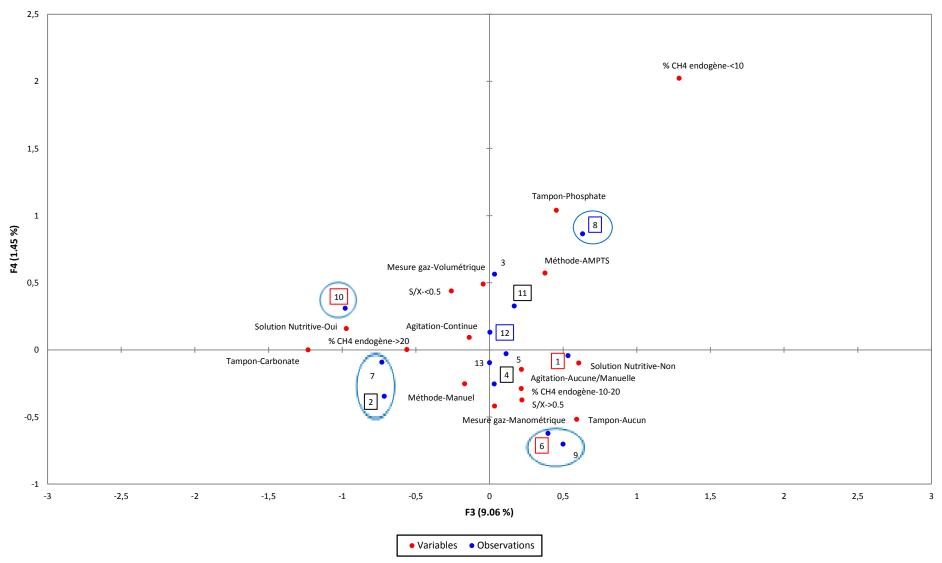


Figure 32 : Scores et loadings pour les axes 3 et 4 de l'AFCM. Carrés = labos qui sous-estiment la valeur de BMP (bleu), surestiment (rouge), ou l'un ou l'autre suivant l'échantillon (noir). Ronds bleus = clusters de labos qui se ressemblent dans leur protocole de mesure.

5.4. Différence entre SA et SA'?

Objectif:

Il s'agit d'analyser s'il y a une différence significative entre SA et SA', donc s'il y a un impact du broyage et de l'introduction brut/sec, sur la valeur BMP.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 2 facteurs (labo, échantillon) + interaction, $\alpha = 5\%$

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		103
Labo	1	6
	2	12
	3	12
	4	12
	5	12
	6	6
	9	11
	10	9
	11	11
	12	12
Echantillon	SA	50
	SA'	53

Tableau 20: Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'.

Tableau 21: ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'.

		Somme des	Moyenne des		
Source	DDL	carrés	carrés	F	Pr > F
Labo	9	239305.744	26589.527	26.525	< 0.0001
Echantillon	1	9367.807	9367.807	9.345	0.003
Labo*Echantillon	9	76439.165	8493.241	8.473	< 0.0001

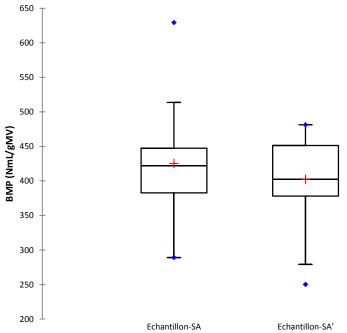


Figure 33 : Box plots pour la variable Echantillon pour SA+SA'.

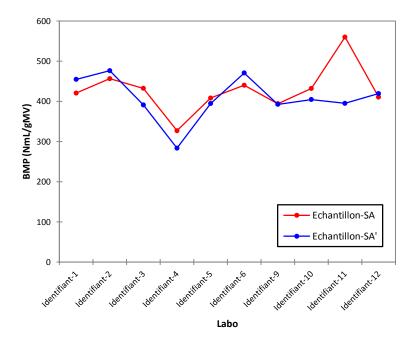


Figure 34: Effet de l'interaction Labo*Echantillon pour SA+SA'.

Tableau 22: ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Labo	8	190697.074	23837.134	26.615	< 0.0001
Echantillon	1	302.846	302.846	0.338	0.563
Labo*Echantillon	8	16121.464	2015.183	2.250	0.033

<u>Conclusions :</u>
L'effet échantillon SA/SA' est uniquement dû au labo 11.
Si ce laboratoire est retiré de l'analyse, pas d'effet significatif sur la valeur BMP entre les échantillons SA et SA'.

5.5. Conclusion générale pour la campagne 1

Outliers:

Un certain nombre d'outliers ont été identifiés. Une discussion avec les différents laboratoires a permis de décider de ceux :

- qui ont été **retirés** de l'analyse statistique de manière justifiée (ces résultats n'auraient pas été fournis à un client)
- qui ont été **laissés** pour l'analyse statistique car aucune raison objective ne permettait de les écarter. Ces outliers impactent grandement les différents résultats mais rendent compte de l'objectif de départ qui était d'analyser la variabilité des mesures intra et inter-labos, pour, dans une deuxième phase, essayer d'harmoniser les protocoles de mesure

Plan d'expériences :

Les mesures sont issues de pratiques réelles des laboratoires, donc forment un **plan d'expériences incomplet et non équilibré**. De ce fait, un certain nombre de précautions ont été appliquées lors de l'analyse statistique, notamment :

- écarter les modalités avec un effectif trop faible
- prendre en compte le caractère imbriqué de certains facteurs (méthode/mesure gaz/agitation)

• Ecarts-types de répétabilité et reproductibilité :

Les écarts-types de répétabilité et reproductibilité calculés sont **du même ordre pour les 3 échantillons**, un peu plus petits pour SA' (préparation des échantillons non harmonisée et introduction brut/sec). Cela constitue l'erreur réalisée sur le test standard de BMP en France avant harmonisation du protocole de mesure.

Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité.

	SA (introduit brut)	SA'	SB
sr (répétabilité intra-labo)	30	16	17
CVr	7%	4%	6%
sRi (reproductibilité intra-labo)	37	23	21
CVRi	9%	6%	8%
sR (reproductibilité inter-labos)	84	67	54
CVR	20%	17%	20%

• Effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure :

Les effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure sur la valeur BMP **dépendent beaucoup de l'échantillon considéré**.

D'ailleurs la typologie des protocoles de mesure ne présente que peu de lien avec la classification des laboratoires relativement à leurs valeurs du BMP.

Le seul paramètre qui semble faire l'unanimité est la présence de solution nutritive ou non.

Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure

	SA (introduit brut)	SA'	SB
Méthode - AUTOMATIQUE	+		
Mesure gaz - volumétrique	+		
Agitation - continue		-	+
S/X - <0.5		-	+
Tampon - carbonate		+	
Tampon - aucun			+
Solution Nutritive - oui	+	+	+
% CH4 endogène	Pas de conclusion	Pas de conclusion	Pas de conclusion

• <u>Différence entre SA et SA'</u>:

Il n'y a pas de différence significative entre les moyennes de SA et SA', c'est-à-dire sur l'impact de la procédure de broyage des différents laboratoires et sur le fait d'introduire le substrat brut ou sec.

6. Définition du protocole de mesure harmonisé

6.1. Objectif de la mesure et principe de la méthode

L'objectif de la mesure est de déterminer la quantité de méthane produit par un composé lors de sa biodégradation anaérobie dans des conditions optimales de fermentation (non limitantes et non inhibitrices), en présence d'un inoculum actif et adapté aux conditions opératoires.

La méthode est basée sur la mesure de la production de méthane dans un réacteur en absence d'oxygène, dans lequel sont mis en contact une quantité connue de l'échantillon à tester et une quantité connue de microorganismes anaérobies (inoculum) actifs et adaptés aux conditions de la mesure, ces derniers étant placés dans des conditions optimales pour la dégradation dudit échantillon.

Le potentiel méthanogène est le volume de méthane produit lors de la dégradation de l'échantillon, rapporté à la quantité d'échantillon initialement introduite, exprimé dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1013 hPa).

6.2. Transport /stockage de l'échantillon

Des conditions adaptées de stockage et de transport doivent être mises en œuvre afin d'éviter ou de minimiser les phénomènes de fermentation ou de dégradation de l'échantillon en amont de la mesure.

6.3. Recommandations concernant le stockage de l'échantillon avant transport

L'échantillon est conservé à 5°C si la durée du stockage est inférieure ou égale à 3 jours, et à -20°C si la durée du stockage dépasse 3 jours. Les échantillons secs (siccité supérieure 90%) peuvent être conservés à température ambiante.

6.4. Recommandations concernant le transport de l'échantillon

Les échantillons conditionnés dans des récipients étanches sont expédiés de préférence dans des contenants isothermes (glacières) équipées de blocs froids. La durée du transport doit être minimisée (idéalement le transport ne doit pas excéder 24 heures).

Les échantillons secs (siccité supérieure 90%) peuvent être transportés à température ambiante.

6.5. Conservation de l'échantillon au laboratoire

L'échantillon est conservé à 5°C si la durée du stockage est inférieure ou égale à 3 jours, et à -20°C si la durée du stockage dépasse 3 jours. Les échantillons secs (siccité supérieure 90%) peuvent être conservés à température ambiante.

6.6. Procédure

6.6.1. Taille, représentative de la prise d'essai et préparation de l'échantillon

La prise d'essai constitue la fraction d'échantillon utilisée pour réaliser les mesures.

Une prise d'essai représentative doit être réalisée à partir de l'échantillon réceptionné. La masse de cette prise d'essai peut varier selon la nature de l'échantillon.

Il peut être nécessaire d'homogénéiser l'échantillon pour s'assurer de la représentativité de cette prise d'essai. Le procédé d'homogénéisation mis en œuvre doit préserver au maximum les caractéristiques chimiques de l'échantillon.

Les prétraitements par séchage ou lyophilisation devront ainsi, dans la mesure du possible, être évités, en particulier lorsque la présence de composés organiques volatils (alcools, acides gras volatils,...) dans l'échantillon est probable.

Références normatives :

 NF EN 15002 (avril 2006), Caractérisation des déchets - Préparation de prises d'essai à partir de l'échantillon pour laboratoire

6.6.2. Mesures caractéristiques

L'échantillon et l'inoculum seront caractérisés selon les paramètres suivants : teneur en matière sèche (MS), teneur en matière volatile (MV) par perte au feu.

Références normatives :

- NF EN 14346 (mars 2007), Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec et de la teneur en eau
- NF EN 15169 (mai 2007), Caractérisation des déchets Détermination de la perte au feu des déchets, des boues et des sédiments
- ISO 662 (1998), Corps gras d'origines animale et végétale Détermination de la teneur en eau et en matières volatiles

6.6.3. Inoculum

6.6.3.1. *Origine*

L'inoculum est préparé à partir de boues biologiques anaérobies provenant :

- d'un digesteur industriel en fonctionnement (digesteurs de boues de STEP urbaines, de déchets agroalimentaires, de substrats agricoles, ...);
- d'un digesteur dédié à la culture de boues anaérobies alimenté régulièrement.

Idéalement, ces digesteurs « sources » seront sélectionnés ou mis en œuvre, sur la base de critères opératoires correspondant aux conditions de mise en œuvre de la mesure (en particulier la nature du substrat traité et la température).

Le cas échéant, le stockage des boues anaérobies ou de l'inoculum doit être mis en œuvre, en condition anaérobie, à une température, la plus proche possible de la température d'activité de l'écosystème (température du digesteur source et de mise en œuvre des essais).

La durée du stockage ne doit pas excéder 30 jours.

Les boues anaérobies et l'inoculum ne doivent pas être congelés ou déshydratés.

Avant la mise en œuvre des essais, les boues doivent être maintenues dans des conditions optimales de fermentation, sans alimentation, afin d'épuiser la charge organique résiduelle.

L'objectif de cette étape de préparation l'inoculum est de souscrire aux critères de validation de l'essai vis-à-vis des activités endogène et méthanogène, énoncés aux paragraphes 6.7.3et 6.7.4. Une étape de décantation ou de centrifugation (3000 g) des boues anaérobies peut être mise en œuvre afin de concentrer l'inoculum et d'éliminer les composés solubles.

6.6.4. Préparation des essais

Les masses des solutions nutritives, de l'inoculum et de l'échantillon utilisées pour préparer les essais sont connues précisément pour chaque essai.

6.6.4.1. Solution nutritive et solution tampon

6.6.4.1.1. Solution de macroéléments et d'oligoéléments

Composition de la solution nutritive :

Composé	Concentration (g/L)
NH ₄ Cl	26.6
KH ₂ PO ₄	10
MgCl ₂ , 6H ₂ 0	6
CaCl ₂ , 2H ₂ 0	3
FeCl ₂ , 4H ₂ O	2
CoCl ₂ , 6H ₂ O	0,5
MnCl ₂ , 4H ₂ O	0,1
NiCl ₂ , 6H ₂ O	0,1
ZnCl ₂	0,05
H ₃ BO ₃	0,05
Na ₂ SeO ₃	0,05
CuCl ₂ , 2H ₂ O	0,04
Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ 0	0,01

6.6.4.1.2. Tampon pH

Afin d'obtenir une alcalinité suffisante (> 3000 mg/L CaCO₃), l'ajout de bicarbonate de sodium est préconisé à hauteur de 3 grammes de NaHCO₃ par litre de milieu réactionnel. Le pH du milieu réactionnel doit être compris entre 7 et 8.

6.6.4.2. Essai de mesure

Le milieu réactionnel comprend :

- 20 ml par litre de la solution de macroéléments et d'oligo-éléments ;
- 3 grammes de NaHCO₃ par litre de milieu réactionnel;
- l'inoculum (pour une concentration initiale recommandée de 4 à 40 gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum par litre de milieu réactionnel);
- Une quantité définie de l'échantillon ajoutée afin d'obtenir une concentration de 0,5 gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum. Cette concentration peut être réduite à 0,2 gramme de matières volatiles provenant de l'échantillon, par gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum, dans le cas de substrat rapidement biodégradables et/ou fortement concentrés en carbone organique. Cette concentration peut être augmentée 2 grammes de matières volatiles provenant de l'échantillon, par gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum, dans le cas de substrat réputé peu biodégradable.

La concentration initiale matière volatile provenant de l'échantillon, par litre de milieu réactionnel, doit être adaptée à la biodégradabilité potentielle du substrat, et à la précision du système de mesure de la production de biogaz ou de méthane. Cette concentration peut varier de quelques centaines de milligrammes par litre pour un échantillon rapidement et fortement biodégradable, à plusieurs grammes par litre pour un échantillon faiblement et lentement biodégradable.

6.6.4.3. Essais témoins

6.6.4.3.1. Essai témoin pour le contrôle de l'activité méthanogène

Cet essai permet de quantifier l'activité méthanogène de l'inoculum lors de la dégradation d'un substrat témoin dont le potentiel méthanogène est connu. Le milieu réactionnel comprend :

- 20 ml par litre de la solution de macroéléments et d'oligo-éléments ;
- 3 grammes de NaHCO₃ par litre de milieu réactionnel ;
- l'inoculum à une concentration initiale recommandée de 4 à 40 gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum par litre de milieu réactionnel, la plus proche possible de la concentration appliquée dans le cadre des essais de mesure ;
- Une quantité définie d'acétate de sodium (substrat témoin complètement et rapidement biodégradable) ajoutée afin d'obtenir une concentration initiale égale à 1 gramme d'acétate par litre de milieu réactionnel.

6.6.4.3.2. <u>Essai témoin pour le contrôle de l'activité endogène</u>

Cet essai permet de quantifier l'activité endogène de l'inoculum, qui sera déduite à l'issue de la mesure de potentiel méthanogène.

Le milieu réactionnel comprend :

- 20 ml par litre de la solution de macroéléments et d'oligo-éléments ;
- 3 grammes de NaHCO₃ par litre de milieu réactionnel;
- L'inoculum à une concentration initiale recommandée de 4 à 40 gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum par litre de milieu réactionnel, la plus proche possible de la concentration appliquée dans le cadre des essais de mesure.

6.6.4.4. Dégazage et désoxygénation

Le ciel gazeux est ventilé quelques minutes par injection d'un gaz inerte (Azote, mélange azote dioxyde de carbone dans des proportions volumiques 70%N₂/30%CO₂ ou 80%N₂/20%CO₂, ...), afin d'éliminer l'oxygène présent. Le gaz inerte n'est pas injecté directement dans le milieu réactionnel.

6.6.4.5. Volume de ciel gazeux

Le volume de ciel gazeux est mesuré précisément. Pour les essais réalisés en système fermé, considérant la production de biogaz escomptée et la fréquence des mesures, le volume du ciel gazeux doit être suffisamment important pour minimiser les risques de fuite ou d'explosion liés à la surpression.

6.6.5. Conditions de réalisation des essais

6.6.5.1. Volume

Le volume des réacteurs dépend de la masse de la prise d'essai, de la précision et de la sensibilité de la mesure de production de biogaz. Le ratio échantillon/inoculum est compris entre 0,2 et 0,5 gramme matières volatiles provenant de l'échantillon par gramme de matières volatiles provenant de l'inoculum.

6.6.5.2. Répétitions

Il est recommandé de réaliser 3 répétitions par échantillon testé (conditions de mesure identiques et essais simultanés) pour chaque condition expérimentale (3 essais de mesure, 3 essais témoins pour le contrôle de l'activité méthanogène et 3 essais témoins pour le contrôle de l'activité endogène).

6.6.5.3. Température

Les essais sont réalisés à température constante et régulée :

- à 37°C en condition mésophile,
- à 55°C en condition thermophile.

6.6.5.4. Agitation

Les milieux réactionnels doivent être agités de manière continue ou discontinue séquentielle.

6.6.6. Suivi analytique

6.6.6.1. Nature, fréquence et simultanéité du suivi analytique

Le volume et la composition du biogaz produit sont analysés périodiquement.

Le nombre d'analyses doit être identique pour tous les essais (essais de mesure et essais témoins). L'intervalle séparant deux analyses peut varier au cours de la mesure. Le suivi analytique doit être réalisé de manière simultanée pour tous les essais : au temps considéré, l'intervalle entre deux analyses doit être identique pour tous les essais (essais de mesure et essais témoins).

Le volume de biogaz produit est évalué :

- par mesure de pression à l'aide d'un manomètre différentiel;
- par mesure volumétrique à l'aide d'un dispositif adapté (débitmètre, « éprouvette renversée », seringue,...).

La composition du biogaz produit en méthane (CH₄), est analysée à chaque mesure du volume à l'aide d'un appareil de mesure adapté (chromatographe, analyseur infrarouge,...).

Les dispositifs de mesures et d'analyses doivent être étalonnés et contrôlés conformément aux recommandations du fournisseur des appareils de mesure.

6.6.6.2.1. Suivi par mesure de pression

Paramètre à mesurer

- la pression différentielle □P(j);
- la teneur en méthane
- la pression atmosphérique le jour de l'analyse

La pression dans l'enceinte réactionnelle est équilibrée à l'atmosphère après chaque mesure.

Calcul

Soit:

P(j)	(Pa)	la pression dans l'enceinte réactionnelle au moment de l'analyse
ΔP(j)	(Pa)	la pression différentielle lue au manomètre (Pa)
$P_{atm}(j-1)$	(Pa)	la pression atmosphérique le jour de l'analyse précédente
$P_{atm}(j)$	(Pa)	la pression atmosphérique le jour de l'analyse
$P_{sat}(T)$	(Pa)	la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T
y(j-1)	%	la teneur en CH ₄ dans le biogaz sec le jour du prélèvement précédent
y(j)	%	la teneur en CH ₄ dans le biogaz <u>sec</u> le jour du prélèvement
ΔN(j)	(mol)	le nombre de moles de méthane produites depuis le dernier prélèvement
ΔV(j)	(Nm³)	le volume de méthane CNTP produit depuis le dernier prélèvement
Vh	(I)	le volume de ciel gazeux (incluant le dispositif de mesure)
R	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	constante des gaz parfaits (8,314)
Т	°K	température de l'enceinte réactionnelle lors de la mesure

A chaque prélèvement, on mesure $\Delta P(j)$, Patm(j) et y(j).

On calcule:

la pression dans l'enceinte réactionnelle :

$$P(j) = \Delta P(j) + P_{atm}(j)$$

- la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de travail T, par exemple selon la formule de Rankine (avec T en K) :

$$P_{sat}(T) = 10132,5 \times e^{(13,7-\frac{5120}{T})}$$

- le nombre de moles de méthane produites depuis le dernier prélèvement :

$$\Delta N\!\left(j\right) \!=\! \left[y\!\left(j\right)\!\!\left(P\!\left(j\right) \!- P_{sat}\!\left(T\right)\right) \! \frac{V_h}{RT} \right] \!-\! \left[y\!\left(j-1\right)\!\!\left(P_{atm}\!\left(j-1\right) \!- P_{sat}\!\left(T\right)\right) \! \frac{V_h}{RT} \right] \! \left(\text{Equation 3} \right)$$

- le volume de méthane (CNTP) produit depuis le dernier prélèvement :

$$\Delta V(j) = \Delta N(j) \frac{RT_0}{P_0} = \Delta N(j) \frac{8,314 \times 273,15}{10^5}$$
 (Équation 4)

6.6.6.2.2. Suivi par mesure volumétrique

Paramètres à mesurer

- volume de biogaz produit depuis le dernier prélévement
- teneur en méthane du biogaz,
- la pression atmosphérique le jour du prélèvement précédent

La pression dans l'enceinte réactionnelle est équilibrée à l'atmosphère après chaque mesure.

Calcul

Soit:

Vb(j)	(m^3)	Le volume de biogaz mesuré le jour de l'analyse
$P_{atm}(j-1)$	(Pa)	la pression atmosphérique le jour du prélèvement précédent
$P_{atm}(j)$	(Pa)	la pression atmosphérique le jour du prélèvement
$P_{sat}(T)$	(Pa)	la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T
y(j-1)	%	la teneur en CH₄ dans le biogaz <u>sec</u> le jour du prélèvement précédent
y(j)	%	la teneur en CH₄ dans le biogaz <u>sec</u> le jour du prélèvement
ΔN(j)	(mol)	le nombre de moles de méthane produites depuis le dernier prélèvement
ΔV(j)	(Nm ³)	le volume de méthane CNTP produit depuis le dernier prélèvement

Vh	(m^3)	le volume de ciel gazeux (incluant le dispositif de mesure)
R	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	constante des gaz parfaits (8,314)

T °K température de l'enceinte réactionnelle lors de la mesure

A chaque prélèvement, on mesure V(j), Patm(j) et y(j).

On calcule:

- la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de travail T, par exemple selon la formule de Rankine (avec T en K) :

$$P_{sat}(T) = 10132,5 \times e^{(13,7 - \frac{5120}{T})}$$

- le nombre de moles de méthane produites depuis le dernier prélèvement :

$$\Delta N(j) = \left[y(j) \frac{(P_{atm}(j) - P_{sat}(T)) \times (Vb(j) + V_h)}{RT} \right] - \left[y(j-1)(P_{atm}(j-1) - P_{sat}(T)) \frac{V_h}{RT} \right]$$

(Équation 5)

le volume de méthane (CNTP) produit depuis le dernier prélèvement :

$$\Delta V(j) = \Delta N(j) \frac{RT_0}{P_0} = \Delta N(j) \frac{8,314 \times 273,15}{10^5}$$
 (Équation 6)

6.6.6.3. Essai réalisé en système ouvert

Paramètre à mesurer

Le volume de biogaz produit est mesuré à l'aide d'un dispositif adapté (débitmètre) préalablement calibré. La composition du biogaz en méthane (CH₄) est analysée périodiquement (ou de manière continue) à l'aide d'un dispositif adapté.

Le volume de méthane produit peut être mesuré directement, après solubilisation du dioxyde de carbone dans une solution basique. Dans ce cas :

- le dispositif de solubilisation du CO₂ (piège) doit être séparé de l'enceinte réactionnelle, empêchant le retour du biogaz exempt de CO₂ dans le ciel gazeux, au contact du milieu réactionnel,
- la connaissance de la teneur du biogaz en méthane au début et à la fin de l'essai est nécessaire.

Calcul

Soit:

Vb(j)	(m ³)	le volume de biogaz produit depuis la dernière analyse
Р	(Pa)	la pression dans l'enceinte réactionnelle
$P_{sat}(T)$	(Pa)	la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T
y(j-1)	%	la teneur en CH4 dans le biogaz sec le jour du prélèvement précédent
y(j)	%	la teneur en CH4 dans le biogaz sec le jour du prélèvement
ΔV(j)	(Nm³)	le volume de méthane CNTP produit depuis la dernière analyse
Vh	(m^3)	le volume de ciel gazeux (incluant le dispositif de mesure)
T	°K ´	température de l'enceinte réactionnelle

A chaque analyse, on mesure V(j), P et y(j).

Le calcul de la production de méthane entre deux analyses, doit tenir compte de :

- la variation de la teneur en méthane du ciel gazeux dans l'enceinte réactionnelle,
- la variation de la teneur en méthane du biogaz produit entre deux analyses.

Le volume de méthane produit entre deux analyses peut être approché par la formule suivante :

$$\Delta V(j) = \left[V_h(y(j) - y(j-1))\right] \frac{\left(P - P_{sat}(T)\right)}{10^5} \frac{273,15}{T} + \left[Vb(j)\frac{y(j) + y(j-1)}{2}\right] \frac{\left(P - P_{sat}(T)\right)}{10^5} \frac{273,15}{T}$$
(Équation 7)

avec la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de travail T, calculée par exemple selon la formule de Rankine (avec T en K) :

$$P_{sat}(T) = 10132,5 \times e^{(13,7 - \frac{5120}{T})}$$

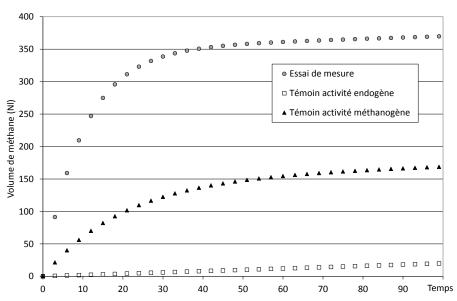
6.6.7. Exploitation des données

La moyenne des volumes de méthane produits entre deux analyses (moyenne des $\Delta V(j)$ pour chaque intervalle de temps considéré), est calculée pour chaque condition d'essai (essais de mesure et essais témoins).

$$m\Delta V(j) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \Delta V(j)_{i}}{n}$$
 (Équation 8)

Ou *n* est le nombre de répétition par série d'essai.

Les volumes cumulés moyens ainsi calculés ($m\Delta V(j)$) sont représentés graphiquement en fonction du temps.



6.6.8. Arrêt de l'essai

La mesure est considérée comme terminée lorsque l'augmentation du potentiel méthanogène n'excède pas 1% par jour.

6.7. Critères de validation de la mesure

Les critères suivants doivent être remplis. Si un des critères n'est pas satisfait, la mesure n'est pas considérée comme valide.

6.7.1. Répétabilité

On note:

V(f) (Nm³) le volume total de méthane CNTP produit à l'issu de l'essai mV(f) (Nm³) La moyenne du volume total de méthane CNTP produit à l'issu de l'essai par série d'essais σ_r l'écart type de répétabilité par série d'essais le nombre total de répétition par série d'essais CV le coefficient de variation

La moyenne des volumes totaux de méthane produits à l'issue des essais pour chaque condition d'essais (essais de mesure et essais témoins) est calculée selon la formule suivante :

$$mV(f) = \frac{\sum_{i=1}^{n} V(f)_{i}}{n}$$
 (Équation 9)

L'écart type de répétabilité et le coefficient de variation sont calculés pour chaque série d'essais (essais de mesure et essais témoin).

$$\sigma_{r} = \sqrt{\text{var}(r)} = \sqrt{\frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{n} \left(V(f)_{i} - mV(f)\right)^{2}}{n-1}}$$
 (Équation 10)
$$CV = \frac{\sigma_{r}}{mV(f)}$$
 (Équation 11)

Le coefficient de variation de répétabilité doit être inférieur 0,10.

6.7.2. Valeur du pH

Le pH du milieu réactionnel mesuré à la fin de l'essai, doit être supérieur à 6,5.

6.7.3. Activité méthanogène

L'activité méthanogène maximale mesurée sur substrat témoin lors de l'essai pour le contrôle de l'activité méthanogène doit être supérieure ou égal à 35 Nml CH₄.gMV⁻¹.j⁻¹.

La valeur du potentiel méthanogène mesurée dans le cadre de l'essai témoin pour le contrôle de l'activité méthanogène, doit être comprise entre 90 et 100% du potentiel méthanogène de l'acétate, soit 0,373 litre de méthane par gramme d'acétate.

6.7.4. Activité endogène

La part de méthane due à l'activité endogène ne doit pas dépasser un tiers de la production de méthane de l'essai de mesure.

6.8. Calcul du potentiel méthanogène expression des résultats

Soit:

Vm	(m^3)	le volume de méthane produit à l'issu de l'essai de mesure (CNTP)
Vinoc	(m ³)	le volume de méthane produit à l'issu de l'essai témoin pour le contrôle de l'activité endogène (CNTP)
Mm	(g)	la masse de matière volatile provenant de l'inoculum contenu dans le milieu réactionnel de l'essai de mesure au début de l'essai
Minoc	(g)	la masse de matière volatile provenant de l'inoculum contenu dans le milieu réactionnel de l'essai témoin pour le contrôle de l'activité endogène au début de l'essai
Mech BMP	(kg) (Nl.kg ⁻¹)	la masse de la prise d'essai le potentiel méthanogène de l'échantillon analysé (CNTP)

Le potentiel méthanogène peut être calculé en déduisant la production de méthane due à l'activité endogène de l'inoculum, rapportée à la quantité de matière totale, de matière sèche ou de matière volatile introduite dans le milieu réactionnel de l'essai de mesure, à partir de la formule suivante :

$$BMP = \frac{Vm - Mm\left(\frac{Vinoc}{Minoc}\right)}{Mech} \times 10^{-3}$$
 (Équation 12)

Il est exprimé en :

- normo litre de méthane par gramme de matière fraiche (nICH₄.kgMF⁻¹)
- normo litre de méthane par gramme de matière sèche (nICH₄.kgMFkgMS⁻¹)
- normo litre de méthane par gramme de matière volatile (nICH₄.kgMV⁻¹)

7. Analyses des résultats de la seconde campagne expérimentale

7.1. Structure des données

7.1.1. Variables/mesures

7.1.1.1. Variable quantitative

Une seule variable quantitative est étudiée ici : le BMP en NmL/gMV issu du test standard.

7.1.1.2. Variables qualitatives ou facteurs

Un certain nombre de variables qualitatives (ou codées en classes), appelés également facteurs, caractérisent les protocoles d'analyse utilisés par chacun des laboratoires :

Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs

Variables	Modalités
Méthode	Manuel
Wethode	AUTOMATIQUE
Mocuro goz	Volumétrique
Mesure gaz	Manométrique
[S] (g/L)	<3.5
	>3.5
SMA (NmL CH4/gMV/j)	<15
Activité max. sur témoin chaud	>15
ENDO (NmL CH4/gMV/j)	<2
Activité endogène sur témoin froid	>2

Certains facteurs qui variaient lors de la 1^{ère} campagne ont été fixés par le protocole d'harmonisation pour cette 2^{ème} campagne :

AgitationS/X: 0.5

- Tampon : Carbonate

Solution nutritive : oui (commune)

Il s'agit bien entendu d'un plan d'expériences non équilibré.

Remarque concernant la préparation des échantillons :

- l'échantillon SA' a été fourni séché broyé et donc n'a subi aucune préparation supplémentaire de la part des labos
- l'échantillon SB a été broyé et introduit brut par tous les labos
- l'échantillon SC a été introduit brut par tous les labos.

7.1.2. Individus/observations

7.1.2.1. Echantillons

3 échantillons ont été analysés par l'ensemble des labos :

- SA': Substrat complexe sec broyé

SB : Paille

- SC: Mayonnaise (graisse)

Les analyses ont été réalisées en triplicat sur 2 séries espacées d'au moins 1 mois (Tableau 7).

7.1.2.2. Laboratoires

11 laboratoires ont participé au benchmark.

L'affectation d'un numéro pour chaque laboratoire et un tirage au sort ont été réalisés pour anonymiser les résultats (cf. annexe 1).

Tableau 26 : Temps entre les 2 séries.

Labo	Temps entre les 2 séries
1	1,5 mois
2	3 mois
3	1 mois
4	1,5 mois
5	1 mois
6	-
7	1 mois
8	0.5 mois mais inoculum différent
9	2 mois
10	2 mois
11	1 mois
12	10 jours mais inoculum différent
13	1 mois
14	1 seule série

7.2. Statistiques descriptives et visualisation

7.2.1. Identification de valeurs atypiques (outliers)

Objectif:

Il s'agit d'identifier les valeurs atypiques ou outliers, de façon à investiguer les raisons potentielles de ce caractère atypique, et décider ensuite à l'aide de l'expertise des laboratoires, s'il y a lieu de laisser ces données atypiques pour le traitement de données ultérieur ou s'il faut éliminer ces valeurs aberrantes de façon justifiée.

7.2.1.1. SA'

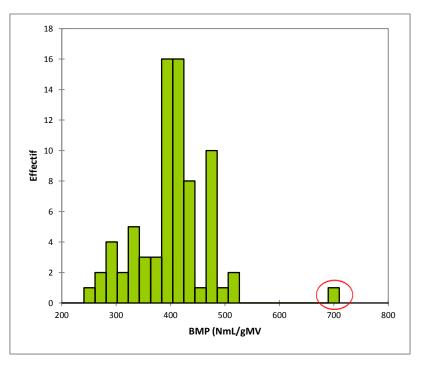


Figure 35: Histogramme de distribution pour SA'.

Valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 2 : 1 essai avec valeur importante
- Laboratoire 3 : 1 essai avec valeur faible
- Laboratoire 11: 1 essai avec valeur importante
- Laboratoire 14 : variabilité importante

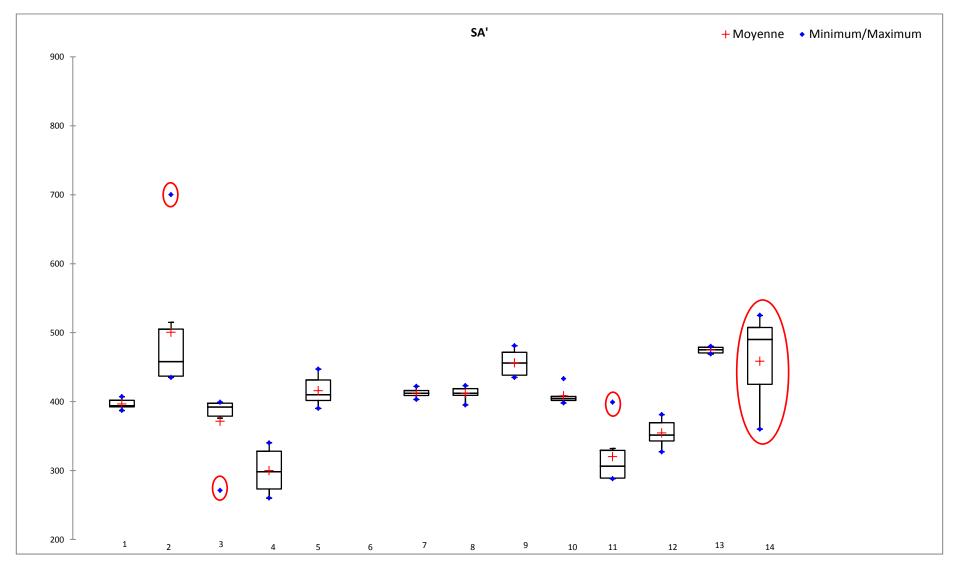


Figure 36 : Box plots pour SA'.

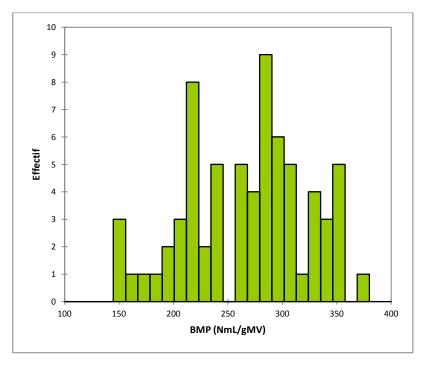


Figure 37 : Histogramme de distribution pour SB.

Valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 2 : variabilité importante
- Laboratoire 4 : 1 essai avec valeur faible + 1 essai avec valeur importante
- Laboratoire 8 : 1 essai avec valeur importante
- Laboratoire 10 : variabilité importante
- Laboratoire 11 : variabilité importante
- Laboratoire 12 : variabilité importante
- Laboratoire 14 : variabilité importante

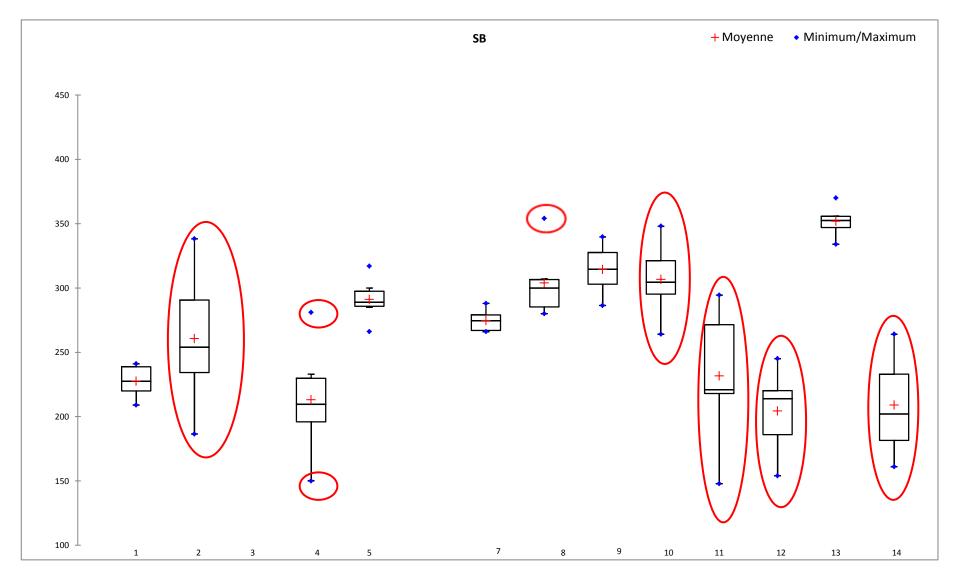


Figure 38 : Box plots pour SB.

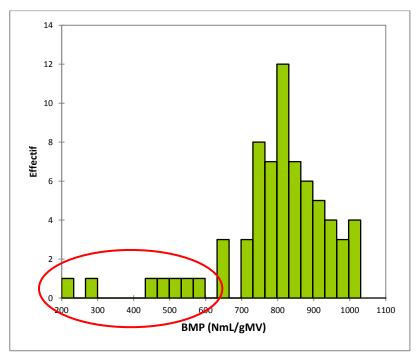
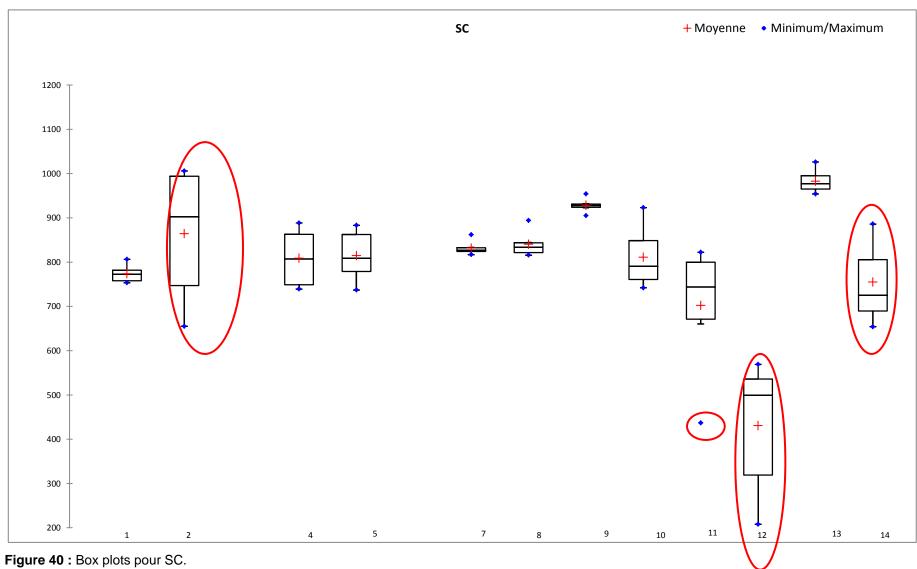


Figure 39 : Histogramme de distribution pour SC.

Valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 2 : variabilité importante
- Laboratoire 11 : 1 essai avec valeur faible
- Laboratoire 12 : tous les essais avec valeurs faibles
- Laboratoire 14 : variabilité importante



7.2.2. Statistiques après correction des valeurs atypiques (outliers) selon expertise

Règles d'élimination d'outliers (dans le protocole d'harmonisation) :

- 1 essai est éliminé d'une série de 3 réplicats si CV>10% et les 2 autres essais présentent des valeurs proches
- 1 série entière (les 3 réplicats) est éliminée si CV>10% et les 3 réplicats sont tous suffisamment différents entre eux (CV >10% en laissant 2 réplicats)
- 1 essai ou 1 série est éliminé(e) si justification technique.

7.2.2.1. SA'

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 2: 1 essai avec valeur importante
 - → essai éliminé
- Laboratoire 3 : 1 essai avec valeur faible
 - → essai éliminé
- Laboratoire 11 : 1 essai avec valeur importante
 - → série 1 éliminée
- Laboratoire 14 : variabilité importante
 - → 1 essai éliminé

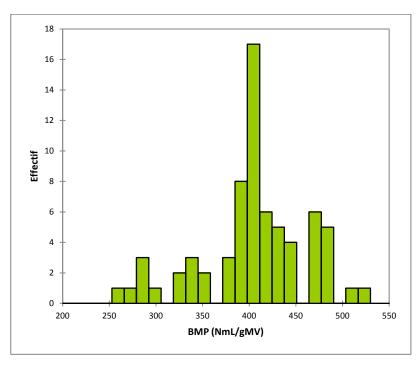


Figure 41 : Histogramme de distribution pour SA' après correction des valeurs atypiques.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 1 facteur (labo), $\alpha = 5\%$

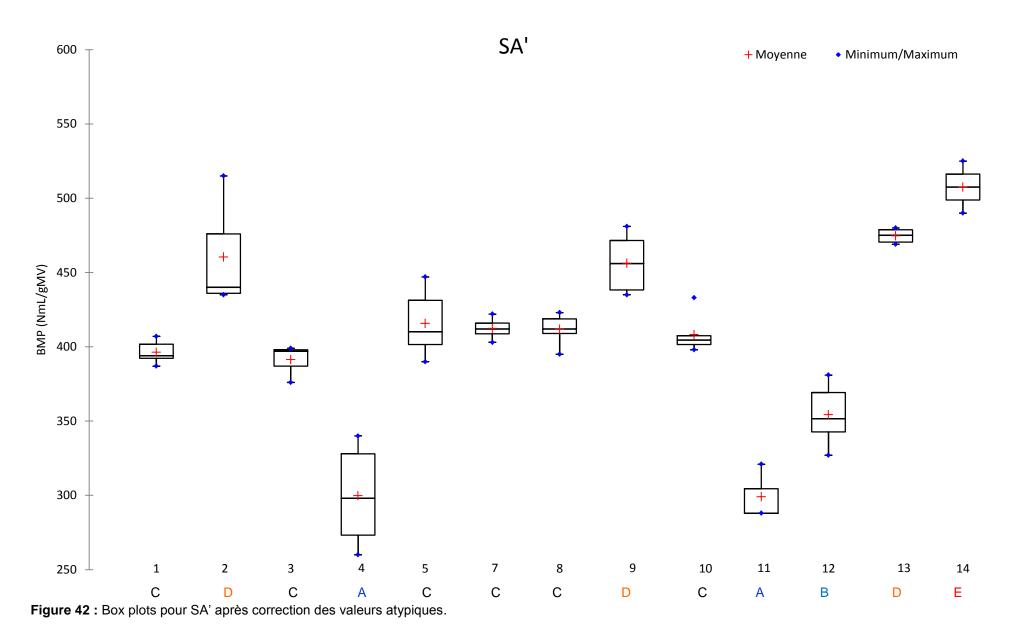
Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		69
Labo	1	6
	2	5
	3	5
	4	6
	5	6
	6	-
	7	6
	8	6
	9	6
	10	6
	11	3
	12	6
	13	6
	14	2

Test de comparaisons multiples : Newman-Keuls, $\alpha = 5\%$

Tableau 28 : Statistiques pour SA'.

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14
Nombre de valeurs	69	6	5	5	6	6	6	6	6	6	3	6	6	2
Outliers éliminés	6	0	1	1	0	0	0	0	0	0	3	0	0	1
Moyenne	405	396	460	391	300	416	412	412	456	408	299	354	475	508
Médiane	408	394	440	397	298	410	412	412	456	405	288	352	475	508
Min.	260	387	435	376	260	390	403	395	435	398	288	327	469	490
Max.	525	407	515	399	340	447	422	423	481	433	321	381	480	525
Ecart-type		8	35	10	34	22	7	10	20	13	19	20	5	25
Coefficient de variation		2%	7%	2%	10%	5%	1%	2%	4%	3%	5%	5%	1%	3%
s _r (répétabilité intra-labo)	14													
CV _r	4%													
s _{Ri} (reproductibilité intra- labo)	19													
CV _{Ri}	5%													
s _R (reproductibilité inter- labos)	76													
CV _R	19%													



Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 2 : variabilité importante
 - → série 2 éliminée
- Laboratoire 4 : 1 essai avec valeur faible + 1 essai avec valeur importante
 - → 2 essais éliminés
- Laboratoire 8 : 1 essai avec valeur importante
 - → essai éliminé
- Laboratoire 10 : variabilité importante
 - → série 1 éliminée
- Laboratoire 11 : variabilité importante
 - → 2 essais éliminés (valeurs faibles)
- Laboratoire 12 : variabilité importante
 - → 2 essais éliminés (valeurs faibles)
- Laboratoire 14 : variabilité importante
 - → série éliminée

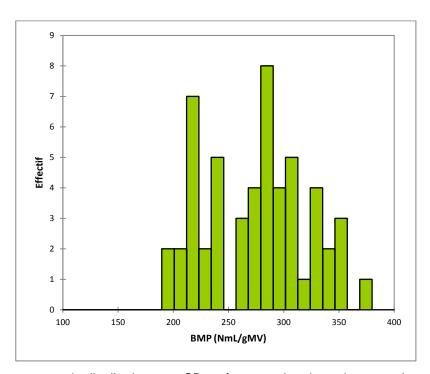


Figure 43 : Histogramme de distribution pour SB après correction des valeurs atypiques.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 1 facteur (labo), $\alpha = 5\%$

Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		53
Labo	1	6
	2	3
	3	-
	4	4
	5	6
	6	-
	7	6
	8	5
	9	6
	10	3
	11	4
	12	4
	13	6
	14	0

- Test de comparaisons multiples : Duncan, α = 5%

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14
Nombre de valeurs	53	6	3	-	4	6	6	5	6	3	4	4	6	0
Outliers éliminés	16	0	3	-	2	0	0	1	0	3	2	2	0	3
Moyenne	277	228	247	-	212	291	275	294	314	310	256	224	352	-
Médiane	282	228	237	-	210	289	275	295	315	310	255	220	353	-
Min.	195	209	234	-	195	266	266	280	286	294	218	210	334	-
Max.	370	241	271	-	233	317	288	307	340	325	294	245	370	-
Ecart-type		13	21	-	18	17	9	13	20	16	41	15	12	-
Coefficient de variation		5%	7%	-	7%	5%	3%	4%	6%	4%	14%	6%	3%	-
s _r (répétabilité intra-labo)	12					<u>.</u>						<u>.</u>		
CV _r	4%													
s _{Ri} (reproductibilité intra- labo)	18													
CV _{Ri}	7%													
s _R (reproductibilité inter- labos)	58													
CV _R	21%													

Tableau 30 : Statistiques pour SB.

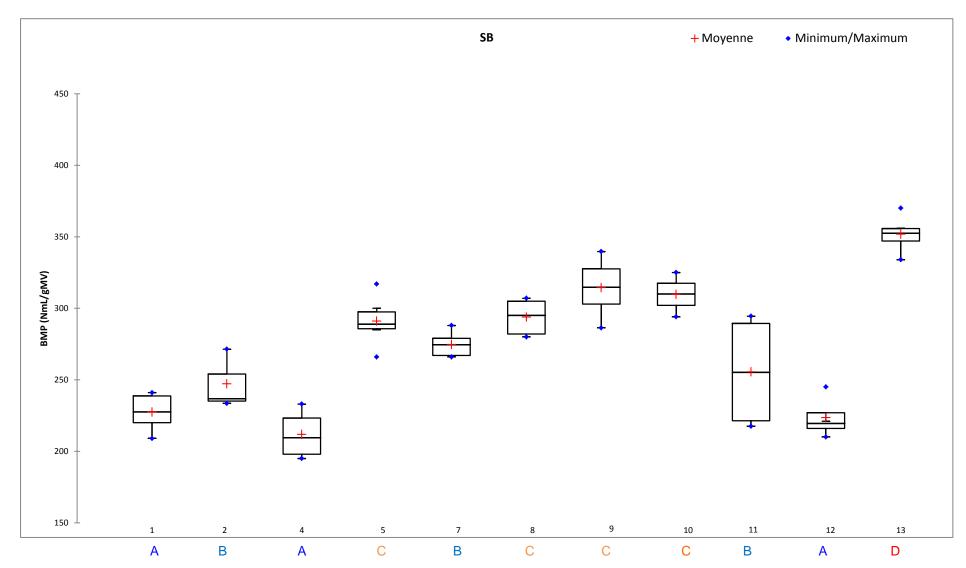


Figure 44 : Box plots pour SB après correction des valeurs atypiques.

Décisions sur les valeurs atypiques identifiées :

- Laboratoire 2 : variabilité importante
 - → série 2 éliminée
- Laboratoire 11: 1 essai avec valeur faible
 - → essai éliminé
- Laboratoire 12 : tous les essais avec valeurs faibles
 - → les 2 séries éliminées
- Laboratoire 14 : variabilité importante
 - → série éliminée (problème de cinétique en plus)

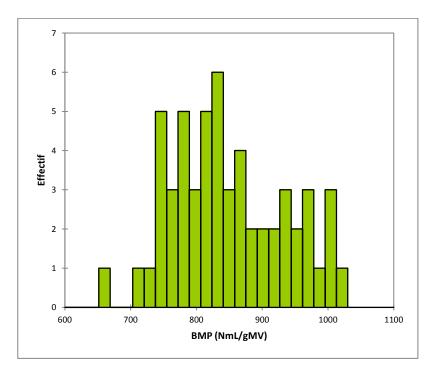


Figure 45 : Histogramme de distribution pour SC après correction des valeurs atypiques.

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 1 facteur (labo), $\alpha = 5\%$

Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		56
Labo	1	6
	2	3
	3	-
	4	6
	5	6
	6	-
	7	6
	8	6
	9	6
	10	6
	11	5
	12	0
	13	6
	14	0

- Test de comparaisons multiples : Duncan, α = 5%

Tableau 32 : Statistiques pour SC.

<u>Statistiques</u>	Total	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14
Nombre de valeurs	56	6	3	-	6	6	6	6	6	6	5	0	6	0
Outliers éliminés	13	0	3	-	0	0	0	0	0	0	1	6	0	3
Moyenne	848	774	992	-	809	815	832	840	928	811	755	-	983	-
Médiane	828	773	1004	-	807	809	827	834	928	791	783	-	977	-
Min.	660	753	965	-	739	737	817	816	905	742	660	-	954	-
Max.	1026	806	1006	-	888	883	862	894	954	923	822	-	1026	-
Ecart-type		20	23	-	68	58	16	29	16	70	70	-	26	-
Coefficient de variation		2%	2%	-	8%	6%	2%	3%	2%	8%	8%	-	2%	-
s _r (répétabilité intra-labo)	30													
CV _r	4%													
s _{Ri} (reproductibilité intra- labo)	46													
CV _{Ri}	5%													
s _R (reproductibilité inter- labos)	114													
CV _R	13%													

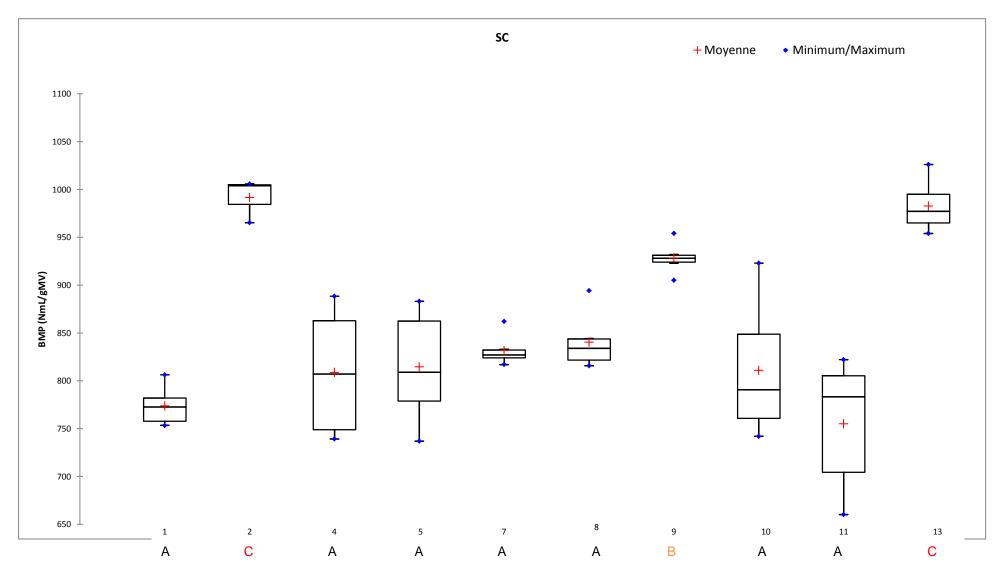


Figure 46 : Box plots pour SC après correction des valeurs atypiques.

Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel bio-méthanogène des matrices solides hétérogènes

Page 87 sur 121

7.2.2.4. Résumé par laboratoire

Tableau 33 : Résumé par laboratoire.

	SA	,	SB		SC		
Labo	Outliers éliminés	Classe	Outliers éliminés	Classe	Outliers éliminés	Classe	Remarques
1	0	С	0	Α	0	Α	AUTOMATIQUE
2	1	D	3	В	3	С	Manuel
3	1	С	-		-	-	AUTOMATIQUE SA uniquement
4	0	Α	2	Α	0	Α	Manuel
5	0	С	0	С	0	Α	Manuel
7	0	С	0	В	0	Α	Manuel
8	0	С	1	С	0	Α	Manuel
9	0	D	0	С	0	В	Manuel
10	0	С	3	С	0	Α	Manuel
11	3	Α	2	В	1	Α	AUTOMATIQUE
12	0	В	2	Α	6	-	AUTOMATIQUE
13	0	D	0	D	0	С	Manuel
14	1	Е	3	-	3	-	AUTOMATIQUE - 1 seule série
TOTAL	6 / 75 (8%)		16 / 69 (23%)		13 / 69 (19%)		

7.3. Effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure

Objectif:

Il s'agit d'identifier les paramètres/facteurs du protocole de mesure influents sur les valeurs du potentiel méthanogène, échantillon par échantillon. Les paramètres variant d'un laboratoire à l'autre sont :

- La méthode expérimentale, qui est, soit « manuelle » si le suivi de la production de biogaz et son analyse qualitative sont réalisés manuellement par un opérateur, soit « automatique » lorsqu'elle est réalisée à l'aide d'un dispositif de mesure semi-automatique (type AMPTS ®) ;
- Le technique de mesure de la production de biogaz, réalisée soit à l'aide d'un manomètre, soit à l'aide d'un débitmètre volumétrique (notons ici que le dispositif de mesure semi-automatique de type AMPTS implique une mesure volumétrique)
- La concentration initiale en substrat [S], exprimée en gMV.l⁻¹;
- L'activité méthanogène maximale (SMA) exprimée en NmLCH₄.gMV⁻¹.j⁻¹;
- L'activité endogène maximale (ENDO) exprimée en NmLCH₄.gMV⁻¹.j⁻¹

7.3.1. SA'

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 4 facteurs (méthode (ou mesure gaz), [S], SMA et ENDO), $\alpha = 5\%$

Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		69
Méthode	AUTOMATIQUE	22
Methode	Manuel	47
Macura aaz	Manométrique	29
Mesure gaz	Volumétrique	40
[6]	<3.5	37
[S]	>3.5	32
SMA	<15	30
SIVIA	>15	39
ENDO	<2	35
ENDO	>2	34

Tableau 35: ANOVA à 4 facteurs pour SA'.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	37297.734	37297.734	18.207	< 0.0001
Mesure gaz	1	11076.371	11076.371	4.506	0.038
[S]	1	702.407	702.407	0.343	0.560
SMA	1	48966.100	48966.100	23.903	< 0.0001
ENDO	1	17063.851	17063.851	8.330	0.005

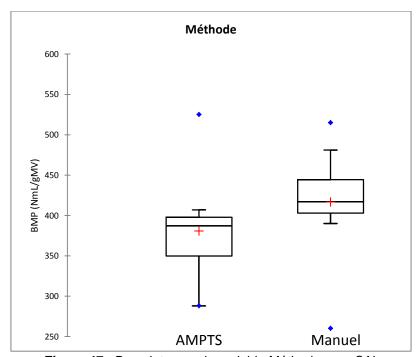


Figure 47 : Box plots pour la variable Méthode pour SA'.

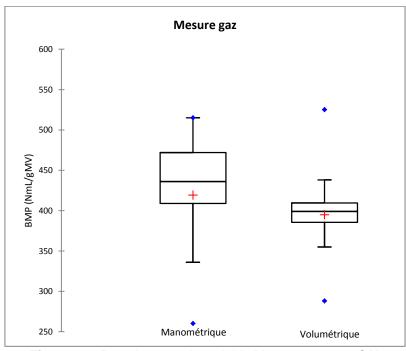


Figure 48 : Box plots pour la variable Mesure gaz pour SA'.

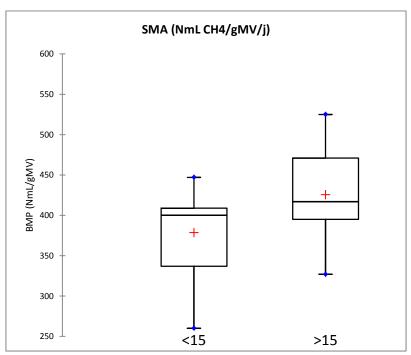


Figure 49: Box plots pour la variable SMA pour SA'.

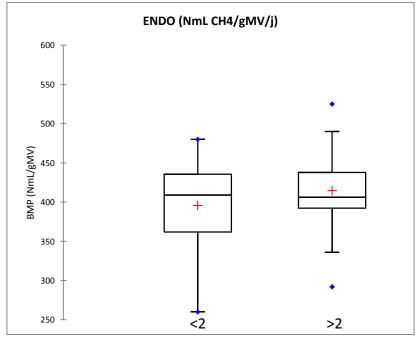


Figure 50: Box plots pour la variable ENDO pour SA'.

7.3.2. SB

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 4 facteurs (méthode (ou mesure gaz), [S], SMA et ENDO), α = 5%

Tableau 36 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SB.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		53
Méthode	AUTOMATIQUE	14
Methode	Manuel	39
Mesure gaz	Manométrique	24
	Volumétrique	29
[5]	<3.5	24
[S]	>3.5	29
SMA	<15	25
SIVIA	>15	28
ENDO	<2	27
ENDO	>2	26

Tableau 37: ANOVA à 4 facteurs pour SB.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	31758.846	31758.846	24.333	< 0.0001
Mesure gaz	1	12932.688	12932.688	7.619	0.008
[S]	1	3747.678	3747.678	2.871	0.097
SMA	1	2767.554	2767.554	2.120	0.152
ENDO	1	4461.184	4461.184	3.418	0.071

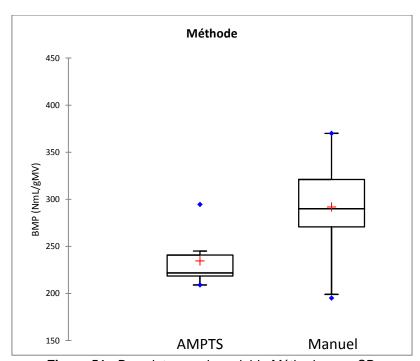


Figure 51 : Box plots pour la variable Méthode pour SB.

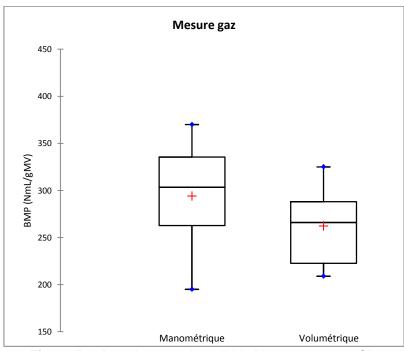


Figure 52: Box plots pour la variable Mesure gaz pour SB.

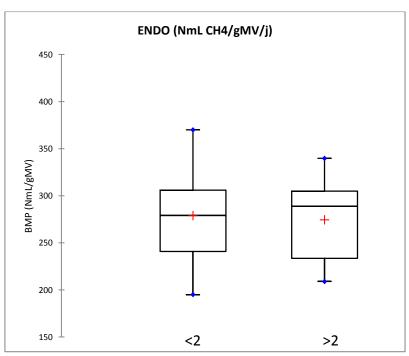


Figure 53: Box plots pour la variable ENDO pour SB (non significatif).

7.3.3. SC

ANOVA et tests de comparaisons multiples :

- ANOVA à 4 facteurs (méthode (ou mesure gaz), [S], SMA et ENDO), α = 5%

Tableau 38 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SC.

Variable	Modalités	Effectifs
TOTAL		56
Máthada	AUTOMATIQUE	11
Méthode	Manuel	45
Macura aaz	Manométrique	27
Mesure gaz	Volumétrique	29
[2]	<3.5	30
[S]	>3.5	26
SMA	<15	32
SIVIA	>15	24
ENDO	<2	26
ENDO	>2	30

Tableau 39: ANOVA à 4 facteurs pour SC.

Source	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	70302.028	70302.028	13.349	0.001
Mesure gaz	1	100817.886	100817.886	21.598	< 0.0001
[S]	1	6367.311	6367.311	1.209	0.277
SMA	1	45459.811	45459.811	8.632	0.005
ENDO	1	979.004	979.004	0.186	0.668

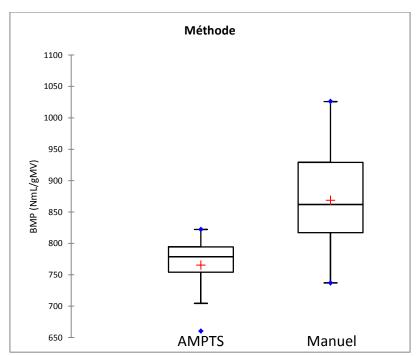


Figure 54 : Box plots pour la variable Méthode pour SC.

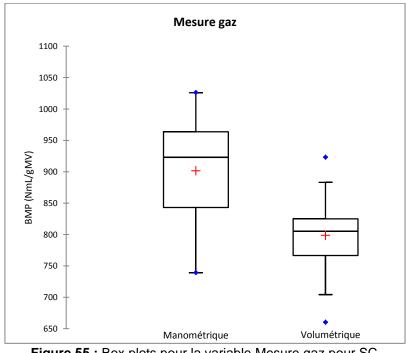


Figure 55: Box plots pour la variable Mesure gaz pour SC.

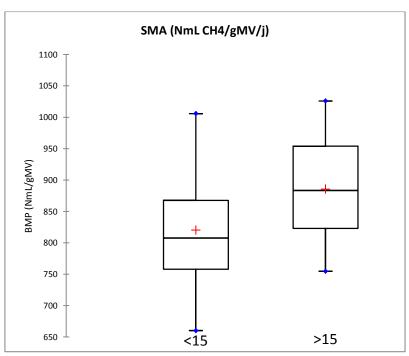


Figure 56: Box plots pour la variable SMA pour SC.

7.4. Conclusion pour la campagne 2 et comparaison avec la campagne 1

• Outliers :

De même que pour la campagne 1, un certain nombre d'outliers ont été identifiés. Une discussion avec les différents laboratoires a permis de décider de ceux :

- qui ont été **retirés** de l'analyse statistique de manière justifiée (ces résultats n'auraient pas été fournis à un client)
- qui ont été laissés pour l'analyse statistique car aucune raison objective ne permettait de les écarter. Ces outliers impactent grandement les différents résultats mais rendent compte de l'objectif de départ qui était d'analyser la variabilité des mesures intra et interlabos, pour, dans une deuxième phase, essayer d'harmoniser les protocoles de mesure.

Des règles d'élimination d'outliers ont été définies, elles sont à intégrer au protocole d'harmonisation :

- 1 essai est éliminé d'une série de 3 réplicats si CV>10% et les 2 autres essais présentent des valeurs proches
- 1 série entière (les 3 réplicats) est éliminée si CV>10% et les 3 réplicats sont tous suffisamment différents entre eux (CV >10% en laissant 2 réplicats)
- 1 essai ou 1 série est éliminé(e) si justification technique.

Un nombre important d'outliers a été écarté : (8% pour SA', 23% pour SB et 19% pour SC).

• Plan d'expériences :

Les mesures sont toujours issues de pratiques réelles des laboratoires, donc forment un **plan d'expériences incomplet et non équilibré**. De ce fait, un certain nombre de précautions ont été appliquées lors de l'analyse statistique, notamment :

- écarter les modalités avec un effectif trop faible
- prendre en compte le caractère imbriqué de certains facteurs (méthode/mesure gaz/agitation)

• Ecarts-types de répétabilité et reproductibilité :

Les écarts-types de répétabilité et reproductibilité calculés sont du même ordre pour les 3 échantillons, sauf pour la reproductibilité inter-labos de SC, légèrement meilleure.

Ils ne sont pas significativement différents de ceux de la campagne 1, l'utilisation du protocole harmonisé n'améliore donc pas significativement la reproductibilité interlaboratoires de la mesure.

Tableau 40 : Synthèse et comparaison des écarts-types de répétabilité et reproductibilité.

Campagne 1 (protocole différents)	SA (= SA' brut)	SA'	SB	SC
Répétabilité intra-labo (CVr)	7%	4%	6%	
Reproductibilité intra-labo (CVRi)	9%	6%	8%	
Reproductibilité inter-labos (CVR)	20%	17%	20%	
Campagne 2 (même protocole)		SA'	SB	sc
Répétabilité intra-labo (CVr)		4%	4%	4%
Reproductibilité intra-labo (CVRi)		5%	7%	5%
Reproductibilité inter-labos (CVR)		19%	21%	13%

• Effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure :

Les facteurs Méthode, Mesure gaz et SMA sont influents pour la campagne 2. Notons toutefois que les valeurs des activités méthanogènes maximales (SMA) mesurées dans le cadre de la seconde campagne expérimentale ne sont, pour la majorité des laboratoires, pas exploitables. En effet le degré d'hydratation du substrat modèle utilisé (l'acétate de sodium), qui n'a pas été mesuré par les participants, a pu varier lors de la conservation du produit en fonction de son exposition à l'humidité. La quantité d'acétate introduit a donc vraisemblablement varié d'un laboratoire à l'autre dans des proportions non mesurées rendant impossible l'interprétation des résultats obtenus.

Tableau 41 : Campagne2, synthèse et comparaison des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure

	SA'	SB	sc
Méthode - Automatique	-	-	-
Mesure gaz – volumétrique	-	-	-
[S] > 3,5			
SMA > 15	+		+
ENDO > 2	+		

L'analyse des résultats de la seconde campagne expérimentale, réalisée selon le protocole de mesure harmonisé, met en évidence l'impact de la méthode expérimentale sur la valeur du potentiel méthanogène. La méthode automatique (qui implique une mesure volumétrique de la production de biogaz) aboutit ainsi à des valeurs de potentiels méthanogènes plus faibles (d'environ 15%) par rapport à la méthode manuelle.

8. Synthèse et perspectives

Les filières de traitement des substrats organiques intégrant la méthanisation, connaissent aujourd'hui un essor important, particulièrement en France. La caractérisation des substrats solides impliqués et notamment la détermination du potentiel méthanogène, est un paramètre central et incontournable pour toute réflexion autour des procédés de méthanisation, depuis l'analyse technique et économique d'un projet, le dimensionnement d'installations de traitement et de valorisation, jusqu'à l'évaluation des performances des procédés. C'est également un indicateur indispensable pour l'estimation de la stabilité des massifs de déchets stockés dans les ISDNDs.

Si certaines publications mentionnent des méthodologies pour la détermination du potentiel méthanogène, les méthodes utilisées sont souvent très différentes, en particulier quand les substrats étudiés sont de nature solide et hétérogène. Cette variabilité des protocoles analytiques et le caractère parfois empirique des méthodes de mesure utilisées, découlent directement de l'absence de protocole standardisé ou de référence normative adaptée. Chaque laboratoire s'appuie ainsi sur ses propres protocoles pour mener à bien les essais, soulevant ainsi de nombreuses interrogations sur la fiabilité des résultats obtenus et limitant leur interprétation.

Face à l'hétérogénéité des protocoles utilisés par les laboratoires français pour la détermination du potentiel méthanogène des substrats organiques solides hétérogènes, une étude interlaboratoires associant les 11 principaux laboratoires français réalisant des mesures de potentiels méthanogènes a été mise en place.

Cette étude interlaboratoires comporte 2 campagnes expérimentales. Lors de la première campagne expérimentale, réalisée en 2013, trois substrats représentatifs des matrices organiques classiquement analysées, ont été choisis en fonction de critères liés principalement à leur biodégradabilité (propriétés biochimiques) et à leur structure physique (homogénéité, taille). Ils ont été envoyés aux laboratoires partenaires, qui ont effectué des mesures du potentiel méthanogène de ces substrats selon leurs propres protocoles analytiques.

Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité, ont été calculés selon la norme métrologique NF ISO 5725-1, à partir des 235 mesures réalisées lors de cette première phase de l'étude. Outre la répétabilité intra-laboratoire et la reproductibilité interlaboratoires, la méthodologie mise en œuvre a également permis d'évaluer la reproductibilité intra-laboratoires. Les valeurs obtenues, ont permis de quantifier l'erreur de mesure, réalisées par les laboratoires français, avant harmonisation des protocoles analytiques. L'analyse multivariée des données mesurées, en fonction des pratiques expérimentales des différents laboratoires, a également permis d'évaluer l'impact de certains paramètres clés du protocole sur la valeur mesurée.

Les données recueillies à l'issue de cette campagne, constituent ainsi le socle de la première étude comparative, des protocoles utilisés par les laboratoires français pour la mesure du potentiel méthanogène des matrices organiques solides, d'un point de vue à la fois qualitatif (nature des protocoles mis en œuvre et impact des paramètres clés du protocole sur la valeur mesurée) et quantitatif (répétabilité et reproductibilité de la mesure).

L'analyse de ces résultats, au regard des différentes pratiques expérimentales mises en œuvres et de l'expertise apportée par chacun des laboratoires partenaires, a conduit à l'élaboration d'un protocole commun, assorti de recommandations, ayant pour vocation d'être largement diffusé et utilisé. Ce protocole commun a été mis en pratique lors d'une seconde campagne expérimentale, au cours de laquelle les échantillons de substrats organique solides ont été analysés selon le cadre méthodologique fixé. Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité ont été calculés selon la norme métrologique NF ISO 5725-1, à partir des 330 mesures réalisées lors de cette seconde phase de l'étude. Outre la répétabilité intra-laboratoire et la reproductibilité interlaboratoires, la méthodologie mise en œuvre a également permis d'évaluer la reproductibilité intra-laboratoire. Les valeurs obtenues sont assez proches pour chacune des 3 matrices testées. Leurs moyennes, présentées dans le tableau ci-dessous, permettent de quantifier la qualité métrologique du protocole harmonisé.

	Protocole harmonisé
Répétabilité intra-labo (CVr)	4%
Reproductibilité intra-labo (CVRi)	6%
Reproductibilité inter-labos (CVR)	18%

L'analyse multivariée des données mesurées, en fonction des pratiques expérimentales des différents laboratoires, a également permis d'évaluer l'impact de certains paramètres du protocole sur la valeur mesurée. Il ressort notamment de cette analyse statistique que l'utilisation d'un dispositif de mesure semi-automatique (type AMPTS ®) aboutit ainsi à des valeurs de potentiels méthanogènes plus faibles (d'environ 15%) comparativement aux valeurs obtenues dans le cadre d'un essai dont le suivi analytique est réalisé manuellement par un opérateur.

Considérant les résultats obtenus (reproductibilité interlaboratoires de +/- 18%), dans des conditions opératoires strictement définies par le protocole harmonisé, une part importante de la variabilité interlaboratoires, peut être attribuée à la nature du consortium microbien utilisé le cadre des essais de mesure du potentiel méthanogène, qui demeure le seul paramètre non fixé par le protocole. L'amélioration de la qualité métrologique de la mesure du potentiel méthanogène, passe ainsi par l'évaluation de cette variabilité, liée à la compostions microbiologique et activité métabolique de l'inoculum. Une telle évaluation pourra être réalisée dans le cadre d'une étude interlaboratoires ultérieure, portant spécifiquement sur l'impact de ce paramètre sur la mesure.

9. Communications liées au projet

Cresson, R., S. Pommier, F. Béline, T. Bouchez, C. Bougrier, P. Buffière, J. Cacho, P. Camacho, L. Mazéas, A. Pauss, P. Pouech, T. Ribeiro, M. Rouez, M. Torrijos (2013) Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel méthanogène des matrices solides hétérogènes: première phase de l'étude. JRI Biogaz Méthanisation, Narbonne, France.

Cresson, R., S. Pommier, F. Béline, T. Bouchez, C. Bougrier, P. Buffière, J. Cacho, P. Camacho, L. Mazéas, A. Pauss, P. Pouech, T. Ribeiro, M. Rouez, M. Torrijos (2015) Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel méthanogène des matrices solides hétérogènes: seconde phase de l'étude et conclusions. JRI Biogaz Méthanisation, Rennes, France.

Cresson, R., S. Pommier, F. Béline, T. Bouchez, C. Bougrier, P. Buffière, J. Cacho, P. Camacho, L. Mazéas, A. Pauss, P. Pouech, T. Ribeiro, M. Rouez, M. Torrijos (2015) Results from a French Interlaboratory Campaign on the Biological Methane Potential of Solid Substrates AD14, Viña del Mar, Chili (résumé soumis pour communication orale)

Liste des figures

Figure 1 : Démarche adoptée dans le cadre de l'étude	7
Figure 2 : Système de mesure du potentiel méthanogène semi-automatique AMPTS ®	11
Figure 3 : Planning analytique des phases expérimentales (Phase 3 et Phase 6)	14
Figure 4 : Histogramme de distribution pour SA (introduit brut).	18
Figure 5 : Box plots pour SA (introduit brut).	19
Figure 6 : Histogramme de distribution pour SA (introduit sec).	20
Figure 7 : Box plots pour SA (introduit sec).	21
Figure 8 : Histogramme de distribution pour SA'.	22
Figure 9 : Box plots pour SA'.	23
Figure 10 : Histogramme de distribution pour SB.	24
Figure 11 : Box plots pour SB.	25
Figure 12 : Histogramme de distribution pour SA (introduit brut) après correction de atypiques.	es valeurs 26
Figure 13 : Box plots pour SA (introduit brut) après correction des valeurs atypiques.	29
Figure 14 : Histogramme de distribution pour SA (introduit sec) après correction de atypiques.	es valeurs 30
Figure 15 : Box plots pour SA (introduit sec) après correction des valeurs atypiques.	32
Figure 16 : Histogramme de distribution pour SA' après correction des valeurs atypiques.	33
Figure 17 : Box plots pour SA' après correction des valeurs atypiques.	36
Figure 18 : Histogramme de distribution pour SB après correction des valeurs atypiques.	37
Figure 19 : Box plots pour SB après correction des valeurs atypiques.	40
Figure 20 : Box plots pour la variable Méthode pour SA (introduit brut).	42
Figure 21 : Box plots pour la variable Mesure gaz pour SA (introduit brut).	43
Figure 22 : Box plots pour la variable Solution nutritive pour SA (introduit brut).	43
Figure 23 : Box plots pour la variable Agitation pour SA'.	45
Figure 24 : Box plots pour la variable S/X pour SA'.	46
Figure 25 : Box plots pour la variable Tampon pour SA'.	46
Figure 26 : Box plots pour la variable Solution nutritive pour SA'.	47
Figure 27 : Box plots pour la variable Agitation pour SB.	49
Figure 28 : Box plots pour la variable S/X pour SB.	50
Figure 29 : Box plots pour la variable Tampon pour SB.	50
Figure 30 : Box plots pour la variable Solution nutritive pour SB.	51
Figure 31 : Scores et loadings pour les axes 1 et 2 de l'AFCM. Carrés = labos qui sous-valeur de BMP (bleu), surestiment (rouge), ou l'un ou l'autre suivant l'échantillon (noir). Ron clusters de labos qui se ressemblent dans leur protocole de mesure.	
Figure 32 : Scores et loadings pour les axes 3 et 4 de l'AFCM. Carrés = labos qui sous-valeur de BMP (bleu), surestiment (rouge), ou l'un ou l'autre suivant l'échantillon (noir). Ron clusters de labos qui se ressemblent dans leur protocole de mesure.	
Figure 33 : Box plots pour la variable Echantillon pour SA+SA'.	56
Figure 34 : Effet de l'interaction Labo*Echantillon pour SA+SA'.	56

Figure 35 : Histogramme de distribution pour SA'.	70
Figure 36 : Box plots pour SA'.	71
Figure 37 : Histogramme de distribution pour SB.	72
Figure 38 : Box plots pour SB.	73
Figure 39 : Histogramme de distribution pour SC.	74
Figure 40 : Box plots pour SC.	75
Figure 41 : Histogramme de distribution pour SA' après correction des valeurs atypiques.	76
Figure 42 : Box plots pour SA' après correction des valeurs atypiques.	79
Figure 43 : Histogramme de distribution pour SB après correction des valeurs atypiques.	80
Figure 44 : Box plots pour SB après correction des valeurs atypiques.	83
Figure 45 : Histogramme de distribution pour SC après correction des valeurs atypiques.	84
Figure 46 : Box plots pour SC après correction des valeurs atypiques.	87
Figure 47 : Box plots pour la variable Méthode pour SA'.	90
Figure 48 : Box plots pour la variable Mesure gaz pour SA'.	90
Figure 49 : Box plots pour la variable SMA pour SA'.	91
Figure 50 : Box plots pour la variable ENDO pour SA'.	91
Figure 51 : Box plots pour la variable Méthode pour SB.	93
Figure 52 : Box plots pour la variable Mesure gaz pour SB.	93
Figure 53 : Box plots pour la variable ENDO pour SB (non significatif).	94
Figure 54 : Box plots pour la variable Méthode pour SC.	96
Figure 55 : Box plots pour la variable Mesure gaz pour SC.	96
Figure 56: Box plots pour la variable SMA pour SC.	97

Liste des tableaux

Tableau 2 : Normes portant sur la mesure de biodégradabilité en condition anaérobie (Bachmann, 2011)	Tableau 1 : Partenaires de l'étude interlaboratoires	. 7
Fableau 4 : Composition des substrats utilisés pour l'étude interlaboratoires 13 Fableau 5 : composition de la solution nutritive utilisée lors de la seconde phase expérimentale 14 Fableau 7 : Temps entre les 2 séries 17 Fableau 8 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA 27 Fableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut) 28 Fableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec) 31 Fableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA' 34 Fableau 12 : Statistiques pour SA' 35 Fableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB 38 Fableau 14 : Statistiques pour SB 39 Fableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut) 41 Fableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut) 42 Fableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA 44 Fableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs pour SB 48 Fableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs pour SB 49 Fableau 21 : ANOVA à 5 facteurs pour SB 49 Fableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' 55 Fableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Fableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. </th <th>· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·</th> <th></th>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Tableau 5 : composition de la solution nutritive utilisée lors de la seconde phase expérimentale 14 Tableau 6 : Variables qualitatives/facteurs 16 Tableau 7 : Temps entre les 2 séries 17 Tableau 8 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA 27 Tableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut) 28 Tableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec) 31 Tableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA' 34 Tableau 12 : Statistiques pour SA 35 Tableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB 38 Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut) 41 Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut) 42 Tableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut) 42 Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA 44 Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB 48 Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB 48 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11 57 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité 58 Tableau 25	Tableau 3 : Caractéristiques des substrats utilisés pour l'étude interlaboratoires	13
Γableau 6 : Variables qualitatives/facteurs	Tableau 4 : Composition des substrats utilisés pour l'étude interlaboratoires	13
Γableau 7 : Temps entre les 2 séries. 17 Γableau 8 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA. 27 Γableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut). 28 Γableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec). 31 Γableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 34 Γableau 12 : Statistiques pour SA'. 35 Γableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 38 Γableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Γableau 15 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Γableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Γableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Γableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Γableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Γableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Γableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Γableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Γableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 69 Γableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Γableau 28 : Statistiq	Tableau 5 : composition de la solution nutritive utilisée lors de la seconde phase expérimentale 1	14
Γableau 8 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA. 27 Γableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut). 28 Γableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec). 31 Γableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 34 Γableau 12 : Statistiques pour SA'. 35 Γableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 38 Γableau 14 : Statistiques pour SB. 39 Γableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Γableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Γableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Γableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Γableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Γableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Γableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Γableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure 59 Γableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Γableau 28 : Statistiques pour SA'. 78 Γableau 30 : Statistiques pour SA'. 78 Γableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo)	Tableau 6 : Variables qualitatives/facteurs1	16
Tableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut). 28 Tableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec). 31 Tableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 34 Tableau 12 : Statistiques pour SA'. 35 Tableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 38 Tableau 14 : Statistiques pour SB. 39 Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Tableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA. 44 Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Tableau 30 : Statistiques pour SB.	Tableau 7 : Temps entre les 2 séries.	17
Fableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec)	Tableau 8 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA	27
Tableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 34 Fableau 12 : Statistiques pour SA'. 35 Fableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 38 Fableau 14 : Statistiques pour SB. 39 Fableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Fableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Fableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Fableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Fableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Fableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Fableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Fableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Fableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Fableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Fableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Fableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Fableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 81 Fableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85	Tableau 9 : Statistiques pour SA (introduit brut).	28
Fableau 12 : Statistiques pour SA'. 35 Fableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 38 Fableau 14 : Statistiques pour SB. 39 Fableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Fableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Fableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Fableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Fableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Fableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Fableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Fableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Fableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Fableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Fableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Fableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Fableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Fableau 30 : Statistiques pour SA'. 78 Fableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 81 Fableau 32 : Statistiques pour SB.	Tableau 10 : Statistiques pour SA (introduit sec).	31
Tableau 13 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 38 Fableau 14 : Statistiques pour SB. 39 Fableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Fableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Fableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Fableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Fableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Fableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Fableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Fableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Fableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Fableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Fableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Fableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Fableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Fableau 30 : Statistiques pour SA'. 78 Fableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85 Fableau 32 : Statistiques pour SC. 86 Fableau 33 : Résumé par laboratoire. <td< td=""><td>Tableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'</td><td>34</td></td<>	Tableau 11 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'	34
Tableau 14 : Statistiques pour SB. 39 Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Tableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Tableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 81 Tableau 30 : Statistiques pour SB. 82 Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85 Tableau 32 : Statistiques pour SC. 86 Tableau 33 : Résumé par laboratoire.	Tableau 12 : Statistiques pour SA'	35
Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 41 Tableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Tableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 81 Tableau 30 : Statistiques pour SB. 82 Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85 Tableau 32 : Statistiques pour SC. 86 Tableau 33 : Résumé par laboratoire. 88 Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.	· · · · ·	
Tableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut). 42 Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Tableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Tableau 28 : Statistiques pour SA'. 78 Tableau 30 : Statistiques pour SB. 81 Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85 Tableau 32 : Statistiques pour SC. 86 Tableau 33 : Résumé par laboratoire. 88 Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 89 Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 90 <td>Tableau 14 : Statistiques pour SB.</td> <td>39</td>	Tableau 14 : Statistiques pour SB.	39
Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'. 44 Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure 59 Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Tableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Tableau 28 : Statistiques pour SA'. 78 Tableau 30 : Statistiques pour SB. 81 Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB. 82 Tableau 32 : Statistiques pour SC. 85 Tableau 33 : Résumé par laboratoire. 88 Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 89 Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 90	Tableau 15 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut).	41
Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB. 48 Γableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Γableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Γableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Γableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Γableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Γableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Γableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Γableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Γableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Γableau 28 : Statistiques pour SA'. 78 Γableau 30 : Statistiques pour SB. 81 Γableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85 Γableau 32 : Statistiques pour SC. 86 Γableau 33 : Résumé par laboratoire. 88 Γableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 90 Γableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 90	Tableau 16 : ANOVA à 5 facteurs pour SA (introduit brut).	42
Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB. 49 Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'. 55 Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11. 57 Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité. 58 Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure. 59 Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs. 68 Tableau 26 : Temps entre les 2 séries. 69 Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'. 77 Tableau 28 : Statistiques pour SA'. 78 Tableau 30 : Statistiques pour SB. 81 Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC. 85 Tableau 32 : Statistiques pour SC. 86 Tableau 33 : Résumé par laboratoire. 88 Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 89 Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'. 90	Tableau 17 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SA'	44
Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'.55Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'.55Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11.57Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité.58Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure.59Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs.68Tableau 26 : Temps entre les 2 séries.69Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.77Tableau 28 : Statistiques pour SA'.78Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Tableau 30 : Statistiques pour SB.82Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Tableau 32 : Statistiques pour SC.86Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 18 : Effectifs de l'ANOVA à 5 facteurs pour SB.	48
Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'55Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 1157Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité58Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure59Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs68Tableau 26 : Temps entre les 2 séries69Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'77Tableau 28 : Statistiques pour SA'78Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB81Tableau 30 : Statistiques pour SB82Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC85Tableau 32 : Statistiques pour SC86Tableau 33 : Résumé par laboratoire88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'90	Tableau 19 : ANOVA à 5 facteurs pour SB	49
Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11.57Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité.58Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure59Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs.68Tableau 26 : Temps entre les 2 séries.69Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.77Tableau 28 : Statistiques pour SA'.78Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Tableau 30 : Statistiques pour SB.82Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Tableau 32 : Statistiques pour SC.86Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 20 : Effectifs de l'ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'	55
Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité.58Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure.59Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs.68Tableau 26 : Temps entre les 2 séries.69Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.77Tableau 28 : Statistiques pour SA'.78Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Tableau 30 : Statistiques pour SB.82Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Tableau 32 : Statistiques pour SC.86Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 21 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA'	55
Γableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure59Γableau 25 : Variables qualitatives/facteurs68Γableau 26 : Temps entre les 2 séries69Γableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'77Γableau 28 : Statistiques pour SA'78Γableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB81Γableau 30 : Statistiques pour SB82Γableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC85Γableau 32 : Statistiques pour SC86Γableau 33 : Résumé par laboratoire88Γableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'89Γableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'90	Tableau 22 : ANOVA à 2 facteurs + interaction pour SA+SA' sans le labo 11	57
Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs	Tableau 23 : Synthèse des écarts-types de répétabilité et reproductibilité	58
Tableau 26 : Temps entre les 2 séries.69Γableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.77Γableau 28 : Statistiques pour SA'.78Γableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Γableau 30 : Statistiques pour SB.82Γableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Γableau 32 : Statistiques pour SC.86Γableau 33 : Résumé par laboratoire.88Γableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Γableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 24 : Synthèse des effets des paramètres/facteurs du protocole de mesure 5	59
Γableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'.77Γableau 28 : Statistiques pour SA'.78Γableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Γableau 30 : Statistiques pour SB.82Γableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Γableau 32 : Statistiques pour SC.86Γableau 33 : Résumé par laboratoire.88Γableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Γableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 25 : Variables qualitatives/facteurs6	68
Tableau 28 : Statistiques pour SA'.78Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Tableau 30 : Statistiques pour SB.82Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Tableau 32 : Statistiques pour SC.86Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 26 : Temps entre les 2 séries.	69
Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB.81Tableau 30 : Statistiques pour SB.82Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Tableau 32 : Statistiques pour SC.86Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 27 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SA'	77
Γableau 30 : Statistiques pour SB.82Γableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Γableau 32 : Statistiques pour SC.86Γableau 33 : Résumé par laboratoire.88Γableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Γableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 28 : Statistiques pour SA'	78
Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC.85Tableau 32 : Statistiques pour SC.86Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 29 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SB	81
Fableau 32 : Statistiques pour SC	Tableau 30 : Statistiques pour SB.	82
Tableau 33 : Résumé par laboratoire.88Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'.89Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'.90	Tableau 31 : Effectifs de l'ANOVA à 1 facteur (labo) pour SC	85
Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'	Tableau 32 : Statistiques pour SC	86
Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'90	Tableau 33 : Résumé par laboratoire	88
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Tableau 34 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SA'	89
T 11 00 FW (W 1 NANOVA) 47 1 0D	Tableau 35 : ANOVA à 4 facteurs pour SA'	90
Tableau 36 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SB	Tableau 36 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SB.	92
Tableau 37 : ANOVA à 4 facteurs pour SB93	Tableau 37 : ANOVA à 4 facteurs pour SB	93
Tableau 38 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SC95	Tableau 38 : Effectifs de l'ANOVA à 4 facteurs pour SC.	95

Tableau 39 : ANOVA à 4 facteurs pour SC	96
Tableau 40 : Synthèse et comparaison des écarts-types de répétabilité et reproductibilité	99
Tableau 41 : Campagne2, synthèse et comparaison des effets des paramètres/facteurs du de mesure	•

Annexes

Annexe 1 : Protocoles de mesure du potentiel de méthane de substrats organiques proposés dans la littérature scientifique (Mottet, 2009)

Auteurs	Substrat	Inoculum	Conditions opératoires	Objectifs
Dogan et Dilek Sanin (2009)	Boues secondaires non traitées et prétraitées chimiquement et par microondes	Boue digérée traitant la boue étudiée	Volume utile de 120 mL Ratio inoculum/substrat = 0,5 Ajout d'une solution de macro et micronutriments Flux d'azote pour éliminer 1'O ₂ durant 5 min Mésophile à 35 °C Triplicat Fiole de 250 mL	Evaluation de l'impact de prétraitements chimiques et par microondes sur la biodégradabilité anaérobie mésophile
Luostarinen et al. (2009)	Mélange boues d'épuration et boues issues de bac à graisse	Boue digérée traitant la boue étudiée	Volume utile de 60 mL Ratio $g_{MVinoculum}/g_{MVsubstrat} = 1$ Concentration dans le réacteur à 3 g_{MV} .L-1 pH ajusté à 7 avec 1 M NaOH ou 1 M HCl Flux d'azote pour éliminer l'O ₂ Agitation manuelle lors de la mesure du biogaz produit Mésophile à 35 °C Duplicat Fiole de 118 mL	Etude de la faisabilité de la codigestion mésophile de boues d'épuration et de boues issues de bac à graisse
Carrère <i>et al.</i> (2008)	Boues secondaires non traitées et prétraitées thermiquement	Boues digérées traitant un mélange d'effluents vinicoles et de boues (4/1)	Volume utile de 100 mL Protocole basé sur Buffière <i>et al.</i> (2006) Ratio inoculum/substrat = 0,5 g _{DCOsubstrat} ·g _{MVinoc} -1 Flux d'azote pour éliminer l'O ₂ Agitation à 200 rpm Mésophile à 35 °C	Evaluation de l'impact de différents types de boues secondaires sur les performances de solubilisation lors du traitement thermique et sur la biodégradabilité anaérobie mésophile

Auteurs	Substrat	Inoculum	Conditions opératoires	Objectifs
Dwyer et al.	Boues secondaires	Boues digérées traitant	Fiole de 160 mL	Evaluation de la formation de composés
(2008)	non traitées et prétraitées thermiquement	une boue d'épuration prétraitée thermiquement	Ratio inoculum/substrat = $0,66 g_{substrat}.g_{inoc}^{-1}$	récalcitrants au cours du traitement thermique et de l'impact sur la biodégradabilité anaérobie
			Protocole similaire à Owen et al. (1979)	
			pH ajusté à 7,2 avec 1 M NaOH ou 1 M HCl	
			Dilution avec de l'eau distillée	
			Volume utile de 50 mL	
			Flux d'azote pour éliminer l'O ₂	
			Triplicat	
			Sans agitation	
			Blanc effectué avec un mélange inoculum et eau	
			distillée	
			Mésophile à 38 °C	
			Contrôle abiotique effectué avec un échantillon de boue autoclavé à 121°C pdt 3 h inoculé avec 1 g.L ⁻¹ d'acétate	
Eskicioglu et	Boues primaires,	Boues digérées traitant un	Fiole de 0,5 ou 1 L	Evaluation de l'impact du traitement par
al. (2008)	secondaires et	mélange de boues	Protocole basé sur Owen et al. (1979)	micro-ondes sur la solubilisation de la
	digérées et prétraitées	primaires et secondaires	Ajout d'un mélange de NaHCO3 et de KHCO3 pour	matière et la sur la dégradation anaérobie
	par microondes	(42/52)	obtenir une alcalinité de 4 000-9 000 mg _{CaCO3} .L ⁻¹	
			Flux d'azote pour éliminer l'O ₂	
			Agitation à 50-90 rpm	
			Mésophile à 35°C	

Auteurs	Substrat	Inoculum	Conditions opératoires	Objectifs
Ferrer <i>et al.</i> (2008b)	Mélange de boues primaire/secondaire et prétraitées à 70°C	Boues digérées thermophile traitant un mélange de boues primaires et secondaires, provenant de réacteurs de laboratoire	Fiole de 300 mL (SIGG*) Ratio inoculum/substrat = 0,5 g _{substrat} ·g _{inoc} -1 Protocole basé sur Soto <i>et al.</i> (1993) Flux d'azote pour éliminer l'O ₂ Triplicat Blanc effectué avec l'inoculum seul Thermophile à 55 °C	Evaluation de l'impact du temps de prétraitement à 70°C sur la production de biogaz en condition thermophile
Jeong <i>et al</i> . (2008)	Boue secondaire	Boue digérée traitant la boue étudiée	Fiole de 120 mL Ratio inoculum/substrat = $40 \text{ mL}_{\text{inoc}}$ et $40 \text{ mL}_{\text{substrat}}$ sont introduits Flux d'un mélange N ₂ /CO ₂ (80/20) pour éliminer 1'O ₂ Volume utile de 80 mL Mésophile à 35°C	Evaluation de l'impact du ratio COD/sulfate sur la digestion anaérobie de boues non traitées et prétraitées thermiquement
Lee et Shoda (2008a)	Boues d'épuration épaissies et boues provenant d'un procédé de Fenton	Solution commerciale GAM n°0 (GAM 0) composant de 10 sortes de microorganismes (méthanogènes, levures, bactéries dégradant l'acide lactique)	Fiole de 1,3 L Ratio inoculum/substrat = 9 g _{substrat} ·g _{inoc} ⁻¹ Volume utile de 400 mL Blanc effectué avec l'inoculum seul Agitation deux fois par jour Mésophile à 37 °C	Evaluation de la co-digestion de boues d'épuration et de boues enrichies en fer issues du procédé de Fenton
Schievano et al. (2008)	Mélange de lisiers porcins, déchets agro-industriels et de fractions organiques des déchets solides municipaux	Boue digérée traitant le substrat étudié	Fiole de 100 mL Concentration dans la fiole de 3,5 g _{MS} .L ⁻¹ Flux d'azote pour éliminer l'O ₂ Volume utile de 60 mL Blanc effectué avec l'inoculum seul Batch suivi sur 60 jours Mésophile à 37°C	Evaluation de la dégradation d'un substrat complexe en entrée et en sortie de digesteur

Auteurs	Substrat	Inoculum	Conditions opératoires	Objectifs
Yasui et al.	Boues secondaires	Boues digérées traitant les	Fiole de 1 L	Evaluation de la biodégradabilité anaérobie
(2008)		boues secondaires étudiées	Utilisation du respiromètre AER-200 (Challenge Technology)	mésophile afin d'étudier le lien entre la biodégradabilité aérobie et anaérobie
			Ratio inoculum/substrat = 0,45 g _{DCOsubstrat} ·g _{DCOinoc} ⁻¹ Concentration dans le réacteur entre 3 et 4 g _{MV} .L ⁻¹ Flux d'azote pour éliminer l'O ₂	
			Ajout d'une solution tampon	
			Mésophile à 35°C	
			Blanc effectué avec l'inoculum seul	
Benabdallah El-	Mélange de boues	Boues digérées traitant un	Fiole de 250 mL	Evaluation de l'impact de la sonication sur
Hadj <i>et al.</i> (2007)	primaire/secondaire (3/1)	mélange de boues primaires et secondaires (3/1), provenant de réacteurs de laboratoire	Ratio inoculum/substrat = 0,5 g _{DCOsubstrat} .g _{MVinoc} ⁻¹ Ajout de 1 mL Na ₂ S,9H ₂ O (13,8 mg.L ⁻¹) Ajout de 1 mL NaHCO ₃ (172,5 g.L ⁻¹)	la biodégradabilité anaérobie en condition mésophile et thermophile
			Dilution avec de l'eau distillée Volume utile de 200 mL Blanc effectué avec un mélange inoculum et eau distillée Triplicat	
Bougrier et al.	Boues secondaires	Boues digérées traitant un	Volume utile de 400 mL	Evaluation de l'impact du traitement
(2007)	non traitées et prétraitées thermiquement	mélange d'effluents vinicoles et de boues (4/1)	Protocole basé sur Buffière <i>et al.</i> (2006) Inoculum dilué à 4 g _{MVS} .L ⁻¹	thermique sur la biodégradabilité anaérobie mésophile
			Ratio inoculum/substrat = 0,5 g _{DCOsubstrat} ·g _{MVSinoc} -1 Flux d'azote pour éliminer l'O ₂	
			Agitation à 200 rpm	
			Mésophile à 35 °C	
			Blanc effectué avec l'inoculum seul	
			Activité de l'inoculum évalué avec de l'éthanol	

Nom du Laboratoire :

Questions

"Ce questionnaire est destiné à recueillir le maximum d'informations sur votre protocole de mesure du potentiel méthanogène de produits solides.

L'analyse des informations recueillies doit permettre :

- de dresser un panorama précis des techniques et méthodes employées par les laboratoires de référence au niveau national.
- d'interpréter les résultats obtenus à l'issue de la première phase de l'essai interlaboratoires, en fonction des pratiques expérimentales et analytiques de chaque laboratoire.

Ce questionnaire, qui a été rédigé dans le but de permettre l'analyse la plus complète possible du protocole de chaque laboratoire, n'est certainement pas exhaustif. Nous vous engageons donc à le compléter/modifier, si un point d'intérêt de votre protocole n'était pas abordé ou suffisamment développé."

Transport, stockage, prétraitement et caractérisation de l'échantillon

Quelles conditions et durée de transport préconisez-vous?

Quelles conditions de stockage des échantillons préconisez-vous ?

L'échantillon subit-il un prétraitement avant la mesure du potentiel méthanogène ?

Si oui:

Quel(s) type(s) de prétraitement(s) appliquez-vous ?

Appliquez-vous systématiquement ce(s) prétraitement(s)

Selon quel(s) critère(s) décidez-vous d'appliquer ce(s) prétraitements(s) ?

Pour quelle masse de prise d'essai réalisez-vous ce(s) prétraitement(s)

Selon votre protocole de mesure du potentiel méthanogène, réalisez-vous des analyses de caractérisation de l'échantillon ?

Si oui:

Quel(s) paramètres(s) mesurez-vous ?

Pour quelle(s) raison(s) ce(s) paramètre(s) est(sont)-il(s) mesuré(s) ?

Cette (ces) analyse(s) est(sont)-elle(s) réalisée(s) systématiquement ?

Si non:

Selon quel(s) critère(s) décidez-vous de réaliser cette(ces) mesure(s) ?

Conditions opératoires

Réalisez-vous plusieurs essais pour un même échantillon ?

Si oui:

Combien d'essai(s) réalisez-vous habituellement ?

Ces répétitions sont-elles réalisées :

par ajouts successifs d'une fraction de l'échantillon dans le milieu réactionnel d'un même

réacteur?

par ajouts simultanés d'une fraction de l'échantillon dans plusieurs réacteurs?

Quel est le volume utile (volume réactionnel)?

Quel est le volume de l'espace de tête (volume gazeux) ?

Les essais sont-ils réalisés en système ouvert (enceinte réactionnelle connectée à un système de mesure du biogaz)

Le milieu réactionnel est-il agité ?

Si oui:

Comment?

La température de l'essai est-elle régulée ?

Si oui:

Comment?

A quelle valeur?

Réalisez-vous un(des) essai(s) témoin(s) "froid(s)" (activité endogène) : inoculum + milieux nutritifs sans échantillon ?

Réalisez-vous un(des) essai(s) témoin(s) "chaud(s)" (référence, standard) : inoculum + milieux nutritifs + standard (glucose, cellulose, éthanol,...) ?

Si oui:

Quel(s) substrat(s) standard(s) utilisez-vous ? A quelle concentration ?

Milieu réactionnel

Utilisez-vous un inoculum?

Si oui:

De quel type d'inoculum s'agit-il (son origine) ?

Réalisez-vous des analyses de caractérisation de l'inoculum ?

Si oui:

Quel(s) paramètres(s) mesurez-vous?

Pour quelle(s) raison(s) ce(s) paramètre(s) est(sont)-il(s) mesuré(s) ? Cette (ces) analyse(s) est(sont)-elle(s) réalisée(s) systématiquement ?

Si non, selon quel(s) critère(s) décidez-vous de réaliser cette(ces) mesure(s) ?

L'inoculum subit-il une préparation (dilution, concentration, "épuisement"...) ?

Si oui:

Quel type de préparation ? Selon quel protocole ?

Mesurez-vous l'activité de l'inoculum ?

Selon quel(s) critère(s) utilisez-vous ou non cet inoculum ?

Quelle est la concentration en inoculum dans le milieu réactionnel ?

Mesurez-vous un ratio échantillon/inoculum (S/X) ?

Si oui, quel est la valeur ou la gamme de valeur recherchée ?

Le milieu réactionnel est-il complémenté ?

Si oui:

Quel(s) complément(s) est(sont) apporté(s) et à quelle(s) concentration(s) ?

Le milieu réactionnel est-il tamponné ?

Si oui:

Quel type de tampon est utilisé ?

Le pH du milieu réactionnel est-il ajusté ?

Si oui:

A quelle valeur?

Comment définissez-vous la quantité d'échantillon ajoutée (masse de la prise d'essai) ?

Quelle est la concentration ou gamme de concentration en substrat recherchée dans le milieu réactionnel ?

Réalisez-vous des analyses de caractérisation du milieu réactionnel au début de l'essai ?

Si oui:

Quel(s) paramètres(s) mesurez-vous ?

Pour quelle(s) raison(s) ce(s) paramètre(s) est(sont)-il(s) mesuré(s) ?

Cette (ces) analyse(s) est(sont)-elle(s) réalisée(s) systématiquement ?

si non, selon quel(s) critère(s) décidez-vous de réaliser cette(ces) mesure(s) ?

Suivi des essais

Mesurez-vous directement:

Le débit de biogaz ou de méthane

Si oui:

quelle est la nature du dispositif de mesure ?

Le volume de biogaz ou de méthane produit par mesure manométrique

Si oui:

quelle est la nature du dispositif de mesure ?

Le volume de biogaz ou de méthane produit par mesure volumétrique (mesure d'un volume produit)

Si oui:

quelle est la nature du dispositif de mesure ?

Le volume de biogaz/méthane produit en continu (système ouvert, capteur/débitmètre en ligne)

Le volume de biogaz/méthane produit de manière discontinue (système fermé)

Si oui:

A quelle fréquence?

Manuellement ou automatiquement?

Mesurez-vous la composition du biogaz ?

Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel biométhanogène des matrices solides hétérogènes

Si oui:

De quelle manière?

Quels sont les composés dosés ?

Utilisez-vous un dispositif destiné à piéger le dioxyde de carbone ?

Si oui, ce dispositif est-il:

Physiquement séparé de l'enceinte réactionnelle ?

Dans l'enceinte réactionnelle ou directement connecté à celle-ci?

Réalisez-vous le suivi analytique d'autre(s) paramètre(s)

Si oui:

Quel(s) paramètres(s) mesurez-vous ?

Pour quelle(s) raison(s) ce(s) paramètre(s) est(sont)-il(s) mesuré(s) ?

Cette (ces) analyse(s) est(sont)-elle(s) réalisée(s) systématiquement ?

Si non, selon quel(s) critère(s) décidez-vous de réaliser cette(ces) mesure(s) ?

Selon quel(s) critère(s) décidez-vous d'arrêter un essai ?

Réalisez-vous des analyses de caractérisation du milieu réactionnel à la fin de l'essai ? Si oui :

Quel(s) paramètres(s) mesurez-vous ?

Pour quelle(s) raison(s) ce(s) paramètre(s) est(sont)-il(s) mesuré(s) ?

Cette (ces) analyse(s) est(sont)-elle(s) réalisée(s) systématiquement ?

Si non, selon quel(s) critère(s) décidez-vous de réaliser cette(ces) mesure(s) ?

Analyses des données expérimentales, présentation des résultats

Détaillez la formule qui vous permet de calculer la production de méthane

En dehors de la production de méthane, quelle(s) information(s) figure(nt) sur le compte rendu d'analyse ?

Dans quelle(s) unité(s) exprimez-vous ce(s) résultat(s) ?

Annexe 3 : Méthode de calculs des écarts types

Les calculs des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité sont issus de la norme métrologique NF ISO 5725-1.

Modèle :
$$y = m + B + e$$

où *m* est la moyenne, *B* les différences inter-séries ou inter-labos et *e* le résidu.

Ecart-type de répétabilité ou reproductibilité intra-labo :
$$\sigma_r = \sqrt{var(e)} = \sqrt{\frac{SCE_r}{N-p}}$$

où SCE, est la somme des carrés des écarts de répétabilité ou reproductibilité intra-labo, N le nombre total d'observations et p le nombre de labos ou de séries.

Ecart-type de reproductibilité inter-labos :
$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2}$$
 où $\sigma_L^2 = \frac{(p-1)(\frac{SCE_L}{p-1} - \sigma_r^2)}{\frac{N'}{r}}$ est la variance inter-labos, SCE_L la somme des carrés des écarts inter-labos,

et $N'=N-rac{\sum_{i=1}^N n_i^2}{N}$ est le nombre moyen corrigé de répétitions par cellule, avec n le nombre de répétitions par cellule.

Annexe 4 : modèle de l'analyse de variance

Le modèle de l'analyse de variance (ANOVA) à p facteurs est le suivant :

$$x = \mu + \beta_i^1 + \beta_j^2 + \dots + \beta_k^p + \varepsilon_{ij\dots k}$$

où x est la variable à expliquer μ est l'effet moyen général $\beta_i^{\ 1}$ est l'effet du ième niveau du facteur β^1 $\beta_j^{\ 2}$ est l'effet du jème niveau du facteur β^2 ... $\beta_k^{\ p}$ est l'effet du kème niveau du facteur β^p $\epsilon_{ij...k}$ est la variable aléatoire résiduelle, due à l'ensemble des autres causes

Hypothèses:

- Les $\varepsilon_{ij...k}$ sont indépendants
- $E(\varepsilon_{ij...k})=0$
- $Var(\varepsilon_{ij...k}) = \sigma^2$
- Suit $N(0,\sigma^2)$

Annexe 5 : tests de comparaisons multiples

Les tests de comparaisons multiples sont des tests statistiques paramétriques qui interviennent après une analyse de variance dans le cas où il a été conclu à une différence significative entre plusieurs modalités (>2) d'un facteur, au risque de première espèce α (5% ici).

Ces méthodes permettent les ${C_p}^2$ comparaisons de 2 moyennes à l'aide d'un test de Student pour p différentes modalités.

Les tests utilisés ici sont des variantes du cas général :

- Test de Newman-Keuls
- Test de Duncan.

Sigles et acronymes

ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AFPIA Association pour la Formation Professionnelle dans les Industries de

l'Ameublement

ANOVA ANalysis Of VAriance

APESA Association Pour l'Environnement et la Sécurité en Aquitaine

CIRSEE Centre International de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement

CRITT Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique

EPSCP Etablissement Public à Caractère Scientifique, Culturel et Professionnel

EPST Etablissement Public à caractère Scientifique et Technologique

GERE Gestion Environnementale et traitement biologique des déchets

GPTE Génie des Procédés Technologies Environnementales

HBAN Hydrosystèmes et Bioprocédés

INRA Institut National de la Recherche Agronomique

INSA Institut National des Sciences Appliquées

Institut de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et

l'Agriculture

ITE INRA Transfert Environnement

Laboratoire de Biotechnologies de l'Environnement

LGCIE Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale

UTC Université de Technologie de Compiègne

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale, l'agence met à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, ses capacités d'expertise et de conseil. Elle aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie et du ministère de l'Education nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.





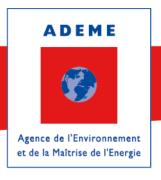
ADEME 20, avenue du Grésillé BP 90406 I 49004 Angers Cedex 01



ABOUT ADEME

The French Environment and Energy Management Agency (ADEME) is a public agency under the joint authority of the Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy, and the Ministry for primary, secondary and higher Education and Research. The agency is active in the implementation of public policy in the areas of the environment, energy and sustainable development.

ADEME provides expertise and advisory services to businesses, local authorities and communities, government bodies and the public at large, to enable them to establish and consolidate their environmental action. As part of this work the agency helps finance projects, from research to implementation, in the areas of waste management, soil conservation, energy efficiency and renewable energy, air quality and noise abatement.





ADEME 20, avenue du Grésillé BP 90406 I 49004 Angers Cedex 01

