

MARIE-ÈVE TREMBLAY

ESTIMATION PAR FT-NIR DE LA STABILITÉ  
BIOLOGIQUE ET DE LA VALEUR  
FERTILISANTE AZOTÉE DE FUMIERS

Mémoire présenté  
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval  
dans le cadre du programme de maîtrise en sol et environnement  
pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. sc.)

DÉPARTEMENT DES SOLS ET DE GÉNIE AGROALIMENTAIRE  
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'AGRICULTURE ET DE L'ALIMENTATION

UNIVERSITÉ LAVAL  
QUÉBEC

2008

© Marie-Ève Tremblay, 2008

## Remerciements

Je tiens à remercier le Dr. Léon-Étienne Parent, mon directeur, pour son soutien, sa direction et sa grande confiance en moi. Sans votre vision, je n'aurais pu aller si loin, sans votre confiance en moi, je n'aurais pu continuer mes études à la maîtrise.

Je tiens aussi à remercier Nicolas Samson, M. Sc. Agr. pour sa disponibilité, son écoute, son soutien technique sur le terrain, au laboratoire ou encore en statistiques. Pour leur soutien au laboratoire et la réalisation des analyses CNS ainsi que d'azote minéral, je veux remercier la D<sup>re</sup> Rahima Abdelhafid, microbiologiste, et Marie-Hélène Lamontagne, biochimiste.

Je désire aussi dire un immense merci à Philippe Parent, M. Sc. Agr. et à la ferme Dolbec de St-Ubalde de Portneuf sans qui, la réalisation de mon essai avec les fumiers n'aurait pu être mené à terme. Merci encore au Dr Cargele Nduwamungu pour la fourniture d'une partie des échantillons et ses patientes explications au début de mon projet.

Un grand merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Résumé

Les cycles du carbone et de l'azote sont interactifs. Le diagnostic traditionnel des amendements organiques fait donc appel au rapport C:N. La composition biochimique des amendements influence leur stabilité dans le sol. L'indice de stabilité biologique (ISB), la lignine et le rapport LIC/N (LIC = lignine + cutine) ont été récemment introduits dans des modèles décrivant la dynamique du carbone et de l'azote. L'ISB est une combinaison linéaire des fractions soluble au NDF (neutral detergent fraction), des hémicelluloses, des fibres brutes et de la fraction LIC. Comme le fractionnement biochimique est coûteux et ardu, un étalonnage au spectromètre proche infrarouge à transformées de Fourier (FT-NIR) a été fait sur 148 amendements organiques. De plus, un suivi a été effectué dans 2 amas de fumiers de bovins. Le FT-NIR a permis de prédire la fraction LIC ( $r^2$  de 0,99) et l'ISB ( $r^2$  de 0,98). Pour les amas de fumier au champ, une stratification importante a été observée dans l'un des fumiers alors que l'évolution de l'autre s'est faite de façon uniforme. Les différences entre les fumiers étaient attribuables au type de litière utilisée.

Mots clés : Amendements organiques, Lignine, ISB, Proche infrarouge

## Abstract

The C and N cycles are biologically linked and so traditionally represented as the C/N ratio. However, the mineralization and reorganization of organic C and N also depend on biochemical components that make up their biological stability (BSI). The BSI is the linear combination of biochemical fractions. However, as biochemical fractionation is a long and expensive procedure, we calibrated a Fourier transform near infrared spectrometer (FT-NIR) across 148 organic amendments. We also monitored modifications occurring in two beef livestock manures in windrow. FT-NIR predicted efficiently the LIC fraction ( $r^2 = 0.99$ ) and BSI ( $r^2 = 0.98$ ). One manure in windrow presented an important stratification while the other presented a uniform evolution. Differences are attributable to litter type.

Key words : Organic amendement, Lignin, BSI, Near infrared

## Avant-Propos

Ce mémoire est divisé en six chapitres. Le premier présente l'introduction, les hypothèses et les objectifs de ce travail. Le second chapitre est une revue de littérature sur les amendements organiques et le proche infrarouge. Les sections matériel et méthodes et résultats suivent. Le chapitre cinq, écrit en anglais, s'intitule :

Tremblay, M.E., C. Nduwamungu, L.E. Parent & M.A. Bolinder. 2008. Biological Stability of C and N in Organic Products and Crop Residues using FT-NIR Reflectance stability. Soumis au journal *Communication in soil science and plant analysis*.

Cet article a été rédigé par Dr. Léon-Étienne Parent. Les incubations ont été réalisées par le Dr Cargèle Nduwamungu. J'ai effectué les extractions biochimiques et les calculs d'ISB. Le Dr Martin A. Bolinder a contribué à l'interprétation de ces informations vis-à-vis des modèles de simulation de la matière organique du sol, notamment le modèle ICBM.

Le sixième chapitre présente les conclusions tirées de ce travail. Ce travail a fait l'objet de deux affiches présentées en congrès au cours de l'hiver 2007-2008 (Annexe 3) :

Tremblay, M.E., L.E. Parent & N. Samson. 2008. Influence of litter type on transformations of livestock manure in stockpiles. 27<sup>th</sup> Guelph Organic Conference. 24-27 janvier 2008. University of Guelph. Guelph. Ontario. Canada.

Tremblay, M.E., C. Nduwamungu, L.E. Parent & M.A. Bolinder. 2008. 'Carbon' and 'nitrogen' values of organic amendments and fertilizers. International congress CODIS2008 - Compost and digestate: sustainability, benefits, impacts for the environment and for plant production. 27-29 février 2008. Solothurn, Swiss.

# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>I</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>V</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>VII</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>VIII</b>
<b>DÉFINITIONS ET ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>X</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1.1. Hypothèses.....	3
1.2. Objectif général.....	4
1.2.1. Objectifs spécifiques.....	4
<b>2. REVUE DE LITTÉRATURE</b> .....	<b>5</b>
2.1. Amendements et fertilisants organiques .....	5
2.1.1. Fumiers et composition.....	5
2.1.2. Compostage de la matière organique fraîche.....	9
2.1.3. Valeur fertilisante azotée des amendements et fertilisants organiques.....	14
2.2. Proche Infrarouge : concepts de base et étalonnage .....	17
2.2.1. Bandes majeures .....	18
2.2.2. Prédiction des caractéristiques de composés organiques par spectrométrie.....	19
2.2.3. Préparation d'échantillons .....	20
2.2.4. Transformations et étalonnage des spectres.....	23
<b>3. MATÉRIEL ET MÉTHODES</b> .....	<b>30</b>
3.1. Étalonnage du spectromètre proche infrarouge .....	30
3.1.1. Échantillons et analyses chimiques.....	30
3.1.2. Spectromètre proche infrarouge.....	32
3.1.3. Essai des différentes méthodes de corrélation .....	34
3.1.4. Essai des méthodes de préparation d'échantillon .....	34
3.2. Suivi du compostage des amas de fumier .....	35
3.2.1. Fumiers .....	35
3.2.2. Suivi de l'amas de fumier au champ.....	35
3.2.3. Analyses chimiques .....	36
3.2.4. Analyses statistiques .....	36

<b>4. RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>38</b>
4.1. Analyses chimiques et ISB .....	38
4.2. Performance du FT-NIR .....	39
4.2.1. Méthodes de corrélation.....	39
4.2.2. Essai des méthodes de préparation d'échantillons.....	43
4.3. Discussion.....	45
4.4. Suivi des transformations dans les amas de fumier au champ.....	47
4.4.1. Mesures physiques et conditions saisonnières.....	47
4.4.2. Carbone et azote total .....	49
4.4.3. Azote minéral.....	51
4.4.4. Stabilité biologique.....	54
4.5. Discussion.....	58
<b>5. BIOLOGICAL STABILITY OF C AND N IN ORGANIC PRODUCTS AND CROP RESIDUES USING FT-NIR REFLECTANCE SPECTROSCOPY .....</b>	<b>60</b>
Résumé.....	61
Abstract.....	62
5.1. Introduction.....	63
5.2. Materials and methods.....	65
5.2.1. Organic Products.....	65
5.2.2. Sample Preparation and Analyses.....	67
5.2.3. FT-NIR Calibration Study .....	68
5.2.4. Incubation Study.....	68
5.2.5. Statistical Analysis.....	70
5.3. Results.....	71
5.3.1. Characteristics of Organic Products .....	71
5.3.2. Organic Matter Transformations in Feedlot Manure Stockpiles .....	72
5.3.3. FT-NIR Predictions of BSI and LIC.....	74
5.3.4. Net N Mineralization from Organic Products.....	75
5.4. Conclusions.....	80
5.5. Acknowledgements.....	80
5.6. References.....	81
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>86</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>87</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>93</b>
Annexe 1 : Description des échantillons AFO.....	93
Annexe 2 : Programme SAS pour l'analyse en procédure MIXED. ....	99
Annexe 3 : Affiches présentées en congrès .....	100

## Liste des tableaux

Tableau 2.1: Valeurs moyennes des propriétés des fumiers et lisiers au Québec .....	8
Tableau 2.2 Lignes directrices pour l'interprétation du coefficient de détermination ( $r^2$ ). ...	27
Tableau 2.3 Lignes directrices pour l'interprétation des ratios RPD et RER dans l'industrie. .....	29
Tableau 3.1 Type de résidus et nombre d'échantillons de chaque type .....	30
Tableau 4.1 Performance du FT-NIR pour l'étalonnage du Carbone et de l'Azote total.....	39
Tableau 4.2 Performance du FT-NIR pour l'étalonnage des fractions biochimiques. ....	41
Tableau 4.3 Performance du FT-NIR pour l'étalonnage de l'ISB.....	43
Tableau 4.4 Résultats du test de F pour l'essai de différentes tailles de broyage.....	44
Tableau 4.5 Résultats du test de F pour l'essai de différentes températures de séchage. ....	44
Tableau 5.1 Description and biochemical composition of 60 organic products as soluble (SOL), hemicellulose (HEM), cellulose (CEL), lignin + cutin (LIC) and crude fibre (CF) fractions in an increasing order of the biological stability index (BSI). ....	65
Tableau 5.2 Composition of organic products used in the N mineralization experiment. ...	69
Tableau 5.3 Performance of FT-NIR calibrations for total C and N and biochemical fractions and the biological stability index using the partial least method and assessment from guidelines proposed by Malley et al. (2004). ....	74
Tableau 5.4 Estimated organic N mineralization of 10 organic amendments and fertilizers added to a sandy soil in the incubation study. ....	76

## Liste des figures

Figure 2.1 Changements progressifs des formes d'azote durant le processus de compostage. Dans cet exemple, la perte d'azote total durant le compostage était de 40%. .....	11
Figure 2.2 Effet du type de litière sur la quantité de carbone total durant le compostage de fumier de bovin. L'effet de la litière est significatif ( $P = 0,05$ ) pour chaque jour, excepté au temps 0. ....	12
Figure 2.3 Stratification d'un fumier en amas. ....	14
Figure 2.4 Classification de quelques résidus de cultures et amendements organiques en fonction de leur indice de stabilité biologique. ....	16
Figure 2.5 Spectre NIR de trois échantillons de farines de même composition, mais de trois moutures différentes. ....	21
Figure 2.6 Représentation du spectre de l'absorbance en $\log 1/R$ pour un échantillon de sol humide, séché à l'air et spectre obtenu par la soustraction du spectre séché au spectre humide. ....	22
Figure 2.7 Relation entre le nombre de points et le degré de lissage : A) Données brutes, B) Lissage à 5 points, C) Lissage à 9 points, D) Lissage à 17 points. ....	24
Figure 2.8 Spectre infrarouge de 25 échantillons de sol minéraux a) spectre original et B) spectre dérivé. ....	25
Figure 3.1 Lecture spectroscopique par réflectance diffuse avec la sphère d'intégration. ....	33
Figure 3.2 Échantillonnage de la strate 20-40 cm dans le fumier pailleux. ....	35
Figure 4.1 Données prédites versus calculées pour l'azote et le carbone total dans le cas d'un modèle PLS avec dérivée première. ....	40
Figure 4.2 Données prédites versus calculées pour les fractions biochimiques dans le cas d'un modèle PLS avec dérivée première. ....	42
Figure 4.3 Données prédites versus calculées pour l'ISB dans le cas d'un modèle PLS avec dérivée première. ....	43
Figure 4.4 Températures moyennes des échantillons de fumier avec copeaux de bois aux différents moments d'échantillonnage, en fonction de la profondeur. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois. ....	47
Figure 4.5 Température et précipitations observées sur le site d'entreposage des amas de fumier au cours de la saison 2007. ....	48
Figure 4.6 Évolution du rapport C:N total en fonction de la profondeur, au cours de la saison 2007. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois. ....	51
Figure 4.7 Évolution de la concentration en ammonium au cours de la saison 2007. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois. ....	52
Figure 4.8 Évolution de la concentration en nitrates pour les deux types de fumiers confondus, au cours de la saison 2007. ....	53
Figure 4.9 Évolution du ratio $\text{NH}_4^+ \text{-N} : \text{N-NO}_3^-$ au cours de la saison 2007. Un ratio inférieur à 10 indique un produit stable. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois. ....	54
Figure 4.10 Évolution de l'ISB en fonction de la profondeur à chaque moment de récolte au cours de la saison 2007. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois. ....	55

Figure 4.11 Évolution de la lignine en fonction de la profondeur à chaque moment de récolte, pour le fumier pailleux (FP) et le fumier avec copeaux de bois (FC), au cours de la saison 2007.....	56
Figure 4.12 Évolution du rapport lignine sur azote total en fonction de la profondeur à chaque moment de récolte, pour le fumier pailleux (FP) et le fumier avec copeaux de bois (FC), au cours de la saison 2007. ....	57
Figure 5.1 Effect of litter type, sampling depth, and period of sampling on the biological stability of beef feedlot manure in stockpiles. ....	73
Figure 5.2 Relationship between potentially mineralizable N and ratios of the biological stability index (BSI) or the lignin+cutin (LIC) fraction to total N in 10 organic products.....	77
Figure 5.3 Relationship between net N immobilization (Ne) as a fraction of total N and the C/N ratio and ratios of the biological stability index (BSI) or the lignin+cutin (LIC) fraction to total N in 10 organic products. Arrows indicate the critical ratio where net N mineralization or immobilization may occur.....	78

## Définitions et Abréviations

**ADF** : Fibre au détergent acide.

**ADL** : Lignine au détergent acide.

**AF** : Acide fulvique.

**AH** : Acide humique.

**CELL** : Cellulose

**CF** : Cellulose brute.

**FF** : Fraction fulvique.

**FNH** : Fraction non-humique.

**MIR** : Moyen infrarouge.

**MLR** : Régression linéaire multiple

**MVA** : Masse volumique apparente.

**NDF** : Fibre au détergent neutre.

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** : Ammonium

**NIR** : Proche infrarouge.

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** : Nitrate

**PCR** : Analyse en composante principale.

**PLS** : Méthode des moindres carrés.

**PMN** : Azote potentiellement minéralisable.

**RPD** : Ratio de l'erreur type de prédiction par rapport à l'écart-type

**RER** : Étendue du ratio de l'erreur

**SD** : Écart-type

**SEC** : Erreur type d'étalonnage.

**SEP** : Erreur type de prédiction.

**SH** : Substance Humique. Comprend les FF et les AH.

## Introduction

Les microorganismes décomposeurs minéralisent la matière organique et y retirent des composés selon leurs besoins métaboliques (Mengel, 1996). Leur travail permet la libération graduelle des deux composés majeures contenus dans les composés organiques : le carbone et l'azote. Ceux-ci sont intimement liés selon un équilibre spécifique à chaque molécule organique particulière. Pour cette raison, le diagnostic traditionnel des amendements organiques fait appel au rapport C:N. L'azote est un élément essentiel à la croissance des plantes. La forme assimilée par les plantes est l'azote minéral (Mengel, 1996), une petite fraction comprenant l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) (Bartholomew et Clark, 1965).

En contexte agricole, l'azote libéré par la matière organique est rarement suffisant pour répondre aux besoins des plantes. En effet, une grande partie de la plante est retirée du champ avec l'azote emmagasiné dans ses tissus. Cet azote doit être remplacé par des apports externes (Bartholomew et Clark, 1965). Les effluents d'élevage et les résidus de culture sont une source d'azote et de matière organique non négligeable. Cependant, ces apports présentent une grande variabilité dans leur composition selon le type d'élevage, la région, le mode d'entreposage, etc. (Bernard, 1993). Les microorganismes dégradent les structures organiques à des taux qui dépendent de leur contenu en carbone et en azote, mais aussi du degré d'aromaticité des molécules et de leur composition biochimique (Singh et al, 2007).

L'indice de stabilité biologique (ISB), la lignine et le rapport lignine/N ont été introduits dans des modèles décrivant la dynamique du C et du N dans le sol (Parton et al., 1987; Linières et Djakovitch, 1993). La détermination de la lignine et de l'ISB s'appuie sur la méthode de séparation des fibres de Van Soest et al (1991). Ainsi, l'ISB permet de caractériser la facilité avec laquelle un amendement organique sera minéralisé ou encore, sa contribution à l'humus stable. Cependant, cette technique est longue et coûteuse. Une technique alternative en émergence fréquemment employée pour l'analyse de composés

organiques, la Spectroscopie Proche Infrarouge à transformée de Fourier (FT-NIR : *Fourier transform near infrared*) sera discutée plus loin. Cette dernière technique est rapide et ne modifie aucunement les caractéristiques de l'échantillon.

Le processus de compostage est un autre facteur modifiant le potentiel de fertilité des amendements. Dans le contexte agricole québécois, il arrive fréquemment que les fumiers solides de bovins soient entreposés en amas au champ pour une période pouvant atteindre six mois. Les changements qui surviennent pourraient s'apparenter à un compostage. La technique du compostage favorise la décomposition aérobie des matières organiques fraîches. Néanmoins, l'évolution des amas de fumier au champ est peu documentée. Ainsi, l'impact de l'absence de retournement ou de techniques d'aération est peu connu.

Afin de remédier au manque de documentation apparent, ce projet de recherche porte, en premier lieu, sur les caractéristiques physiques et fertilisantes des fumiers et autres amendements employés en agriculture. De plus, l'usage du proche infrarouge permettra de développer un outil sensible aux variations dans les composantes de la matière organique des fumiers. Par la suite, l'évolution dans le temps de fumiers entreposés en amas au champ avec une litière de paille ou de sciure de bois sans technique d'aération sera étudiée grâce à la méthode développée précédemment.

## **1.1. Hypothèses**

- La composition biochimique des intrants organiques est reliée aux pools labiles et stables du carbone et de l'azote.
  
- Les résultats de la mesure spectroscopique FT-NIR de la composition biochimique des intrants organiques sont fortement corrélés à ceux des analyses biochimiques.
  
- La composition biochimique évolue avec la profondeur d'un amas de fumier de bovin au cours de son entreposage au champ.

## 1.2. Objectif général

- Classer les intrants organiques selon leur composition biochimique.

### 1.2.1. Objectifs spécifiques

#### 1.2.1.1. Partie laboratoire

- Développer un modèle de classement des intrants biologiques basé sur des formes labiles ou stables du carbone et de l'azote.
- Quantifier les composantes biochimiques des intrants organiques à l'aide de la technologie FT-NIR.
  - ✓ Étalonner le spectre FT-NIR de résidus de culture, d'amendements et d'engrais organique selon leur ISB déterminé par extraction chimique séquentielle.
  - ✓ Comparer la précision des prédictions obtenues avec les analyses PLS et PCR.
  - ✓ Vérifier l'impact du broyage et de la température de séchage sur les spectres de fumiers testés au FT-NIR.

#### 1.2.1.2. Partie terrain

- À l'aide des concepts développés dans la partie précédente, effectuer le suivi saisonnier des transformations du carbone et de l'azote dans deux amas au champ de deux de fumiers de bouvillon (litière de paille ou de copeaux de bois).

## **2. Revue de littérature**

### **2.1. Amendements et fertilisants organiques**

#### **2.1.1. Fumiers et composition**

##### **2.1.1.1. Composition des aliments**

Les animaux d'élevage consomment surtout des fourrages et des grains pour leur alimentation. Dans ces produits végétaux, les hydrates de carbone structuraux, aussi appelés fibres, sont dominants. Ils sont les constituants des parois cellulaires végétales (Bailey et al, 1976). Les fibres ne constituent pas une fraction uniforme du point de vue nutritionnel, chimique et physique (Van Soest et al, 1991). On retrouve aussi des protéines, des sucres et des matières grasses en quantités moindres. Les aliments sont donc subdivisés en différentes fractions selon la facilité avec laquelle ils sont digérés (Bachand et al, 2003). La méthode de séparation des fibres de Van Soest et al (1991) soumet des échantillons de matériel organique à différents réactifs. Ces réactifs solubilisent une fraction distincte de la matière organique.

La fraction soluble dans le détergent neutre (NDF) de Van Soest (Minson, 1976) contient les sucres, les carbohydrates solubles à l'eau, l'amidon, l'azote non protéique (urée ou ammoniac), les lipides et une partie des protéines et minéraux de l'aliment. Les éléments de cette fraction ont une digestibilité potentielle (digestibilité maximale quand les facteurs de fermentation et de temps ne sont pas limitatifs) entre 83 et 98% (Minson, 1976).

La première fraction des fibres est composée des hémicelluloses. En règle générale, le terme « hémicelluloses » désigne les polymères extraits des parois cellulaires par solubilisation dans le détergent acide (ADF) (AFNOR, 2005). Elles se divisent en deux groupes principaux : les pentosanes et les hexosanes, soit deux types différents de chaînes de sucres munies de plusieurs embranchements (Bailey et al, 1976). La cellulose forme une

fraction intermédiaire. Sa concentration dans les aliments est obtenue par solubilisation dans de l'acide sulfurique à 72% (ADL) du résidu ADF. Les molécules de cellulose sont homogènes. En effet, pour la cellulose, les molécules de glucose sont toujours rattachées suivant un lien  $\beta(1\rightarrow4)$ . De plus, la molécule ne possède pas d'embranchement (Richards, 1976). Pour ces deux composés (hémicellulose et cellulose), la digestibilité potentielle est de 100% si aucun lien avec des molécules de lignine ne vient les rendre indigestes. En réalité, il a été observé que les hémicelluloses de la paille de blé étaient digérées au plus à 60% en raison de liens avec la lignine (Minson, 1976).

Finalement, les molécules de lignine forment la fraction réfractaire à la digestion. Elles forment la fraction organique non solubilisée dans l'ADL (AFNOR, 2005). Les polymères de lignine sont chimiquement stables et très complexes (Minson, 1976).

#### **2.1.1.2. Digestion et excrétion**

Les porcs et les poulets sont des monogastriques tandis que les bovins sont des ruminants. Ainsi, grâce à un estomac compartimenté, les ruminants ont la capacité de digérer une certaine fraction des fibres qu'ils ingèrent. Ils reçoivent donc une alimentation beaucoup plus axée sur les fourrages ou les ensilages tandis que les monogastriques sont nourris avec des moulées et des grains. Ainsi, plus de 80% des suppléments protéiques donnés aux porcs et aux volailles sont constitués de maïs et de soya (Brumm, 1998).

Chez les ruminants, une activité microbienne intense règne dans la première partie de leur estomac : le rumen. Les bactéries et protozoaires y digèrent les hydrates de carbone structuraux et l'amidon. Presque tous les produits non lignifiés sont digérés. La fraction non dégradée par le rumen poursuit ensuite son transit vers les autres compartiments, avant d'atteindre l'intestin (Bachand et al, 2003).

En général, les protéines alimentaires sont bien digérées. Toutefois, des protéines d'origine métabolique sont excrétées dans les fèces ainsi qu'une fraction de la flore microbienne.

Bien que les hémicelluloses soient facilement digérées, une certaine partie est excrétée dans les fèces en raison de liens avec la lignine les ayant protégées de la digestion ruminale ou intestinale (Bailey et al, 1976). Pour ce qui est de la cellulose, elle est digérée lentement dans le rumen. Toutefois, tout comme les hémicelluloses, la majeure partie de la cellulose excrétée dans les fèces est sous forme protégée (lignifiée ou cutinisée). Quant aux polymères de lignine, ils ne peuvent être attaqués que par des bactéries et champignons aérobies. Pour cette raison, la lignine n'est pas touchée lors de la digestion bovine (Minson, 1976). Chez les monogastriques, la digestion étant moins efficace, la cellulose et la lignine se retrouvent en totalité dans les fèces.

Ces différentes fractions se retrouvent donc dans les fumiers. Cependant, les fumiers ne sont pas seulement composés des fèces. En effet, ils sont un mélange contenant les fèces, les urines, la litière, les refus de l'alimentation ainsi que de l'eau (Bernard, 1993). Les urines contiennent des produits résultant de la digestion et sont une source d'azote et de potassium importante dans les fumiers. En effet, les surplus d'acides aminés sont excrétés sous forme d'urée (Brumm, 1998). Toutefois, la quantité d'éléments excrétés varie en fonction de la qualité de l'alimentation. Bierman et al (1999) ont observé que, en raison d'une digestibilité moins élevée, des bouvillons nourris au gluten de maïs excrétaient plus d'azote dans leurs fèces que d'autres nourris au fourrage ou aux concentrés.

En règle générale, les analyses de fumier portent sur leur teneur en matière sèche, en matière organique ainsi qu'en éléments fertilisants majeurs (azote, phosphore, potassium) (Bernard, 1993). Le tableau suivant donne un exemple de la valeur fertilisante de différents fumiers :

Tableau 2.1: Valeurs moyennes des propriétés des fumiers et lisiers au Québec

Fumier ou lisier	Matière sèche %	Densité apparente kg L <sup>-1</sup>	Valeur moyenne		
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg Mg <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> O
Bovins					
<b>Fumier</b>	<b>24,0</b>	<b>0,75</b>	<b>5,5</b>	<b>3,8</b>	<b>5,4</b>
<b>Lisier</b>	<b>5,7</b>	<b>1,00</b>	<b>2,7</b>	<b>1,4</b>	<b>3,1</b>
Porcs					
<b>Lisier engraissement</b>	<b>3,5</b>	<b>1,00</b>	<b>3,7</b>	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>
<b>Lisier maternité</b>	<b>3,6</b>	<b>1,00</b>	<b>3,2</b>	<b>2,9</b>	<b>1,6</b>
Volailles					
<b>Fumier</b>	<b>57,0</b>	<b>0,50</b>	<b>27,0</b>	<b>25,0</b>	<b>13,0</b>
<b>Lisier</b>	<b>10,0</b>	<b>1,00</b>	<b>20,0</b>	<b>15,0</b>	<b>7,0</b>

Source : CPVQ (1995)

La matière organique contenue dans les fumiers n'est toutefois pas homogène. En effet, les contenus en substances humiques varient en fonction du type de fumier. Ainsi, le fumier de bovin contient une forte quantité d'acide humique tandis que la paille, les purins et la litière de volaille sont caractérisés par une forte concentration en acide fulvique. De même, leurs composés humiques (acides humiques et fulviques) présentent une structure chimique différente (Riffaldi et al, 1983).

### 2.1.1.3. Résidus végétaux et litières

En production laitière et bovine, on emploie beaucoup la paille, les copeaux de bois comme litière. La paille possède une masse volumique apparente (MVA) sur base humide de 20 kg m<sup>-3</sup> tandis que les résidus de bois ont une MVA de 200 kg m<sup>-3</sup>. De plus, les pailles possèdent un rapport C/N < 100 tandis que les copeaux de bois ont un rapport C/N > 200 (Potvin et Bernard, 1995). En production porcine, il est fréquent qu'aucun type de litière ne soit employé puisque les déjections sont gérées sous forme liquide (Bernard, 1993).

Le type de litière influence fortement les caractéristiques d'un fumier. La litière absorbe et retient les urines selon ses propriétés absorbantes (Kemppainen, 1987). La paille peut absorber deux à trois fois son poids en liquide. Les sciures de bois ont une capacité

d'absorption de 2 à 4 fois celle de la paille selon leur finesse de mouture (MacLean et Hore, 1975). La litière possède peu de valeur fertilisante. Ainsi, la quantité de litière ajoutée au fumier influence la richesse en élément fertilisant de l'amendement par dilution des fèces. Kemppainen (1987) ajoute que la sciure de bois et la paille lient chimiquement très peu d'ammoniaque. Kemppainen (1987) a aussi observé que des plantes cultivées en pots et fertilisées avec ces fumiers réagissaient différemment en fonction du type de fumier. Ainsi, le facteur limitant pour les cultures étant l'azote, l'azote soluble contenu dans le fumier pailleux était disponible à 70% comparativement à moins de 60% dans le cas d'un fumier sur litière de sciure de bois (Kemppainen, 1987). La quantité d'azote soluble dépendait plus du taux de décomposition du fumier que de la quantité d'azote totale.

## **2.1.2. Compostage de la matière organique fraîche**

### **2.1.2.1. Le compostage**

Le compostage requiert une matière organique fraîche, une population microbienne diversifiée, une aération et une humidité adéquates ainsi qu'un contrôle des excès de température. En effet, le compostage inclut une phase initiale thermophile qui dure de quelques jours à quelques semaines. Cette phase est caractérisée par une activité microbienne très intense qui dégage de l'énergie sous forme de chaleur (Larney et Olson, 2006; Hillel et al, 2005). Des températures autour de 60°C favorisent la décomposition microbienne de la matière organique en plus de détruire plus de 95% des semences de mauvaises herbes et une bonne partie des pathogènes (Sweeten, 1998). Toutefois, des températures trop élevées (65-70°C) diminuent fortement la diversité microbienne (Hillel et al, 2005). De plus, un rapport C/N de 30 est recommandé pour inciter le compostage. Il est donc fréquemment nécessaire d'ajouter des résidus de culture puisque le fumier frais possède un rapport de C/N entre 10 et 15 (Sweeten, 1998).

En général, un retournement des piles de compost assure leur aération et permet de contrôler la température. Toutefois, quelques systèmes de compostage s'appuient sur une aération passive des amas. Ces amas, qualifiés de statiques, sont traversés par des tuyaux

perforés (Larney et Olson, 2006). L'aération se fait soit grâce au vent, à la diffusion ou encore à la convection naturelle. Larney et Olson (2006) ajoutent que l'aération passive ne permet pas de réduire les pertes de carbone et d'azote. De plus, en raison d'une stimulation moins intense de l'activité microbienne, ces amas atteignent des températures moins élevées qui ne permettent pas nécessairement d'éliminer les graines de mauvaises herbes et les pathogènes.

Hillel et al (2005) mentionnent que les besoins en oxygène et la production de chaleur sont à leur maximum durant les premières semaines du compostage. Si l'oxygène est limitant à ce moment, une fermentation anaérobie se produit. Le compostage anaérobie se caractérise en général par des températures moins élevées, une production de composés intermédiaires odoriférants en plus de produire une maturation moins rapide des composés (Egrinya Eneji et al, 2003).

Après la phase thermophile, l'activité microbienne et la température diminuent dans le compost. La phase de maturation commence, caractérisée par la dégradation des hémicelluloses et des celluloses (Hillel et al, 2005). Les matériaux compostés présentent un indice de stabilité plus élevé qu'à l'origine (Linères et Djakovitch, 1993).

#### **2.1.2.2. Évolution des constituants de l'amendement au cours du compostage**

Durant la phase de hautes températures lors du compostage aérobie, le compost peut perdre entre 10-60% de son azote initial par dénitrification ou volatilisation d'ammoniac. De plus, le procédé diminue de façon importante le contenu en carbone, en raison principalement de son usage par les microorganismes qui le libèrent sous forme gazeuse (CO<sub>2</sub>) (Larney et al, 2006). Par ailleurs, lors d'un compostage anaérobie, l'azote augmente par rapport à la quantité initiale. Il est probable que cette augmentation résulte d'une absence de perte et d'une diminution de la masse totale du compost par perte de carbone (Egrinya Eneji et al, 2003).

La forme d'azote minéral change aussi au cours du compostage. Ainsi, au début du compostage, on observe une quantité plus importante d'azote minéral sous forme de  $\text{NH}_4^+$ -N avec très peu de  $\text{N-NO}_3^-$ . Lorsque le compostage aérobie est avancé, la nitrification conduit à une augmentation de  $\text{N-NO}_3^-$  tandis que le  $\text{NH}_4^+$ -N diminue (Larney et al, 2006).

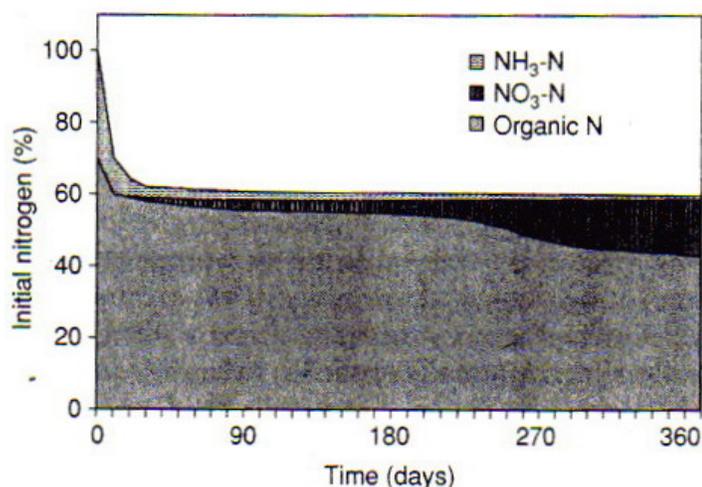


Figure 2.1 Changements progressifs des formes d'azote durant le processus de compostage. Dans cet exemple, la perte d'azote total durant le compostage était de 40%.

Source : Hillel (2005)

L'absence d'oxygène en condition anaérobie inhibe la nitrification. La forme des molécules d'azote minéral ne devrait donc pas connaître de modifications (Egrinya Eneji et al, 2003). La nitrification est stimulée par des températures de compostage plus faibles (Hillel, 2005). Les pertes d'azote dans l'environnement sont principalement dues au lessivage, à la volatilisation ou à la dénitrification. La dénitrification est la réduction des nitrates en nitrites puis en azote élémentaire par des bactéries. Ce phénomène se produit lors d'un manque d'aération (Singh et Singh, 1986).

Les différents matériaux ne réagissent pas tous de la même manière au compostage. En effet, des résidus comme la paille présentent une teneur en cellulose élevée (Singh et al, 2007). Les composés carbonés des copeaux de bois contiennent de la lignine, un composé très résistant à la biodégradation (Larney et al, 2006). En conséquence, les contenus en carbone de la paille et de la sciure de bois varient différemment.

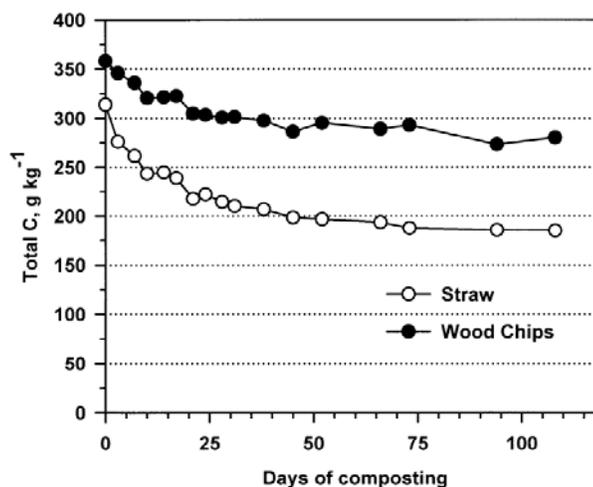


Figure 2.2 Effet du type de litière sur la quantité de carbone total durant le compostage de fumier de bovin. L'effet de la litière est significatif ( $P = 0,05$ ) pour chaque jour, excepté au temps 0.

Source : Larney et al (2006)

Inbar et al (1990) ont mesuré l'évolution des formes de substances humiques (SH) totales d'un fumier de bovin au cours du compostage. Les SH comprennent deux fractions majeures, soit les acides humiques (AH) et la fraction fulvique (FF) qui, elle, comprend les acides fulviques (AF) et une fraction non humique (FNH). Ainsi, les SH ont doublé au cours du processus de compostage de 147 jours. Les fractions AH et FF ont toutes deux augmenté. Toutefois, chez la FF, seule la FNH a augmenté. Une observation semblable d'augmentation de la fraction soluble extraite (méthode de Van Soest) a, par le passé, été associée à une libération constante de produits de dégradation de la matière organique. En temps normal, les produits frais contiennent peu de AH et une forte proportion de FF. Au cours du processus de compostage, la FF tend à diminuer ou demeure inchangée tandis que des AH sont produits. De plus, des extractions d'AH à différentes étapes de compostage ont démontré que leur structure variait très peu dans le temps.

Les analyses de fibre brute ont démontré une diminution des protéines et des hydrates de carbone (fraction soluble) contenus dans les fumiers au cours du compostage. De plus, Inbar et al (1990) ont observé une teneur en cellulose résiduelle d'environ 2,0% de la matière sèche tandis que la concentration de lignine a augmenté de 26,0% (de 51,6% à 65,0%). Cette dernière est d'ailleurs la composante principale des AH extraits des fumiers.

Hillel et al (2005) ajoutent que le phosphore et le potassium sont habituellement bien conservés dans le compost. Larney et al (2006) mentionnent que le compostage stabilise les nutriments. Cependant, il arrive parfois que des éléments comme le potassium soient lessivés en raison de leur solubilité. Des éléments plus stables comme le phosphore montrent une augmentation avec le degré de compostage.

### **2.1.2.3. Amas au champ**

Les fumiers solides mis en tas subissent un compostage. Cependant, en absence de retournement ou d'aération, ils montrent graduellement deux strates différentes. Comme l'illustre la figure 2.3, la première strate (S1), d'environ 30 cm d'épaisseur, enveloppe tout le tas. La seconde strate (S2) est constituée du coeur de l'amas (Bernard, 1993). Cependant, à part la matière sèche plus élevée dans la S1, les autres différences de propriétés entre les deux strates ne sont pas indiquées.

Suite à la confection d'un amas au champ, le fumier évolue en deux phases consécutives: la consolidation et la maturation (Côté, 2005). La première phase évolue durant les deux premiers mois de confection de l'amas. On observe alors plusieurs changements de masse, de volume, de forme et de composition. Ainsi, l'amas subit un affaissement, un compostage (accroissement de la température interne), une perte d'azote par dénitrification, etc. Vient ensuite la phase de maturation du fumier qui peut durer plus d'une année. Ainsi, la strate extérieure est caractérisée par un mûrissement. La maturation progresse graduellement vers le centre de l'amas à un taux principalement influencé par les conditions environnementales d'aération et de température.

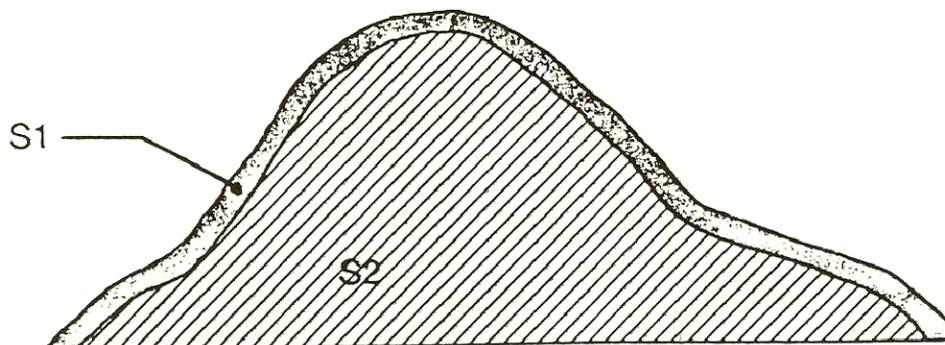


Figure 2.3 Stratification d'un fumier en amas.

Source : Adapté de Bernard (1993)

Les amas confectionnés au cours de l'hiver connaissent des périodes de gel et de dégel. Le froid inhibe l'activité microbienne, stoppant ainsi les processus de consolidation et de maturation. Durant la période printanière, les précipitations abondantes augmentent l'humidité dans les amas. Cependant, au cours de l'été, les conditions plus sèches causent un assèchement de l'amas et amorcent le processus de compostage. À mesure que l'amas mûrit, les pertes d'éléments fertilisants qui n'avaient pas été majeurs auparavant, augmentent (Côté, 2005).

### 2.1.3. Valeur fertilisante azotée des amendements et fertilisants organiques

Les caractéristiques des amendements et leur potentiel de minéralisation varient beaucoup. Des tissus jeunes, comme des feuilles, contiennent beaucoup d'azote organique sous forme de protéine, d'acide nucléique et d'azote inorganique. Leurs tissus peu lignifiés sont facilement attaqués par les microorganismes. D'ailleurs, Appel et Mengel (1993) ont observé que l'amendement d'un sol sableux avec des feuilles de betterave à sucre permettait d'apporter une quantité substantielle d'azote. En effet, ils ont mesuré que près de 60% de l'azote apporté par l'amendement se retrouvait sous forme inorganique (surtout  $\text{NO}_3^-$ ) après deux semaines d'incubation. Par contre, dans ces tissus, le carbone est limitant à l'activité des microorganismes (Mengel, 1996).

Chez les amendements riches en carbone organique, c'est l'azote qui devient limitant (Mengel, 1996). La cellulose et l'hémicellulose sont des sources de carbone organique facilement utilisées par les microorganismes comme source d'énergie ou comme squelette carboné. De son côté, la lignine est difficilement dégradable et contribue souvent à la formation d'humus stable. Singh et al (2007) ont observé qu'un engrais vert était pratiquement dégradé en 120 jours tandis que de la paille exige plus de 300 jours en conditions favorables. L'efficacité fertilisante d'un amendement est reliée à sa composition biochimique, à son rapport C:N et à sa teneur en cellulose et en lignine (N'Dayegamiye et al, 2003). Miele (1986) a démontré que la quantité d'humus formé dans un sol pendant 10 ans était fortement corrélée au contenu en lignine des résidus ( $r = 0,91$ ) mais pas à leur contenu en azote total ( $r = -0,11$ ).

L'efficacité fertilisante de l'azote dépend de la forme de l'azote (rapport entre l'azote minéral et l'azote organique). Compte tenu des variations intrinsèques aux différentes productions, leurs fumiers possèdent une grande différence de valeur fertilisante. Selon le type de fumier, la proportion d'azote organique varie de 14% à 99% de l'azote total (Chadwick et al, 2000). Les coefficients d'efficacité (efficacité d'un élément nutritif dans un fumier par rapport à la même dose de l'élément dans un engrais minéral de référence) sont de 55% pour les fumiers de bovins, de 70% pour le lisier de porc et de 75% et 85% pour les fumiers et lisiers de volaille, respectivement (CPVQ, 1995).

### **2.1.3.1. Indice de stabilité biologique**

La méthode de Van Soest et al (1991) permet de fractionner les amendements organiques en fractions soluble, hémicellulose, cellulose et lignine/cutine. Cette méthode a été développée pour évaluer la valeur alimentaire des grains et des fourrages. Linères et Djakovitch (1993) ont développé un indice de stabilité biologique (ISB) s'appuyant sur ces fractions. En effet, bien que le rapport C:N soit un indicateur utile dans la prédiction de la biodégradabilité d'un amendement, il n'est pas conseillé pour la comparaison de produits de sources différentes. Le rapport C:N est donc inapproprié pour la comparaison de fumiers pailleux et de fumiers sur copeaux de bois puisque ces résidus ont des teneurs en lignine

différentes (Linères et Djakovitch, 1993). Or, l'indice de stabilité biologique s'appuie sur les fractions influençant la dégradation d'un amendement et permet de caractériser la facilité avec laquelle un amendement organique sera minéralisé ou encore, sa contribution à l'humus stable. L'ISB se calcule grâce à une équation de forme :

$$\text{ISB} = a + b.\text{SOL} + c.\text{HEM} + d.\text{CEW} + e.\text{LIC} \quad [1]$$

Où : SOL = Matière organique soluble  
 HEM = Hémicellulose  
 CEW = Cellulose brute  
 LIC = Lignine et cutine

Les coefficients sont  $a = 2,112$ ,  $b = -2,009$ ,  $c = -2,378$ ,  $d = -2,216$  et  $e = 0,840$  (Gabrielle et al, 2004). Grâce à cet indice, il est possible de classer les amendements organiques (Figure 2.4). Les produits présentant une teneur en lignine élevée présentent un indice de stabilité élevé. Les composés facilement dégradés présentent un indice plus faible.

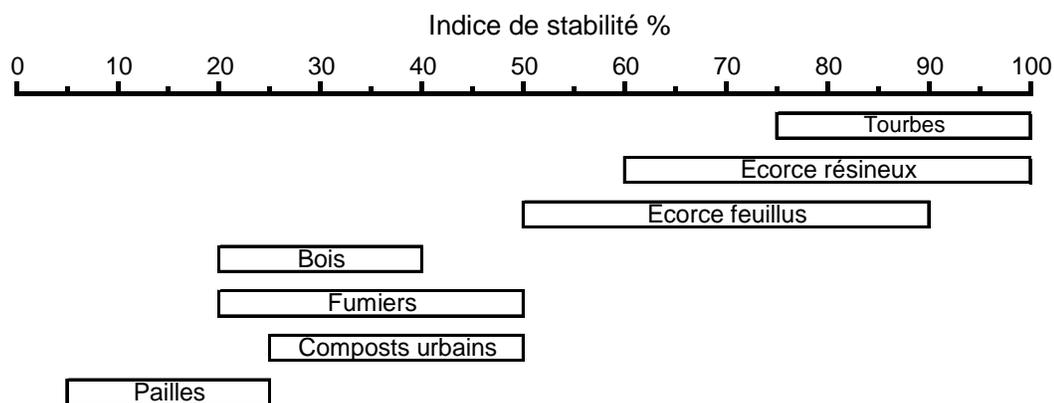


Figure 2.4 Classification de quelques résidus de cultures et amendements organiques en fonction de leur indice de stabilité biologique.

Source : Adapté de Linères et Djakovitch (1993)

Des amendements présentant un degré de compostage plus avancé sont plus stables et contribuent davantage à la fraction stable de la matière organique (Helgason et al, 2005). Donc, plus un amendement organique montre un indice de stabilité biologique élevé, moins il y a de pertes d'azote par dénitrification ou lessivage (Jedidi et al, 1995).

## 2.2. Proche Infrarouge : concepts de base et étalonnage

Les différentes liaisons moléculaires possèdent une vibration propre résultant de l'attraction entre les électrons et les charges positives des noyaux ainsi que de la répulsion entre les différentes charges négatives et positives. Les spectres infrarouges résultent de l'interaction des ondes lumineuses avec ces molécules. Un moment dipolaire électrique est la somme vectorielle des moments dipolaires disposés entre deux atomes liés et chargés électriquement. Ainsi, pour une molécule présentant un moment électrique dipolaire, l'énergie de la lumière est absorbée si elle vibre à la même fréquence que la liaison moléculaire (Bertrand, 2002). L'étude de l'intensité lumineuse absorbée en fonction de la fréquence du rayon lumineux fournit donc de l'information sur la molécule.

Les bandes fondamentales sont visibles dans la région du moyen infrarouge (MIR) (2500 -  $5 \times 10^4$  nm). En raison de la présence d'un moment électrique dipolaire oscillant (Bertrand, 2002), il arrive que la fondamentale des molécules soit légèrement déplacée et engendrent des bandes harmoniques (Bertrand et Dufour, 2006). Pour une fréquence  $\nu_0$  dépendant de la nature de la liaison, la fréquence de la fondamentale sera de  $\nu_0$  et ses harmoniques de  $2\nu_0$  et  $3\nu_0$ . Suivant la loi :  $\lambda = c/\nu$ ,  $c$  étant la vitesse de la lumière, les bandes seront visibles à  $\lambda_0$ ,  $\lambda_0/2$ ,  $\lambda_0/3$ . Ces harmoniques sont visibles dans la région du NIR (Bertrand, 2002). De plus, des interactions entre les modes vibratoires d'une liaison et ceux d'une autre, sont à l'origine d'un autre type de bande : les bandes de combinaison. Ces bandes apparaissent à une longueur d'onde qui est une combinaison linéaire des fréquences de leurs fondamentales respectives, dans la région du NIR.

La région du NIR couvre les longueurs d'onde de 700 – 2500 nm, soit 14300 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  de nombre d'onde. Ces deux unités peuvent être interverties selon les formules suivantes :

$$\lambda = \left(10^7 / \bar{\nu}\right) \text{ et } \bar{\nu} = \left(10^7 / \lambda\right) \quad [2]$$

Où,  $\lambda$  est la longueur d'onde en nm et  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  (Osborne et Fearn, 1986b; Workman, 1996).

Selon Bertrand (2002), l'interprétation des spectres dans la région du NIR est ardue. En effet, la majorité des bandes d'absorption observées sur les spectres sont le résultat du chevauchement des absorptions de plusieurs composés différents (Ozaki et al, 2006; Stenberg et al, 2004). De plus, la spectroscopie NIR est orientée vers des échantillons n'ayant subi qu'une minime préparation. De ce fait, ils présentent un rapport faible signal-sur-bruit ainsi qu'une fluctuation des bases de référence (*baseline*) (Ozaki et al, 2006). Toutefois, la région du NIR est intéressante pour les applications dans le domaine analytique pour deux raisons majeures. D'abord, l'intensité des bandes harmoniques et des combinaisons est moins élevée que pour la fondamentale. Ensuite, la lumière étant moins fortement absorbée par les liaisons, le rayon incident pénètre plus profondément dans l'échantillon. Il n'est donc pas nécessaire de diluer l'échantillon ou de procéder en couche mince pour obtenir un spectre intéressant.

### 2.2.1. Bandes majeures

Afin d'identifier les principales bandes visibles dans le NIR, les connaissances acquises sur les bandes du MIR ont été utilisées. Les groupements chimiques visibles dans la région du NIR sont surtout sous la forme X-H, X étant un atome de carbone, d'oxygène ou d'azote. De plus, il est possible de calculer la position des harmoniques par rapport à la fondamentale (Osborne et Fearn, 1986b). Dans les molécules organiques, la bande C-H est la plus importante. En général, les première et deuxième harmoniques sont visibles sur le spectre. Toutefois, la troisième harmonique présente une absorption très faible. Elle est donc à peine visible.

La bande majeure des groupements O-H observée est celle de l'eau. La position des bandes O-H varie en fonction de la température et de l'environnement des ponts hydrogène. L'impact de la température sur le spectre de matières fortement humides est donc

important. Des bandes de combinaisons entre des groupements O-H et C-O ou C-C peuvent être observées (Osborne et Fearn, 1986b). Quant aux groupements N-H, les principales bandes observées sont les amines. Contrairement aux bandes dues aux groupements O-H, les bandes N-H ne sont pas influencées par la température.

Il y a encore quelques bandes d'importance dans le NIR autres que celles des liaisons C-H, O-H et N-H. En théorie, les autres atomes liés avec un hydrogène devraient présenter une bande harmonique dans le NIR. Toutefois, leurs fondamentales sont très faibles et les harmoniques ne sont observables qu'en composés purs (Osborne et Fearn, 1986b).

Certains produits peuvent aussi être détectés dans les spectres NIR bien qu'ils n'aient aucune absorption dans l'infrarouge. C'est le cas entre autres des électrolytes dans les solutions aqueuses. En effet, la présence de ces composés dans l'eau influence la position et la force d'absorption des bandes d'eau en raison des interactions qui surviennent entre l'eau et les molécules (Blanco et al., 1999).

### **2.2.2. Prédiction des caractéristiques de composés organiques par spectrométrie**

Le compostage de composés organiques influence leurs propriétés spectrales. Ainsi, une diminution de la hauteur et de la largeur des pics d'absorbance est observée pour un amendement plus composté en plus du déplacement de certaines bandes d'absorbance (Ben-Dor et al., 1997).

Ye et al (2005) ont obtenu des résultats concluants pour la prédiction de l'azote minéral dans tous les fumiers mis à l'essai (liquides et solides). Ils ajoutent cependant que l'appareil n'est toujours pas parvenu à mesurer adéquatement les minéraux contenus dans les fumiers (Ca, P, K, S, Na, Zn et Cu), conformément aux résultats obtenus dans plusieurs autres recherches (Reeves et Van Kessel, 1999; Reeves, 2001). Malley et al (2002) ont obtenu des résultats très semblables à ceux de Ye et al (2005) sauf que les corrélations étaient

intéressantes pour la mesure des minéraux (Na :  $r^2 = 0,95$ , K:  $r^2 = 0,87$ , Ca:  $r^2 = 0,80$  et Mg:  $r^2 = 0,98$ ).

Finalement, l'ADF-lignine peut être efficacement mesuré par spectroscopie NIR. En effet, Brinkmann et al (2002) ont obtenu un coefficient de détermination ( $r^2$ ) de 0,996 pour une relation linéaire entre l'ADF-lignine et les valeurs NIR. Bolster et al (1996) ont obtenu un étalonnage spectroscopique décevant pour la lignine ( $r^2 = 0,78$ ). Toutefois, ils ont procédé à l'extraction des fibres d'une manière différente. Stenberg et al (2004) ont obtenu des corrélations décevantes pour le carbone et l'azote originaire de la lignine ( $r^2 = 0,792$  et  $0,563$  respectivement) extraite selon la méthode de Van Soest. Ils ont obtenu des résultats plus intéressants pour la prédiction du carbone et de l'azote de la cellulose ( $r^2 = 0,920$  et  $0,524$  respectivement), de l'hémicellulose ( $r^2 = 0,877$  et  $0,508$  respectivement) et des composés solubles ( $r^2 = 0,893$  et  $0,935$  respectivement) ainsi que de la matière sèche ( $r^2 = 0,950$ ). Shepherd et al (2005) ajoutent que les résultats obtenus au NIR sont adéquats pour permettre une classification des composés organiques sur la base de la lignine ( $r^2 = 0,70$ ), du carbone soluble ( $r^2 = 0,84$ ) et des protéines ( $r^2 = 0,91$ ).

### **2.2.3. Préparation d'échantillons**

Les lectures spectroscopiques peuvent être effectuées autant sur des échantillons liquides que solides. En général, les échantillons analysés sont sous forme solide. La taille des particules influence les lectures des spectromètres NIR. Leeson et al (2000) soulignent que lorsqu'une seule ou seulement quelques longueurs d'onde sont employées pour étalonner l'appareil, la préparation des échantillons est critique puisque l'appareil tend à attribuer plus d'importance à ce facteur qu'aux propriétés à mesurer. En effet, il y a des différences de lecture de contenu en protéines brutes et en NDF en modifiant la taille de mouture pour un fourrage (Lesson et al, 2000). Toutefois, dans le cas de lectures de spectre couvrant de nombreuses longueurs d'onde, avec données transformées avant analyse statistique, la mouture n'est pas requise. La figure suivante illustre bien l'impact de la taille des particules sur la lecture du spectre.

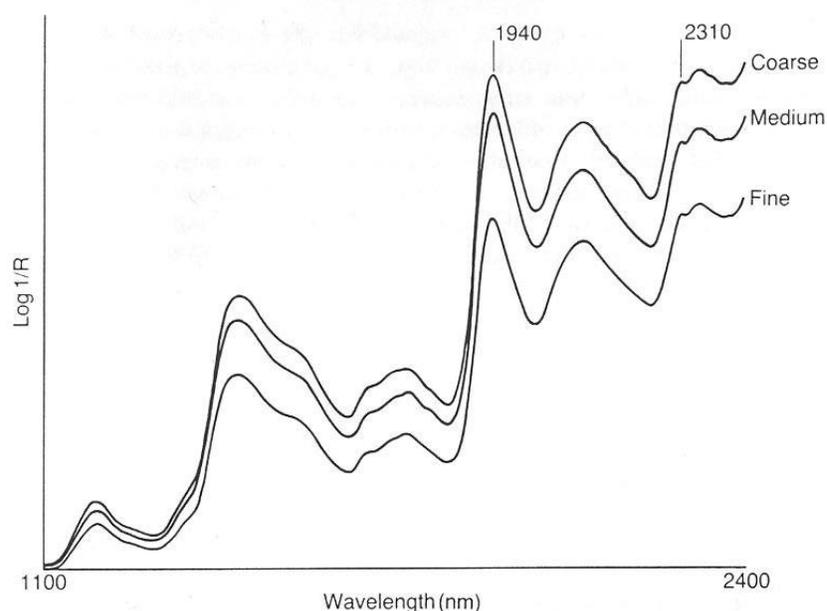


Figure 2.5 Spectre NIR de trois échantillons de farines de même composition, mais de trois moutures différentes.

Source : Osborne et Fearn (1986a)

Si l'étalonnage est effectué uniquement pour la longueur d'onde de 1940 nm, la valeur du paramètre est fortement influencée par la taille de la particule. Toutefois, si la lecture se fait sur le spectre entier, les informations sont obtenues grâce à une différence dans les valeurs du log 1/R. Ces différences sont souvent appelées variations de lectures optiques ( $\Delta OD$  : *delta optique data*) (Leeson et al., 2000). Russell (2003) a vérifié l'impact du broyage sur la qualité des prédictions avec les spectromètres. Il n'a pas observé de différence suffisante pour justifier le broyage systématique dans le cas d'un étalonnage couvrant tout le spectre.

En ce qui a trait à l'humidité de l'échantillon, Malley et al (2002) ont comparé les résultats obtenus pour des échantillons à un taux d'humidité correspondant à celui du champ par rapport à un échantillon séché. Les auteurs observent une forte influence de l'eau sur le spectre du sol. Chang et al (2005) en viennent aux mêmes conclusions.

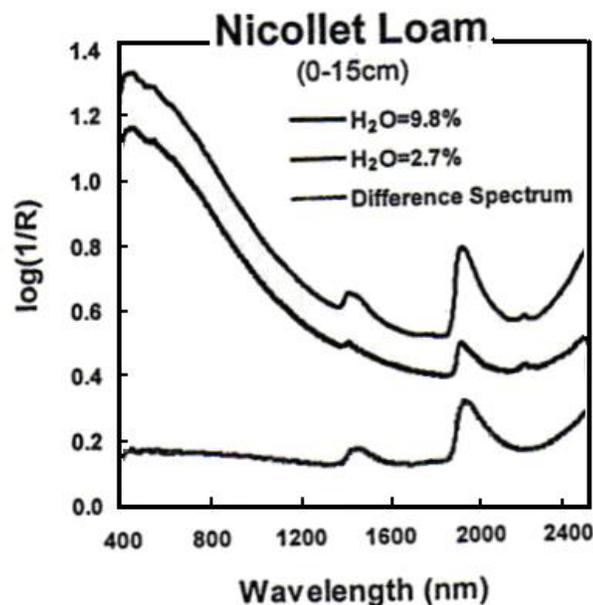


Figure 2.6 Représentation du spectre de l'absorbance en  $\log(1/R)$  pour un échantillon de sol humide, séché à l'air et spectre obtenu par la soustraction du spectre séché au spectre humide.

Source : Chang et al (2005)

Malley et al (2002) mentionnent qu'un étalonnage plus précis du NIR a été obtenu avec un échantillon préparé selon la méthode traditionnelle (broyage et séchage). Toutefois, un bon étalonnage a été obtenu avec un échantillon humide malgré tout puisque le principal impact des molécules d'eau était localisé aux bandes à 1900 nm et plus faiblement à 1460 et 2200 nm.

Le contrôle de la température a aussi son importance. Ainsi, quand des échantillons sont mesurés à une température différente de celle des échantillons ayant servi à l'étalonnage, un biais survient automatiquement. L'impact est toutefois moins marqué sur des échantillons contenant peu d'humidité (Tsuchikawa, 2006).

Hunt et Salisbury (1970) signalent que différentes méthodes de préparation des échantillons peuvent faire varier l'intensité des spectres d'environ 5%. Toutefois, la position des bandes ne varie pas. L'homogénéité des échantillons est donc primordiale et un bon mélange des échantillons avant la lecture est de mise (Malley et al, 2002)

## 2.2.4. Transformations et étalonnage des spectres

Les spectres obtenus par une lecture NIR permettent de prédire une variable qualitative ou quantitative. Toutefois, comme mentionné plus haut, l'interprétation des spectres NIR est ardue. Il est donc nécessaire de procéder à un étalonnage rigoureux (Smith, 1996). De plus, les analyses multivariées sont un outil très apprécié pour l'interprétation des spectres. En effet, elles permettent de contourner le problème de la multicollinéarité occasionnée par le chevauchement des différentes harmoniques et bandes de combinaison (Ozaki et al, 2006).

### 2.2.4.1. Prétraitements mathématiques

Il y a un grand nombre de prétraitements mathématiques qui permettent d'obtenir un étalonnage plus fiable. Le prétraitement peut avoir pour but de diminuer le bruit afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit. Il peut aussi chercher à corriger les fluctuations des bases de référence, améliorer la résolution ou encore normaliser les valeurs (Ozaki et al, 2006). Deux des principaux prétraitements sont présentés ici.

La technique de lissage (*smoothing*) est la principale employée dans l'amélioration du rapport signal-sur-bruit (Ozaki et al, 2006). Cette technique, introduite par Savitsky et Golay en 1964, est une méthode basée sur des moyennes mobiles (*moving-average*). Ainsi, les ordonnées d'un certain nombre de points sont additionnées puis divisées par le nombre de points pour obtenir l'ordonnée moyenne. Le point central du segment est remplacé par la moyenne. Ensuite, on enlève le point à l'une des extrémités, on ajoute un point à l'autre extrémité et on répète le processus (Bertrand et Dufour, 2006; Savitsky et Golay, 1964). La figure 2.7 donne un exemple de l'impact de la technique de lissage en fonction de sa sévérité.

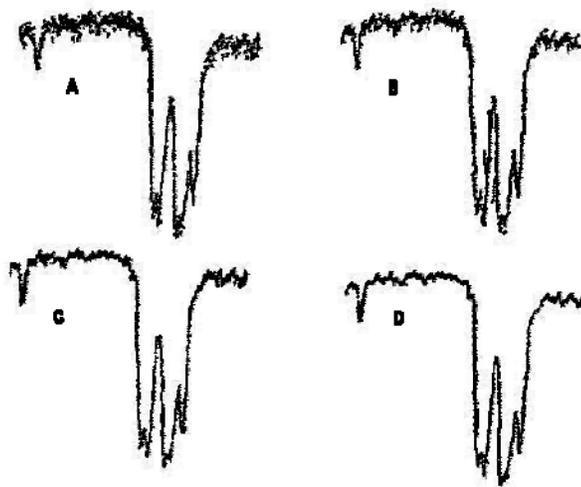


Figure 2.7 Relation entre le nombre de points et le degré de lissage : A) Données brutes, B) Lissage à 5 points, C) Lissage à 9 points, D) Lissage à 17 points.  
*Source : Savitsky et Golay (1964)*

Le lissage permet de réduire le bruit. Toutefois, il produit une distorsion des spectres. Cette distorsion peut conduire à une perte de résolution spectrale et à une diminution de l'intensité des bandes (Bertrand et Dufour, 2006; Ozaki et al, 2006).

La méthode des dérivées, quant à elle, permet de corriger les fluctuations de la base de référence. Russell (2003) a observé que la dérivée première permettait de mettre en évidence des différences importantes entre les spectres et favorisait ainsi un étalonnage plus précis. La dérivée seconde est la plus fréquemment utilisée (Ozaki et al, 2006). Selon Russell (2003), les dérivées mettent en évidence des différences plus marquées, comme le démontre la figure 2.8. Toutefois, le rapport signal-sur-bruit est détérioré chaque fois qu'un spectre subit une opération dérivée (Ozaki et al, 2006). Pour réduire la détérioration du rapport signal-sur-bruit, un lissage est souvent employé avant d'appliquer la méthode de dérivation (Bertrand et Dufour, 2006).

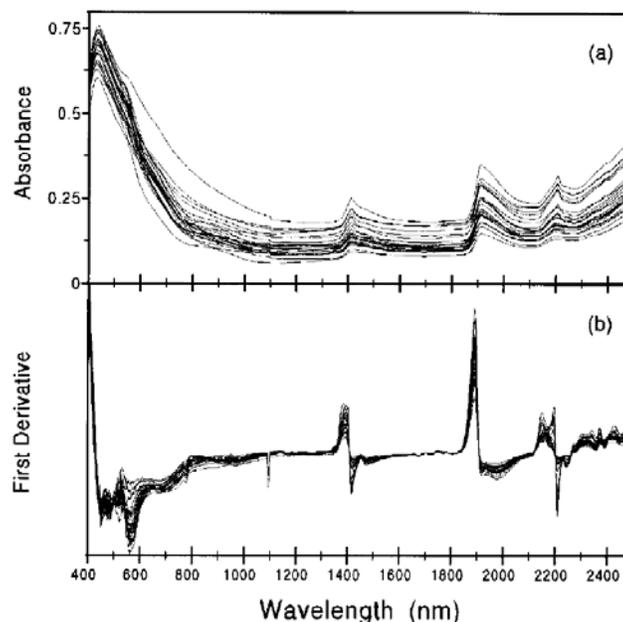


Figure 2.8 Spectre infrarouge de 25 échantillons de sol minéraux a) spectre original et B) spectre dérivé.

Source : Russell (2003)

Bien que plusieurs traitements différents soient disponibles, tous ne présentent pas la même efficacité. Ye et al (2005) ont comparé différents tests (dérivée première, seconde, correction de dispersion multiple, correction du signal orthogonal, etc.). Ils ont observé que, pour le même spectre de fumier, le meilleur traitement mathématique variait en fonction du constituant mesuré. Cependant, le traitement le plus efficace était significativement différent du second meilleur traitement dans la majorité des cas. Il est donc important d'appliquer le bon prétraitement de données pour chaque constituant afin d'obtenir une capacité de prédiction accrue. De plus, il est conseillé de tenter un étalonnage sur les données spectrales non modifiées avant d'appliquer une transformation mathématique (Bertrand et Dufour, 2006).

#### 2.2.4.2. Étalonnage et analyses multivariées

Pour débiter, une vaste sélection d'échantillons représentatifs de la population à analyser (50 et plus) doit être caractérisée selon la méthode standard de laboratoire. Les échantillons doivent couvrir toute la zone des valeurs à prédire. Il est donc important d'avoir des

échantillons aux valeurs extrêmes (Leeson et al, 2000). Par la suite, la collection est soumise au NIR pour obtenir une collection de spectres associés aux valeurs analytiques.

Afin d'obtenir une relation entre les valeurs obtenues par la méthode chimique et les valeurs spectrales, plusieurs analyses multivariées peuvent être utilisées. Les méthodes les plus courantes sont la méthode des moindres carrés partiels (PLS, *Partial Least Square*) et la régression par composante principale (PCR, *Principal Component Regression*). Ces méthodes permettent de faire une régression de la variable à prédire  $y$  sur des variables  $t_1, t_2, \dots$  ces derniers étant des variables latentes (variables inobservables mais mesurables) résultant de la combinaison linéaire de  $x_1, x_2, \dots, x_m$  où  $m$  représente le nombre de colonnes de la matrice  $\mathbf{X}$  des variables prédictives. Ces méthodes ont des projections dans plusieurs dimensions. La distinction entre les deux méthodes se fait au niveau des variables latentes. En effet, pour la méthode PLS, ces variables latentes sont déterminées en tenant compte à la fois de  $y$  et des variables prédictives ( $x_1, x_2, \dots, x_m$ ) tandis que la méthode PCR ne se fie qu'aux variables prédictives (Bertrand et Dufour, 2006). Il en résulte que le modèle PLS contient toujours moins de variables latentes et donc, une interprétation des résultats plus aisée. De plus, la méthode PLS permet de choisir le compromis le plus intéressant entre la stabilité et la précision du modèle par le choix du nombre de dimensions employées dans le modèle. Ainsi, plus le nombre de dimension retenu est faible, plus le modèle est robuste mais plus son erreur est élevée (Bertrand et Dufour, 2006).

La précision de l'étalonnage est habituellement vérifiée par le test de validation croisée (*cross-validation*) (Terhoeven-Urselman et al., 2006). Ce modèle implique la séparation des données en deux parties. La première partie contient  $n_c$  données employées pour construire le modèle tandis que la deuxième partie contient  $n_v = n - n_c$  données pour évaluer la précision de prédiction du modèle. Il y a  $\binom{n}{n_v}$  différentes possibilités de séparer les échantillons (Shao, 1993). Il est habituellement conseillé de placer environ le tiers des données disponibles dans la collection de *validation* et de répéter l'essai une dizaine de fois en sélectionnant aléatoirement dans toutes les données, à chaque fois, les échantillons de la

collection *validation*, selon la méthode de validation croisée. Grâce à cette méthode, il est possible d'établir les paramètres du modèle prédictif. Par la suite, il est important de remettre ensemble toutes les données de référence disponible pour établir le modèle prédictif final (Bertrand et Dufour, 2006).

Ainsi, un modèle linéaire est établi. Les résultats sont exprimés graphiquement dans une figure où les valeurs prédites  $y$  pour l'échantillon sont comparées à leurs valeurs références (variables prédictives)  $x$ . Le coefficient de détermination ( $r^2$ ) permet de déterminer la proportion de la variance dans les données prédites au NIR qui est attribuable à la variance des données de référence. Pour qu'un étalonnage puisse être utile à l'avenir, le coefficient  $r^2$  doit se situer près de 1 et la droite doit croiser l'axe Y près de 0. Le tableau 2 fournit de l'information pour l'interprétation du coefficient de détermination.

Tableau 2.2 Lignes directrices pour l'interprétation du coefficient de détermination ( $r^2$ ).

$r^2$	Interprétation
0,25 et -	Non utilisable pour un étalonnage NIR
0,26 – 0,49	Corrélation faible : chercher les raisons
0,50 – 0,64	Précision des résultats obtenus douteuse
0,65 – 0,81	Utile pour des approximations
0,82 – 0,90	Utilisable pour la plupart des applications, incluant la recherche
0,91 – 0,96	Utilisable dans la majorité des applications, incluant le contrôle de qualité
0,97 et +	Utilisable partout

Source : Adapté de Malley et al, 2004

Cependant, cette valeur à elle seule ne permet pas de déterminer la qualité réelle d'un étalonnage. Il existe une certaine confusion au niveau des statistiques utilisées dans la détermination de l'erreur d'étalonnage (Malley et al., 1999). La qualité de l'évaluation du modèle linéaire est, en général, évaluée par l'erreur type d'étalonnage (SEC : *standard error of calibration*) et l'erreur type de prédiction (SEP : *standard error of prediction*). Ces statistiques représentent l'écart-type (SD : *standard deviation*) de la différence entre les valeurs Y (prédites au NIR) et X (références) pour la série *calibration* (SEC) ou *validation* (SEP) (Eq. 3) (Malley et al, 2004; Pirie et al, 2005). On recherche la valeur de SEP la plus faible possible.

$$SECouSEP = \sqrt{\frac{\sum (y-x)^2}{n-1}} \quad [3]$$

Pour rendre les termes d'erreurs comparables entre eux, deux autres statistiques sont souvent employées : le rapport de l'erreur standard de prédiction (RPD : *Ratio prediction derivation*) et l'étendue du rapport de l'erreur (RER : *Ratio error range*). Le RPD est obtenu en divisant l'écart-type des valeurs référence de la série *validation* par le SEP.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{n}}{n-1}} \quad [4]$$

$$RPD = \frac{SD}{SEP} \quad [5]$$

Le RER est obtenu en divisant l'étendue des valeurs référence de la série *validation* par le SEP (Malley et al, 2004). L'étendue correspond à la valeur la plus élevée de la série *validation* moins la valeur la plus faible de cette même série.

$$RER = \frac{Val.Max - Val.Min}{SEP} \quad [6]$$

Le tableau 2.3 donne les lignes directrices pour l'interprétation de ces ratios.

Tableau 2.3 Lignes directrices pour l'interprétation des ratios RPD et RER dans l'industrie.

<b>Valeur RPD</b>	<b>Valeur RER</b>	<b>Classification</b>	<b>Application</b>
0,0-1,9	6 et -	Très faible	Non recommandé
2,0-3,0	7-9	Acceptable	Filtrage non précis
3,1-4,0	10-20	Satisfaisant	Filtrage
4,1-6,4	21-30	Bon	Contrôle de qualité
6,5-8,0	31-40	Très bon	Contrôle de procédé
8,1 et +	41 et +	Excellent	Partout

RPD : rapport de l'erreur standard de prédiction; RER : Étendue du rapport de l'erreur.

Source : Adapté de Malley et al, 2004 et Stenberg et al, 2004

Grâce à ces lignes directrices, il est possible d'évaluer la réussite et la précision d'un étalonnage dans le domaine environnemental pour des échantillons de sol, de compost, de fumier et autres. Ainsi, Malley et al (2004) considère un étalonnage comme excellent s'il présente un  $r^2 > 0,95$ , un RPD  $> 4$  et un RER  $> 20$ . Toutefois, dans certaines applications, un RPD de 3 et un RER de 10 sont jugés suffisants.

## 3. Matériel et Méthodes

### 3.1. Étalonnage du spectromètre proche infrarouge

#### 3.1.1. Échantillons et analyses chimiques

Les matériaux organiques utilisés pour étalonner le spectromètre infrarouge sont présentés au tableau 3.1. Une description plus complète des échantillons est présentée à l'annexe 2.

Tableau 3.1 Type de résidus et nombre d'échantillons de chaque type

<b>Amendement et Fertilisant Organique</b>	<b><i>n</i></b>
Résidus végétaux et litières brutes	22
Résidus forestiers	2
Tourbe de sphaigne	2
Fumier de mouton	2
Fumier de poulet	6
Fumier de bovin	6
(essai en amas au champ)	88
Lisier et fumier de porc	3
Boues municipales	2
Boues papetières	7
Boues d'abattoir	2
Mélange d'AFO	6
<b>TOTAL</b>	<b>148</b>

Les amendements organiques provenaient de différentes sources. Ils présentaient différents degrés de compostage. Les analyses chimiques comprenaient le carbone et l'azote total ainsi que les différentes fractions de fibre (Annexe 1).

L'azote et le carbone total ont été analysés par combustion à l'aide d'un CNS LECO-2000. La matière sèche des échantillons a été obtenue par séchage de 1 à 2 g d'échantillon à 105°C pendant 16 h. La matière organique a été obtenue par calcination de 1 à 2 g d'échantillon à 550°C pendant 16 h.

Les fibres ont été caractérisées par la méthode AFNOR (2005) adaptée à l'appareil Ankom<sup>200/220</sup> Fiber Analyzer selon la méthode suivante. Un échantillon de  $1,00 \pm 0,05$  g a été pesé dans des sachets filtres F57 de ANKOM. Pour chaque échantillon, 6 sachets filtres ont été pesés, soit les duplicata pour chaque étape de l'extraction. Tous les sachets ont été bouillis pendant 30 min, puis rincés deux fois. Ils ont ensuite été soumis au détergent neutre (NDF) (AFNOR, 2005) pendant 60 min dans l'appareil Ankom<sup>200/220</sup> Fiber Analyzer, retirant ainsi tous les éléments solubles des échantillons. Trois rinçages à l'eau distillée bouillante ont permis d'extraire la solution des sachets. Ceux-ci ont ensuite été séchés à l'acétone. Les 4 sachets des étapes suivantes ont ensuite été soumis à un détergent acide (ADF) durant 60 min, ce qui a permis de solubiliser les hémicelluloses. Les rinçages et séchage ont été faits de la même manière que pour le détergent neutre. Les deux derniers sachets ont finalement été soumis à de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 72% (ADL) pendant 3 heures dans des béciers de 2 L pour solubiliser les celluloses. Les rinçages ont été faits avec de l'eau distillée bouillante jusqu'à l'obtention d'un pH de 5,0, soit celui de l'eau distillée. Après chaque étape de l'extraction, les sachets correspondants ont été séchés à 105°C durant 16 h, puis pesés afin de connaître le poids sec de la fraction restante. Par la suite, les filtres ont été calcinés à 480°C durant 6 h dans un four à moufle afin de soustraire au poids sec le poids des cendres contenues dans l'échantillon. Les pourcentages de NDF, de ADF et de ADL ont été obtenus selon le calcul suivant :

$$NDF, ADF \text{ ou } ADL = \frac{A_2 - A_3}{A_1 \times MS \times MO \times 10^{-4}} \times 100 \quad [6]$$

Où  $A_1$  est le poids de l'échantillon humide au départ.

$A_2$  est le poids de l'échantillon séché à 105°C corrigé en fonction du poids du sac.

$A_3$  est le poids de l'échantillon calciné à 480°C corrigé en fonction du poids du sac.

La correction en fonction du poids du sac a été obtenue en incluant dans les extractions des sachets filtres blancs n'ayant reçu aucun échantillon, mais traités de la même manière. Leur

évolution au cours des extractions a permis de calculer des facteurs de correction obtenus selon la formule suivante :

$$C1 = \frac{B_1}{B_0} \text{ ainsi que } C2 = \frac{B_2}{B_0} \quad [7]$$

Où  $B_0$  est le poids du sachet blanc au départ.

$B_1$  est le poids du sachet blanc traité, séché à 105°C.

$B_2$  est le poids du sachet blanc calciné à 480°C.

La correction en fonction du poids du sac est obtenue comme suit :

$$A_2 = Poids_{105^\circ C} - (A_0 \times C1) \text{ et } A_3 = Poids_{480^\circ C} - (A_0 \times C2) \quad [8]$$

Où  $A_0$  est le poids du sachet filtre de l'échantillon au départ.

Une extraction de cellulose brute selon la méthode de Weende (AFNOR, 2005) a été effectuée afin de compléter le calcul de l'ISB. La méthode a été adaptée à l'appareil Ankom<sup>200/220</sup> Fiber Analyzer. Ainsi, des échantillons de  $1,00 \pm 0,05$  g ont été extraits en duplicata pendant 30 min, dans l'appareil Ankom<sup>200/220</sup> Fiber Analyzer à l'aide d'une solution d'acide sulfurique  $0,13 \text{ mol L}^{-1}$  rincés trois fois à l'eau distillée bouillante, puis immédiatement exposés pendant 30 min à une solution  $0,23 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH et rincés trois fois à l'eau distillée bouillante. Les résultats moyens des duplicata de chaque extraction ont été employés lors des analyses statistiques ou de la caractérisation spectroscopique.

### 3.1.2. Spectromètre proche infrarouge

Un spectromètre proche infrarouge à transformée de Fourier (FT-NIR) Nicolet Antaris de Thermo Electron, Madison, USA, a été employé pour la caractérisation des amendements

organiques. Les échantillonnages spectroscopiques ont été effectués par réflectance diffuse grâce à une sphère d'intégration, comme illustré à la figure 3.1 :

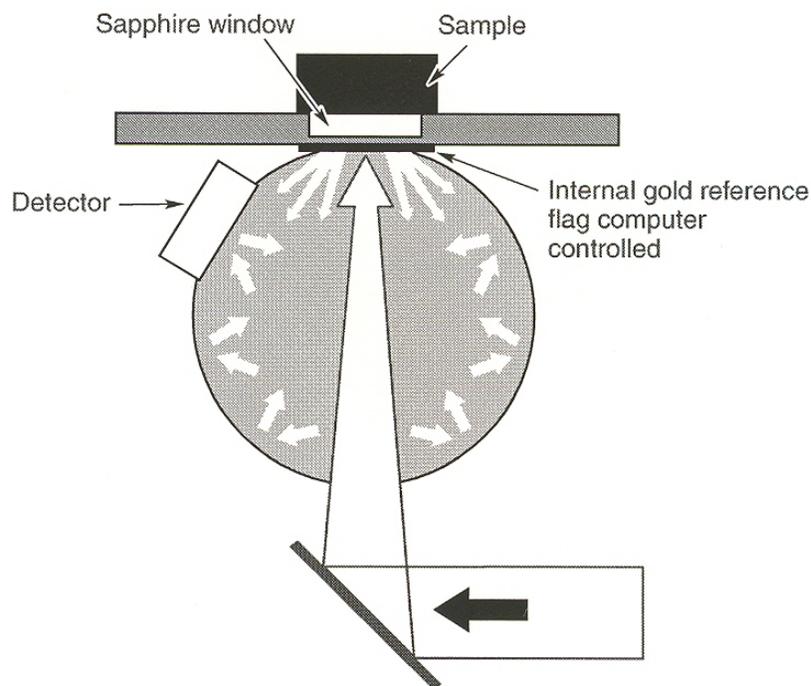


Figure 3.1 Lecture spectroscopique par réflectance diffuse avec la sphère d'intégration.  
Source : Thermo Electron Corporation (2004)

L'échantillon en poudre a été placé dans réceptacle rotatif spécialement conçu pour ce type d'échantillons. Le réceptacle avait un diamètre de 10 cm pour une hauteur de 2,5 cm. Ce réceptacle était déposé sur une fenêtre de saphir. Lors de l'échantillonnage, le réceptacle effectuait une rotation complète. Au cours de la rotation, 30 balayages de l'échantillon ont été effectués afin d'obtenir un spectre représentatif. La résolution des lectures était de  $4 \text{ cm}^{-1}$  afin de diminuer au maximum le bruit de fond. Les lectures ont été effectuées en duplicata. Le spectre moyen a été employé pour l'étalonnage. Les échantillons ont été subdivisés au hasard en deux groupes : un groupe d'étalonnage représentant 70% des échantillons et un groupe validation constitué de 30% des échantillons. De plus, chaque étalonnage était vérifié par validation croisée (*cross-validation*).

### **3.1.3. Essai des différentes méthodes de corrélation**

Les spectres ont été soumis à différents prétraitements mathématiques (lissage, dérivées première et seconde). Différentes méthodes de corrélation ont aussi été comparées, soit la méthode du partial least square (PLS) et du principal component regression (PCR). Une analyse de leur coefficient de détermination et des ratios RPD et RER a permis de déterminer la valeur des calibrations obtenues. Un coefficient de corrélation supérieur à 0,95, un ratio RPD au dessus de 3 ainsi qu'un ratio RER supérieur à 10 étaient considérés comme très bon. Cependant, un  $r^2$  de plus de 0,90, un ratio RPD entre 2 et 3 ainsi qu'un ratio RER entre 7 et 10 étaient considérés comme utilisables. En deçà de ces valeurs, l'étalonnage n'était pas considéré comme suffisamment précis.

### **3.1.4. Essai des méthodes de préparation d'échantillon**

Afin d'évaluer l'importance de la préparation d'échantillon, deux essais ont été effectués sur l'amas de fumier avec paille et celui avec litière de bois. Des échantillons frais ont été prélevés à la mi-août et en novembre 2007 dans la strate 20-40 cm. Le premier essai portait sur l'influence de la température de séchage sur les échantillons broyés à 1 mm. Les températures testées étaient 22, 60, 90 et 105°C. Le deuxième essai comparait la finesse de mouture, pour des échantillons séchés à 40°C et broyés à 0,5 ou 2 mm. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux prédits par la méthode de référence employée pour l'étalonnage (1 mm séché à 40°C) grâce à une analyse de la variance suivie de contrastes protégés.

## **3.2. Suivi du compostage des amas de fumier**

### **3.2.1. Fumiers**

Pour cet essai, deux fumiers provenant de la ferme d'élevage Rompré de Ste-Anne-de-la-Pérade, ont été utilisés. Les bouvillons d'engraissement ont reçu une ration quotidienne dont les ingrédients variaient en fonction de la disponibilité des intrants durant la saison. Les fumiers ont été produits sur deux types de litières différentes : le premier a été produit sur litière de paille d'orge et d'avoine, le second sur copeaux de bois.

### **3.2.2. Suivi de l'amas de fumier au champ**

Les fumiers frais ont été mis en amas le 15 mai 2007. Trois échantillonnages en strates ont été effectués au cours de la saison pour permettre un suivi du compostage. Ainsi, un premier échantillon des strates a été fait le 1<sup>e</sup> juin, un second le 15 août et un dernier au moment des récoltes, le 14 novembre 2007. Un échantillonneur manuel comprenant une section de 20 cm de longueur et 7,5 cm d'ouverture a été utilisé. La figure 3.2 illustre un prélèvement de la strate 20-40 cm à l'aide de l'échantillonneur.



Figure 3.2 Échantillonnage de la strate 20-40 cm dans le fumier pailleux.

Quatre profondeurs ont été prélevées: 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm et 60-80 cm. Pour chacune des strates, un échantillon de 20 cm de longueur était prélevé et sa température était immédiatement mesurée par insertion d'un thermomètre dans le centre de l'échantillon. La strate échantillonnée était ensuite retirée à la pelle et la strate de 20 cm suivante était échantillonnée de la même manière. À chaque date d'échantillonnage, il y avait trois répétitions par amas. Les conditions météorologiques ont été fournies par une station météo située près du site. Les échantillons ont été analysés selon la méthode décrite en 3.1.1. Leur spectre FT-NIR a été obtenu selon la méthode décrite en 3.1.2 et ceux-ci ont été utilisés aux étapes 3.1.3.

### **3.2.3. Analyses chimiques**

L'humidité initiale des fumiers a été obtenue en séchant une partie des échantillons frais au four à 105°C pendant 16 heures. Par la suite, des échantillons frais ont aussi été séchés à 40°C puis broyés à 1 mm. Le carbone et l'azote total ainsi que les fractions de fibres ont été obtenus comme décrit en 3.1.1.

L'azote minéral a été extrait par la méthode au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (Dou et al., 2000). Ainsi, les fumiers frais ont été gardés au congélateur jusqu'au moment de l'extraction. Un échantillon de 1,0 g de fumier frais a été pesé dans un erlenmeyer de 50 ml. On a ajouté 25 ml de  $\text{CaCl}_2$  0,01M et agité le tout sur un agitateur Innova 4080 de New Brunswick scientifique pendant 1 h à 300 rpm. Par la suite, l'extrait a été filtré (Whatman no 42). L'ammonium et les nitrates ont été dosés par chromatographie ionique au Dionex (ICS2000 RF) avec des colonnes AG11 et AS11 ainsi que des cartouches EGCI KOH. Les résultats ont été exprimés sur base de poids sec.

### **3.2.4. Analyses statistiques**

Les résultats comprennent trois dates de récolte et quatre profondeurs. Pour ces raisons, la procédure MIXED du logiciel SAS version 9.1.3 de Windows (SAS Institute Inc., Cary

NC) a été employée selon un plan en mesure répété (Annexe 2). Les différences significatives entre les moyennes ont été calculées selon la méthode de la plus petite différence significative.

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Analyses chimiques et ISB

Pour les extractions chimiques, les duplicatas des échantillons présentaient un coefficient de variation (écart type divisé par la moyenne des duplicatas) de 4,6% pour la fraction SOL, 15,1% pour la fraction HEM, 4,8% pour la CELL, 3,8% pour la LIC et 3,7% pour le CF. La valeur élevée de variation pour la fraction HEM s'explique en partie par le fait qu'elle est calculée par différence entre le résultat de deux extractions (NDF-ADF). Cette fraction est donc fortement influencée par l'erreur expérimentale.

Huit des 148 échantillons extraits selon la méthode de Van Soest présentaient un pourcentage HEM négatif. Ces échantillons étaient tous des composts et comprenaient les deux résidus forestiers, les deux tourbes, deux boues de papeteries et deux mélanges d'amendement fertilisant organique (AFO). Ces substances présentent toutes un degré de décomposition avancé. Comme les hémicelluloses présentent un potentiel de dégradation élevé, des amendements organiques fortement compostés en contiendront une proportion très faible. Ces valeurs négatives ont contribué à augmenter le coefficient de variation de cette fraction.

Certains amendements comme le fumier de poule pondeuse et la paille d'avoine présentaient des ISB négatifs. D'un autre côté, les tourbes et plusieurs composts montraient des ISB supérieurs à 1. L'étendue des résultats allait de -0,15 à 1,23. Afin de corriger la situation, l'ISB a été mis à l'échelle entre 0 et 1. Le résultat le plus négatif (fumier de poule pondeuse) a donc reçu un ISB de près de 0 alors que la tourbe de sphaigne s'est vu attribuer l'ISB maximal de 0,94 (Linières et Djakovitch, 1993). Les coefficients de Gabrielle et al (2004) ont alors été remplacés par :  $a = 1,372$ ,  $b = -1,218$ ,  $c = -1,442$ ,  $d = -1,344$  et  $e = 0,509$ . Plus de détails sont apportés sur la démarche dans le chapitre 5.

## 4.2. Performance du FT-NIR

### 4.2.1. Méthodes de corrélation

Pour l'étalonnage, deux valeurs ont été considérées comme aberrantes en raison de leur écart type très élevé. Une comparaison des étalonnages obtenus avec la méthode du PLS et du PCR sur des données brutes a permis de déterminer que le PLS était plus performant que le PCR. En effet, peu importe le prétraitement mathématique, les résultats obtenus avec un étalonnage au PLS étaient toujours plus précis que ceux obtenus au PCR. Les tableaux suivants mettent en relief les différences entre le calcul PLS et le PCR ainsi qu'entre les prétraitements testés.

Pour le carbone et l'azote total, aucun étalonnage ne s'est avéré suffisamment précis (Tableau 4.1). Les meilleurs résultats obtenus ont été obtenus avec le calcul PLS en dérivée première pour le carbone alors que les performances avec l'azote manquaient de constance. Les résultats montrent une perte de précision avec les prétraitements par dérivées dans le cas de l'azote. De plus, le lissage n'a que très faiblement modifié la performance du modèle. Il y a une tendance à sous-estimer les valeurs élevées pour les résultats d'azote totale (Fig. 4.1). L'usage du CNS LECO-2000 demeure nécessaire pour l'obtention de ces deux fractions.

Tableau 4.1 Performance du FT-NIR pour l'étalonnage du Carbone et de l'Azote total.

Prétraitement	PLS					PCR				
	F	SEP	r <sup>2</sup>	RPD	RER	F	SEP	r <sup>2</sup>	RPD	RER
<b>C total (%)</b>										
Aucun	8	3,56	0,67	1,69	8,78	9	4,11	0,56	1,47	7,60
Lissage	8	3,56	0,67	1,69	8,78	9	4,11	0,56	1,47	7,60
Dérivée 1	5	2,64	0,87	2,29	11,84	8	4,20	0,53	1,44	7,44
Dérivée 2	2	4,16	0,83	1,45	7,51	8	4,41	0,55	1,37	7,09
<b>N total (%)</b>										
Aucun	10	0,40	0,70	1,23	5,12	9	0,49	0,50	1,01	4,21
Lissage	10	0,40	0,70	1,22	5,11	9	0,49	0,50	1,01	4,21
Dérivée 1	3	0,47	0,58	1,05	4,38	8	0,47	0,52	1,05	4,38
Dérivée 2	3	0,64	0,92	0,76	3,13	8	0,55	0,15	0,89	3,73

PLS : Méthode des moindres carrés; PCR : régression en composante principale; F : nombres de facteurs employés pour l'analyse multivariée; SEP : Erreur standard de prédiction;  $r^2$  : coefficient de détermination; RPD : rapport de l'erreur standard de prédiction; RER : Étendue du rapport de l'erreur.

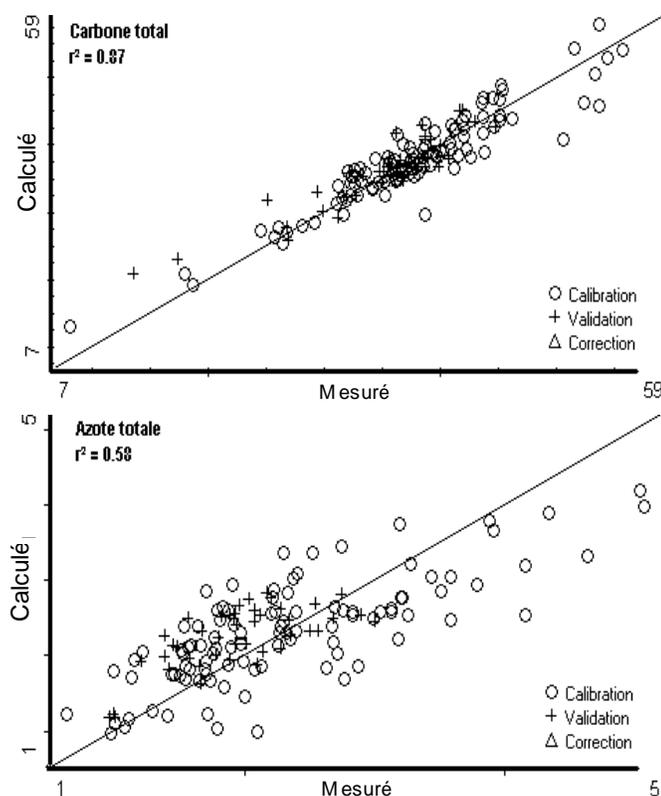


Figure 4.1 Données prédites versus calculées pour l'azote et le carbone total dans le cas d'un modèle PLS avec dérivée première.

Pour les fractions biochimiques, le PLS avec dérivée première donnait toujours les meilleures performances (Tableau 4.2, Fig. 4.2). Les résultats obtenus pour SOL et CF n'étaient cependant pas assez satisfaisants pour remplacer l'analyse chimique. Les résultats pour HEM et CELL étaient cependant utilisables alors que l'étalonnage pour HOLO et LIC pouvaient être considérés comme très bon, voire excellent, dépendamment de l'indice considéré. L'incertitude occasionnée par la méthode de calcul des fractions HEM et CELL fut éliminée en les combinant sous la fraction HOLO. La lignine fut très bien détectée par proche infrarouge. Toutefois, les fractions SOL et CF étant très hétérogènes, il est un peu normal que les performances de prédiction aient été moindres en raison de la grande diversité des échantillons et de leur contenu.

Tableau 4.2 Performance du FT-NIR pour l'étalonnage des fractions biochimiques.

Prétraitement	PLS					PCR				
	F	SEP	r <sup>2</sup>	RPD	RER	F	SEP	r <sup>2</sup>	RPD	RER
<b>SOL (%MO)</b>										
Aucun	7	4,00	0,55	1,74	7,35	9	4,79	0,47	1,46	6,14
Lissage	7	4,00	0,55	1,74	7,35	9	4,79	0,47	1,46	6,14
Dérivée 1	6	4,08	0,87	1,71	7,20	8	4,77	0,62	1,46	6,16
Dérivée 2	1	6,64	0,36	1,05	4,43	8	6,93	0,13	1,01	4,24
<b>HEM (%MO)</b>										
Aucun	7	3,73	0,72	1,94	7,24	9	3,87	0,69	1,87	6,98
Lissage	7	3,73	0,72	1,94	7,24	9	3,87	0,69	1,87	6,98
Dérivée 1	<b>8</b>	<b>2,87</b>	<b>0,99</b>	<b>2,52</b>	<b>9,41</b>	8	3,63	0,73	2,00	7,44
Dérivée 2	3	4,86	0,94	1,49	5,56	8	4,45	0,55	1,63	6,07
<b>Cell (%MO)</b>										
Aucun	10	2,62	0,82	2,64	11,42	9	4,04	0,55	1,71	7,40
Lissage	10	2,62	0,82	2,64	11,42	9	4,04	0,55	1,71	7,40
Dérivée 1	<b>6</b>	<b>2,65</b>	<b>0,93</b>	<b>2,61</b>	<b>11,29</b>	8	3,59	0,68	1,93	8,33
Dérivée 2	1	4,91	0,50	1,41	6,09	8	5,02	0,37	1,38	5,96
<b>HOLO (%MO)</b>										
Aucun	9	3,60	0,87	3,50	13,42	9	4,62	0,78	2,73	10,46
Lissage	9	3,60	0,87	3,50	13,42	9	4,62	0,78	2,73	10,46
Dérivée 1	<b>7</b>	<b>3,31</b>	<b>0,97</b>	<b>3,80</b>	<b>14,60</b>	8	5,15	0,79	2,44	9,38
Dérivée 2	3	6,77	0,96	1,86	7,14	8	7,06	0,66	1,78	6,84
<b>LIC (%MO)</b>										
Aucun	<b>10</b>	<b>3,12</b>	<b>0,90</b>	<b>2,66</b>	<b>12,36</b>	9	4,36	0,75	1,90	8,84
Lissage	<b>10</b>	<b>3,12</b>	<b>0,90</b>	<b>2,66</b>	<b>12,36</b>	9	4,36	0,75	1,90	8,84
Dérivée 1	<b>8</b>	<b>2,42</b>	<b>0,99</b>	<b>3,43</b>	<b>15,93</b>	8	4,44	0,76	1,87	8,68
Dérivée 2	1	5,61	0,62	1,48	6,87	8	4,86	0,59	1,71	7,93
<b>CF (%MO)</b>										
Aucun	5	6,06	0,36	1,05	4,31	9	6,05	0,34	1,05	4,31
Lissage	5	6,06	0,36	1,05	4,31	9	6,05	0,34	1,05	4,31
Dérivée 1	6	3,42	0,93	1,86	7,63	8	3,86	0,76	1,65	6,76
Dérivée 2	2	6,95	0,78	0,92	3,75	8	6,79	0,24	0,94	3,84

PLS : Méthode des moindres carrés; PCR : régression en composante principale; F : nombres de facteurs employés pour l'analyse multivariée; SEP : Erreur standard de prédiction; r<sup>2</sup> : coefficient de détermination; RPD : rapport de l'erreur standard de prédiction; RER : Étendue du rapport de l'erreur.

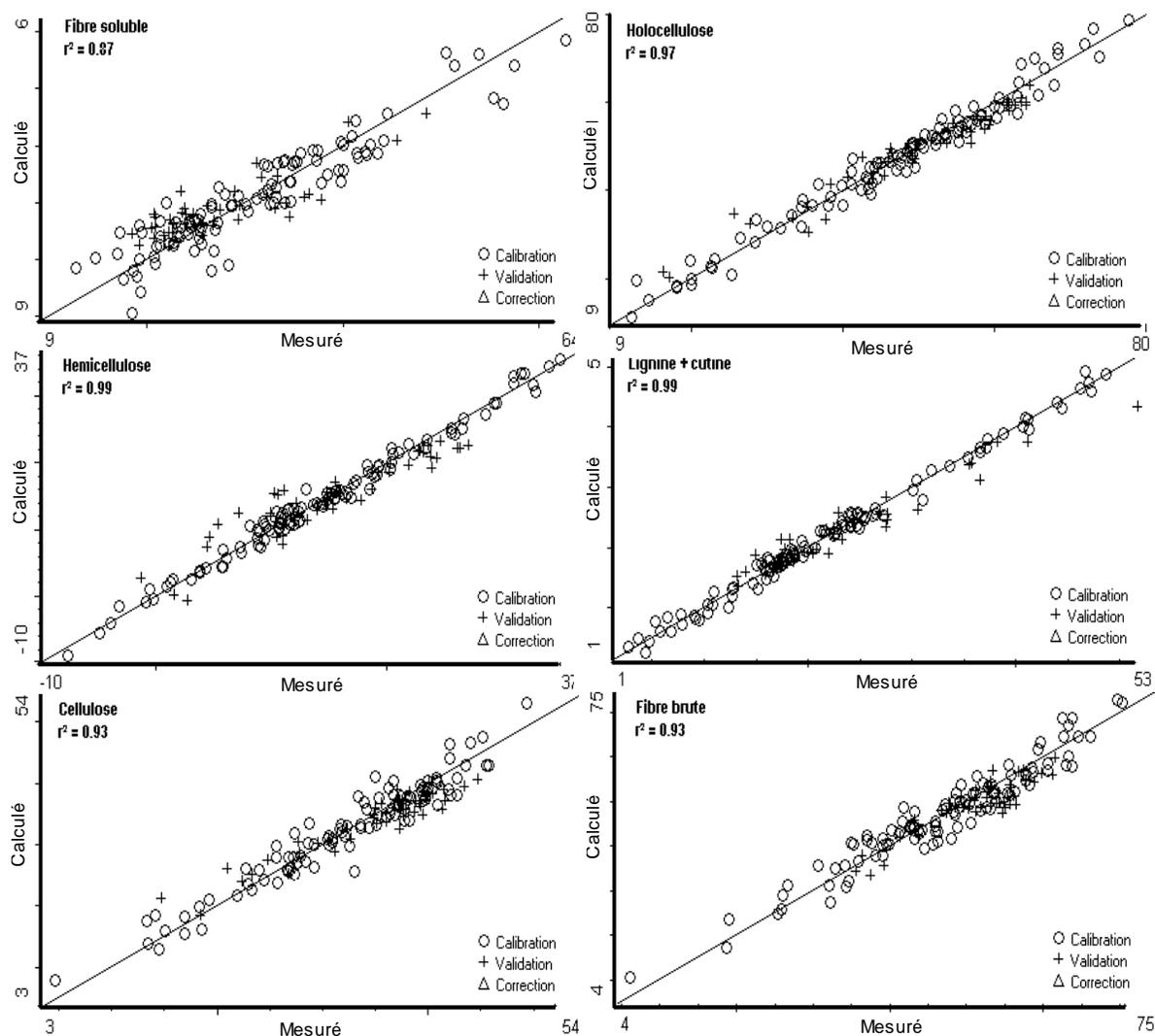


Figure 4.2 Données prédites versus calculées pour les fractions biochimiques dans le cas d'un modèle PLS avec dérivée première.

Finalement, de la même manière que l'étalonnage de la fraction LIC était très bon, l'étalonnage de l'ISB s'est avéré très concluant avec un  $r^2 = 0,98$  et un SEP inférieur à 4% (Tableau 4.3, Fig. 4.3).

Tableau 4.3 Performance du FT-NIR pour l'étalonnage de l'ISB.

Prétraitement	PLS					PCR				
	F	SEP	r <sup>2</sup>	RPD	RER	F	SEP	r <sup>2</sup>	RPD	RER
<b>ISB</b>										
Aucun	10	4,82	0,90	2,62	14,23	9	7,50	0,71	1,69	9,14
Lissage	10	4,83	0,90	2,62	14,20	9	7,50	0,71	1,69	9,14
Dérivée 1	7	3,94	0,98	3,21	17,40	8	6,58	0,79	1,92	10,42
Dérivée 2	6	7,55	1,00	1,68	9,08	8	7,78	0,74	1,63	8,81

PLS : Méthode des moindres carrés; PCR : régression en composante principale; F : nombres de facteurs employés pour l'analyse multivariée; SEP : Erreur standard de prédiction; r<sup>2</sup> : coefficient de détermination; RPD : rapport de l'erreur standard de prédiction; RER : Étendue du rapport de l'erreur.

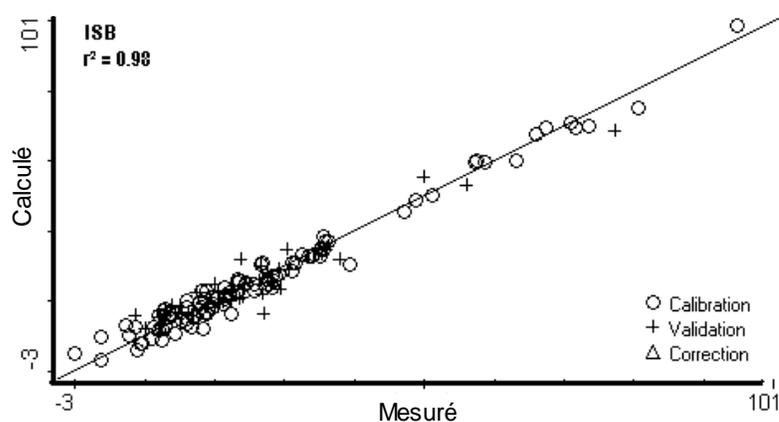


Figure 4.3 Données prédites versus calculées pour l'ISB dans le cas d'un modèle PLS avec dérivée première.

#### 4.2.2. Essai des méthodes de préparation d'échantillons

Dans tous les cas, les valeurs de F étaient significatives, confirmant l'effet de la méthode de préparation d'échantillon (Tableau 4.4). Pour ce qui est de l'effet du broyage, en aucun cas le type de fumier n'a montré d'effet significatif. L'effet venait essentiellement du traitement, soit la dimension de la mouture des échantillons scannés au spectromètre. L'effet diffère d'une analyse à l'autre. Dans le cas de CELL, HOLO, LIC, CF et ISB, les trois tailles de moutures produisent une réponse différente. Par contre, pour SOL, la différence n'apparaît qu'entre les tailles de mouture les plus extrêmes. Pour HEM, la finesse de mouture n'a pas produit de réponse significativement différente. Dans ce cas, le coefficient de variation était très élevé, nécessitant ainsi un écart très important des résultats pour obtenir une réponse significative.

Tableau 4.4 Résultats du test de F pour l'essai de différentes tailles de broyage.

	SOL	HEM	Cell	HOLO	LIC	CF	ISB
<b>Valeur F</b>	5,6**	1,8 n.s.	7,4**	8,5**	6,3**	7,0**	9,4**
<b>C.V.</b>	8,0	12,9	7,1	5,8	3,3	5,4	6,0
<b>Fumier</b>	10,0 t	1,7 n.s.	8,3 t	10,6 t	0,24 n.s.	9,2 t	6,1 n.s.
<b>Bloc</b>	0,07 n.s.	2,7 n.s.	0,02 n.s.	0,3 n.s.	1,4 n.s.	0,06 n.s.	0,5 n.s.
<b>Traitement</b>	<b>9,6**</b>	<b>1,6 n.s.</b>	<b>53,5***</b>	<b>27,4***</b>	<b>18,2**</b>	<b>20,6***</b>	<b>84,5***</b>
<b>Fum x Trt</b>	1,3 n.s.	0,2 n.s.	2,3 n.s.	1,8 n.s.	3,8 t	1,2 n.s.	0,6 n.s.
<b>Contrastes</b>							
1mm vs autres	0,57 n.s.	3,1 n.s.	6,5*	18,6**	33,8***	8,0*	163,6***
0,5 vs 2 mm	18,6**	0,08 n.s.	100,4***	36,2***	2,5 n.s.	33,2***	5,5*

SOL : Fibre soluble; HEM : Hémicellulose; CELL : Cellulose; HOLO : Holocellulose; LIC : Lignine + cutine; CF : Fibre brute; ISB : Indice de stabilité biologique; C.V. : Coefficient de variation.  
n.s. : non significatif; t : tendance; \* : significatif à P<0.1; \*\* : P<0.05; \*\*\* : P<0.01

L'effet des températures de séchage des fumiers frais était aussi significatif (Tableau 4.5). Cependant, certains cas d'interactions indiquent qu'en plus d'un effet de température de séchage, les fumiers n'ayant pas tous réagi de la même façon. Les échantillons séchés à l'air ou à 40°C n'ont pas montré de différence alors qu'une différence très importante apparaissait à partir de 60°C. Les températures de 90°C et 105°C n'affichent pas une différence très marquée entre elles.

Tableau 4.5 Résultats du test de F pour l'essai de différentes températures de séchage.

	SOL	HEM	Cell	HOLO	LIC	CF	ISB
<b>Valeur F</b>	6,8***	3,6**	5,0**	5,6***	7,9***	13,0**	10,7***
<b>C.V.</b>	12,1	18,5	8,5	7,8	5,5	6,0	7,8
<b>Fumier</b>	8,1 t	0,34 n.s.	7,0 n.s.	5,6 n.s.	0,41 n.s.	15,5*	3,5 n.s.
<b>Bloc</b>	2,5 n.s.	0,92 n.s.	1,0 n.s.	1,8 n.s.	0,08 n.s.	2,3 n.s.	0,72 n.s.
<b>Traitement</b>	<b>6,6**</b>	<b>6,4**</b>	<b>5,7**</b>	<b>5,6**</b>	<b>18,8***</b>	<b>21,9***</b>	<b>65,82***</b>
<b>Fum x Trt</b>	3,7*	4,7*	0,8 n.s.	2,1 n.s.	9,2***	2,8 t	6,7**
<b>Contrastes</b>							
60° vs 40°-air	15,8**	2,7 n.s.	17,9***	11,2**	13,1**	55,9***	12,5**
40°-air vs 60°-90°	17,6***	5,1*	20,4***	12,5**	14,6**	71,8***	18,0***
90° vs 105°	1,2 n.s.	0,06 n.s.	0,06 n.s.	0,01 n.s.	8,1*	0,43 n.s.	7,44*
90°-105° vs air-40°-60°	8,8**	5,1*	4,5*	2,8 n.s.	16,6***	24,9***	1,0 n.s.

SOL : Fibre soluble; HEM : Hémicellulose; CELL : Cellulose; HOLO : Holocellulose; LIC : Lignine + cutine; CF : Fibre brute; ISB : Indice de stabilité biologique; C.V. : Coefficient de variation.  
n.s. : non significatif; t : tendance; \* : significatif à P<0.1; \*\* : P<0.05; \*\*\* : P<0.01

### 4.3. Discussion

Les résultats de nos essais de préparation d'échantillons vont dans le même sens que ceux de la littérature. Russell (2003) a observé que le broyage très fin d'un sol diminuait la hauteur des spectres par rapport à un sol tamisé < 2 mm. Nous n'avons cependant pas observé d'effet similaire sur nos spectres. Très peu d'articles font état d'un tel phénomène sur les amendements organiques. Il est probable que la différence dans la taille des moutures n'était pas suffisante pour induire un tel phénomène. Alors qu'un phénomène de discrimination des minéraux plus durs peut survenir dans le cas d'un sol (Hunt et Salisbury, 1970) cette modification de contenu peut moins s'observer dans le cas du broyage d'un fumier. De plus, Benton Jones (2001) rapportent qu'un séchage d'échantillons de sol devrait se faire à des températures inférieures à 38°C, des températures supérieures occasionnant des changements importants dans la structure moléculaire de la matière organique.

Dans la littérature, les résultats obtenus pour des étalonnages au NIR sont très variables. Cependant, la plupart rapportent des résultats de  $r^2$  élevés pour l'azote total (Bolster et al., 1996 ; Russell, 2003 ; Suehara et al., 2001). Dans notre cas, un  $r^2 = 0,92$  a été obtenu pour l'azote avec la dérivée seconde. Cependant, l'examen des indices RPD et RER montre que, malgré l'étalonnage apparemment réussi, l'erreur pour la validation des échantillons est demeurée très élevée. C'est pourquoi la valeur de  $r^2 = 0,70$  obtenue avec un étalonnage sans prétraitement mathématique a plutôt été retenue.

Une limite de détection pour les spectromètres NIR de 0,1-1% est rapportée par Terhoeven-Urselmans et al (2006). Nos concentrations en azote total variaient de 0,20% à 5,08% pour une moyenne de 2,2%. Comme ces concentrations sont très près du seuil de détection, il est possible que les résultats décevants obtenus pour l'étalonnage de nos échantillons y soient reliés. Cependant, les auteurs ayant obtenu des étalonnages supérieurs aux nôtres utilisaient des valeurs d'azote total du même ordre mais leur matériel organique présentait une moins grande variabilité (ex : feuilles, compost de tofu, ...). Il est donc probable que l'échec de cet étalonnage soit attribuable à une trop grande hétérogénéité des échantillons. Il serait

donc approprié de tenter une nouvelle expérience avec une moins grande variabilité d'échantillons.

Nos performances de prédiction pour la lignine sont contradictoires avec ce qui est rapporté dans la littérature (Stenberg et al., 2004 ; Terhoeven-Urselmans et al., 2006). Toutefois, les méthodes d'extraction différaient de la nôtre et n'étaient pas présentées sur une base de matière organique. Notre méthode semble donc plus précise et représentative du contenu réel de lignine de l'échantillon. L'étalonnage NIR pour l'ISB n'a pas encore été rapporté dans la littérature. Sa réussite va de pair avec celle de la lignine. En effet, l'ISB est fortement relié aux valeurs de lignine. La réussite de l'étalonnage de ces deux fractions ouvre la porte à de nombreuses applications dont entre autre la détermination des pools labiles et stables du carbone et de l'azote dont il sera question au chapitre 5.

De plus, bien que la détermination des fractions SOL, HEM et CF ne soit directement possible au NIR en raison d'une qualité d'étalonnage insuffisante, les fractions CELL, HOLO, LIC et ISB l'étaient. Les trois fractions sont donc déterminables par différence selon les calculs suivants :

$$\text{HEM} = \text{HOLO} - \text{CELL} \quad [9]$$

$$\text{SOL} = 100 - \text{LIC} - \text{HOLO} \quad [10]$$

$$\text{CF} = (\text{ISB} - 1,372 + 1,218\text{SOL} + 1,442\text{HEM} - 0,509\text{LIC}) / (-1,344) \quad [11]$$

## 4.4. Suivi des transformations dans les amas de fumier au champ

### 4.4.1. Mesures physiques et conditions saisonnières

Lors de l'échantillonnage du 1<sup>er</sup> juin 2007, les températures mesurées au centre de chaque échantillon prélevé se situaient en moyenne à 57°C pour le fumier pailleux, avec un écart type de 8°C (Fig. 4.4). Les températures observées pour le fumier sur copeaux de bois étaient en moyenne de 52°C avec un écart type de 4°C. Ainsi, il y avait une activité biologique intense dans les amas, favorisant ainsi le compostage des matières organiques. D'ailleurs une forte concentration d'acariens, de mouches, de champignons et d'autres décomposeurs a été observée dans le fumier pailleux. Cependant, cette activité était beaucoup moins marquée dans l'amas de fumier avec copeaux de bois.

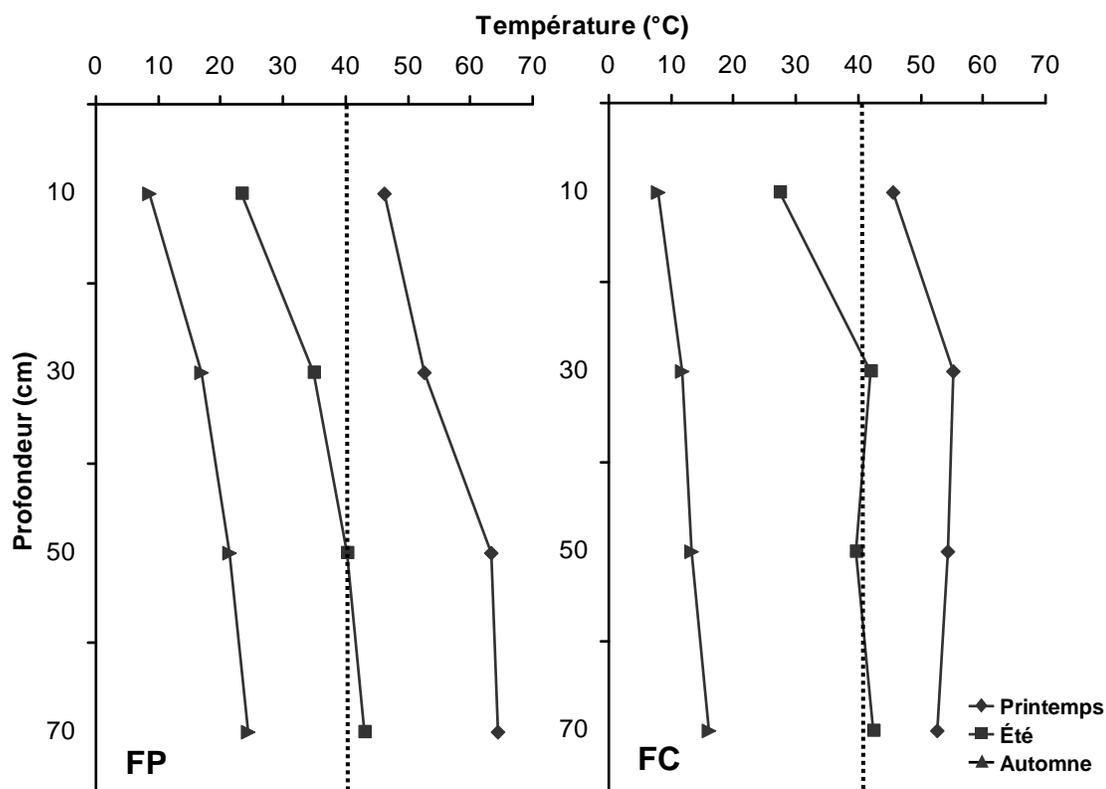


Figure 4.4 Températures moyennes des échantillons de fumier avec copeaux de bois aux différents moments d'échantillonnage, en fonction de la profondeur. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois.

L'échantillonnage printanier se serait donc produit durant la phase thermophile. L'échantillonnage du mois d'août serait en voie d'atteindre la phase mésophile ou de stabilisation, indiquée par des températures inférieures à 40°C. Selon Larney et al (2000), cette phase devrait être atteinte à la fin du mois d'août. Nos résultats concordent donc avec les leurs. Au cours de cette phase, les auteurs mentionnent qu'ils ont cessé de retourner les amas mis à composter. Nous n'avons jamais retourné les amas au cours de l'été. Cependant, d'après l'évolution de la température dans nos amas, l'absence de procédés d'aération ne semble pas avoir compromis le processus de compostage.

Durant la phase thermophile (1<sup>e</sup> juin au 15 août), la température moyenne extérieure était de 17,3°C (Fig. 4.5). Il est tombé 237 mm de pluie durant cette période. Pour la période mésophile, l'estimé des précipitations était plus difficile puisque les données du 10 octobre au 14 novembre n'ont pu être fournies. Cependant, durant la période du 16 août au 9 octobre, la température était d'environ 20,6°C et les précipitations ont atteint 200 mm.

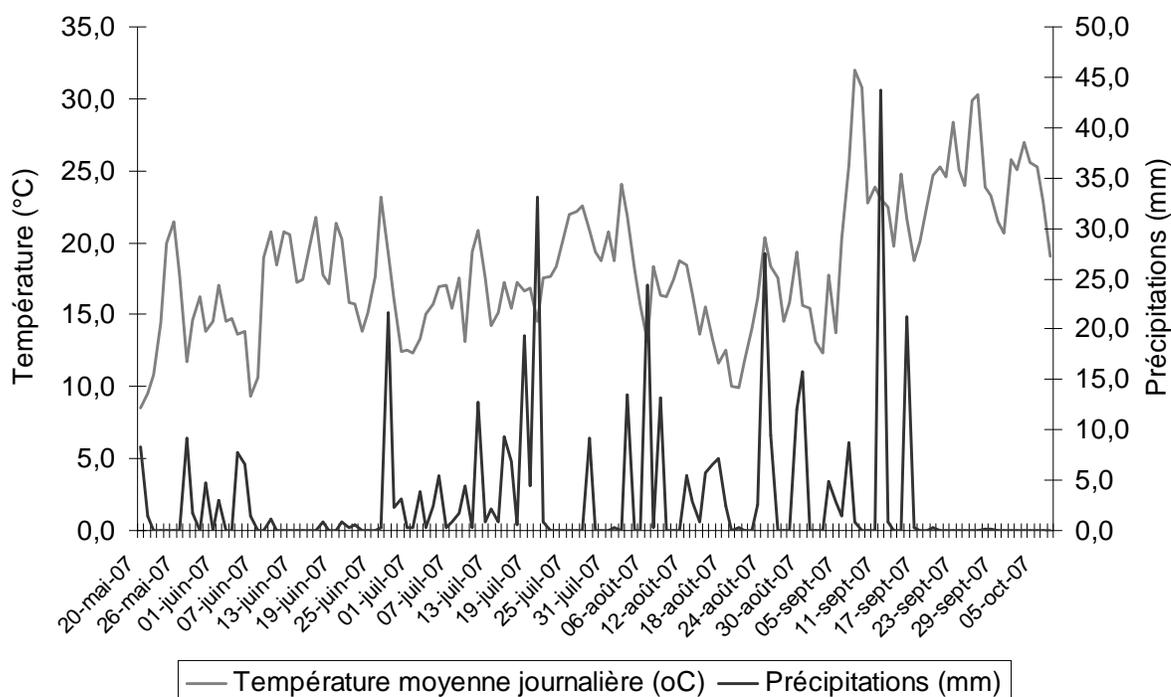


Figure 4.5 Température et précipitations observées sur le site d'entreposage des amas de fumier au cours de la saison 2007.

Durant la période printanière, peu de pluies ont été enregistrées alors qu'un épisode de fortes pluies a immédiatement précédé l'échantillonnage du 15 août. Les précipitations ont possiblement été encore plus importantes pour le prélèvement automnal. Toutefois, il n'est pas possible de le confirmer puisque la station a dû être retirée au cours du mois d'octobre. L'humidité des échantillons de fumiers a peu varié dans le cas du fumier avec copeaux de bois et s'est maintenue à des teneurs oscillant autour de 67%. Le fumier pailleux a connu des fluctuations plus importantes. Ainsi, la strate de surface (0-20 cm) est passée de 55% d'humidité au printemps à une valeur de plus de 70% au cours de l'été. Cette teneur en eau s'est maintenue pour l'échantillonnage automnal en plus de se propager au reste de l'amas. Le faible pourcentage d'humidité observé dans l'amas de fumier pailleux au printemps peut s'expliquer par ses capacités absorbantes. En effet, les copeaux de bois absorbent plus facilement l'humidité en plus de créer un fumier plus homogène et plus compact (MacLean et Hore, 1975).

#### **4.4.2. Carbone et azote total**

Contrairement aux résultats de Larney et al (2006), les deux types de fumiers n'étaient pas significativement différents pour leurs contenus en carbone et en azote. Tandis que la proportion de carbone total dans les deux fumiers n'a pas changé au cours de la saison, le pourcentage d'azote total a connu une augmentation pour le fumier avec copeaux de bois au cours de l'été. Cette augmentation a été suivie par une diminution à l'automne. Le fait que la concentration en carbone total n'ait pas changé au cours de la saison concorde avec la figure 2.2 tirée de Larney et al (2006). Ceux-ci avaient observé que, bien que les fumiers perdent une quantité importante de leur carbone au cours d'une période de compostage, cette perte influence peu la concentration en carbone total mesuré sur un échantillon. La différence en carbone total devrait plutôt être marquée entre les deux types de fumiers. Bien qu'une tendance ait pu être observée, cette différence n'était cependant pas significative dans notre cas. Or, le carbone n'est transformé sous forme de dioxyde qu'en présence de conditions aérobies. Il est possible que l'absence de retournement des piles ait diminué de

façon importante la différence qui aurait pu se produire à ce niveau entre les deux amas de fumier.

Larney et al (2006) précisent que le pourcentage d'azote ne varie habituellement pas dans les fumiers au cours du compostage. Ils ajoutent cependant que dans le cas où la perte de matière sèche est supérieure aux pertes azotées, le pourcentage d'azote total peut même augmenter. Il semble que cela ait été le cas du fumier sur copeaux de bois. Selon Egrinya Eneji et al (2003), la concentration en azote total augmente au cours du compostage anaérobie des fumiers. Dans notre cas, avec le tassement des fumiers et leur haute teneur en humidité, il est probable que des conditions anaérobiques soient survenues, principalement dans le cas du fumier avec copeaux de bois.

Les rapports C:N initiaux étaient de 15 pour le fumier pailleux et de 21 pour le fumier sur copeaux de bois. Selon la Sweeten (1998), le rapport C:N du fumier pailleux était possiblement un peu trop bas pour favoriser le compostage. Toutefois, comme l'objectif de ce travail était d'étudier l'évolution de fumiers en amas, il n'a pas été jugé nécessaire d'ajouter des compléments carbonés.

Les rapports C:N moyens évoluaient dans le même sens que les fluctuations de contenu en azote. Ainsi, en raison de l'augmentation de la proportion d'azote total dans le fumier au cours de l'été, il est possible d'observer sur la figure 4.6 que les rapports C:N calculés au cours de l'été étaient beaucoup plus bas qu'au printemps ou à l'automne pour le fumier sur copeaux de bois. Les rapports C:N pour le fumier pailleux sont demeurés constants.

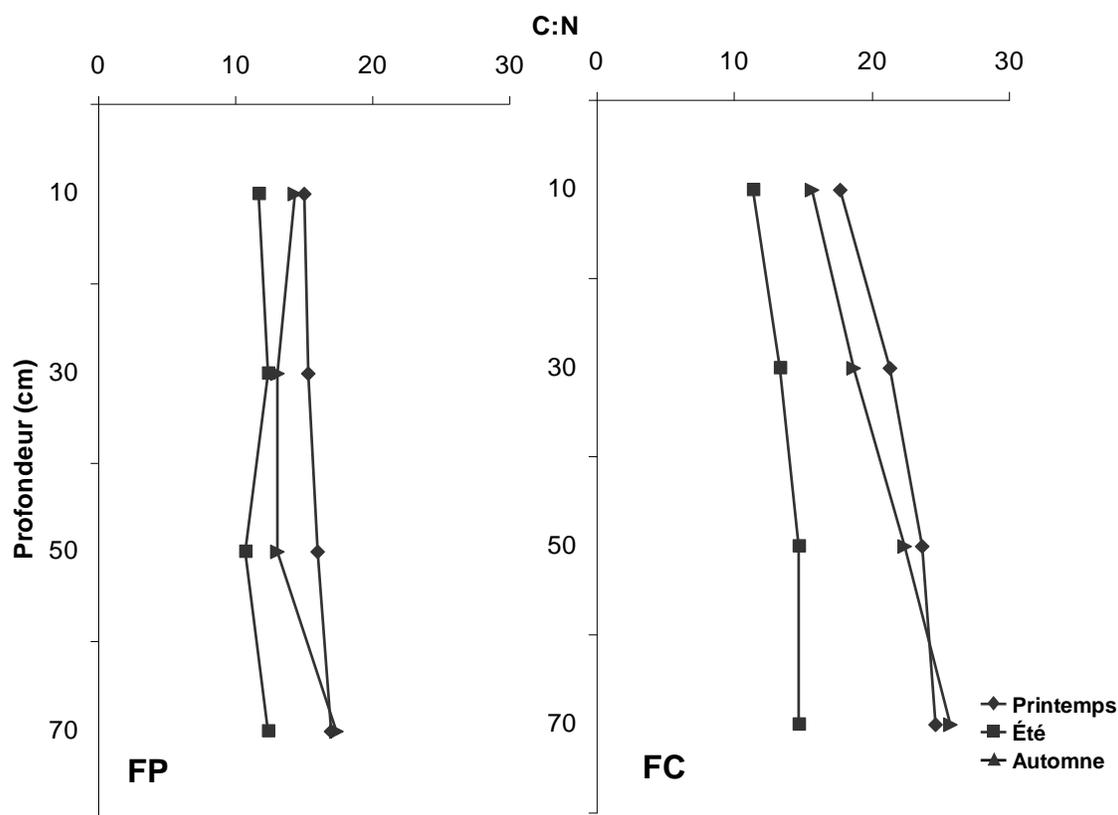


Figure 4.6 Évolution du rapport C:N total en fonction de la profondeur, au cours de la saison 2007. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois.

#### 4.4.3. Azote minéral

La concentration d'ammonium-N ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) de départ était équivalente chez les deux fumiers dans les 40 premiers cm de la surface, avec une valeur moyenne de  $1480 \text{ mg NH}_4^+\text{-N kg}^{-1}$ . Au cours de la période de compostage, aucun changement important n'a été observé aux profondeurs de 40 cm et plus. De toute évidence, la minéralisation s'est produite au ralenti au centre des amas. Toutefois, une augmentation majeure de l'ammonium a été observée dans la strate 20-40 cm. Il y a eu une diminution marquée de l'ammonium dans la strate de surface pour les deux types de fumiers à la récolte du mois d'août. Ceci indique une activité microbienne intense à ces profondeurs. Cependant, à la récolte du mois de novembre, la concentration en ammonium dans les 40 premiers cm était redescendue à des taux inférieurs à ceux de départ.

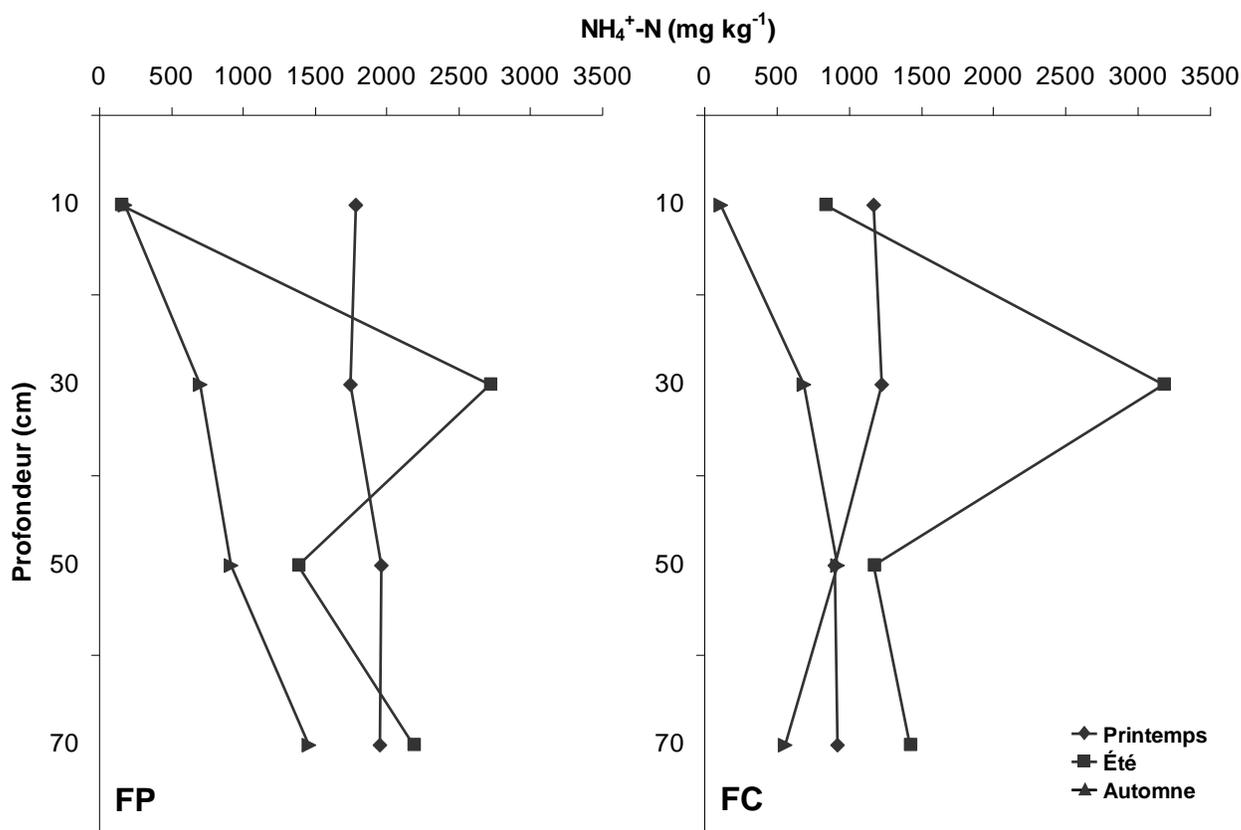


Figure 4.7 Évolution de la concentration en ammonium au cours de la saison 2007. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois.

Aucune différence significative entre les fumiers n'a été observée pour les nitrates (Fig. 4.8). Les fumiers ont commencé la saison avec une concentration moyenne en N-nitrates ( $\text{N-NO}_3^-$ ) de  $55 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$ . Toutefois, cette concentration a augmenté de façon majeure dans les 40 premiers cm des amas au cours de l'été. Ainsi, en plus de l'augmentation de la minéralisation, une nitrification importante a eu lieu. Lors de la récolte à l'automne, une diminution importante des concentrations a été notée dans les 20 premiers cm alors que la concentration a continué de croître de façon importante dans les 40 cm suivants.

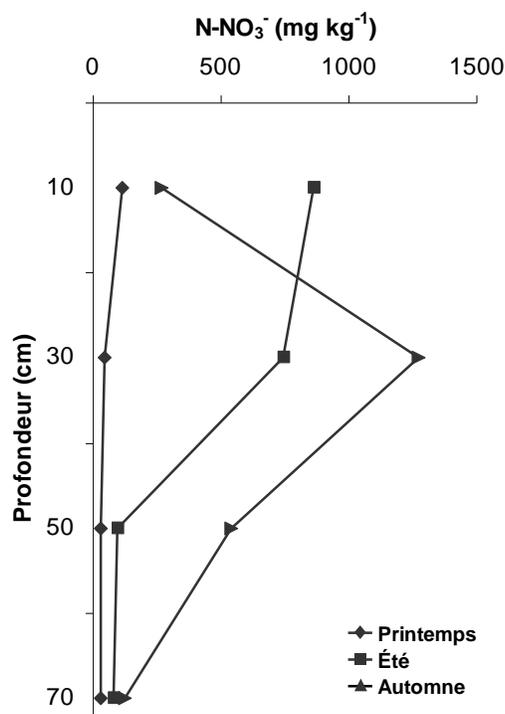


Figure 4.8 Évolution de la concentration en nitrates pour les deux types de fumiers confondus, au cours de la saison 2007.

Egrinya Eneji et al (2003) mentionnent que la nitrification est absente en condition anaérobie. Dans les 40 premiers cm, les conditions aérobies ont favorisé la minéralisation et la nitrification. Côté (2005) mentionne qu'une évaporation de l'ammonium peut survenir dans les fumiers en amas au champ lorsque la pression de vapeur à l'intérieur est à la hausse, soit sous conditions chaudes et sèches. Il y a eu des fluctuations importantes de climat dans les 20 premiers cm des amas au cours de l'été. Il est très probable qu'une volatilisation importante des ions ammonium en plus d'un lessivage des nitrates hors des amas ou vers l'intérieur soient aussi survenues.

Larney et al (2006) proposent l'emploi du ratio  $\text{NH}_4^+\text{-N} : \text{N-NO}_3^-$  afin de déterminer la maturité du compost, un rapport  $< 10$  indiquant un produit stable. Le rapport calculé sur les valeurs obtenues au cours de l'été indique une stabilisation importante des composés dans les 40 premiers cm (Fig. 4.9). La nitrification était plus importante dans le fumier pailleux. Il est probable que, en raison de sa structure moins homogène et compacte, le fumier pailleux ait connu des conditions aérobies plus favorables. L'augmentation du rapport dans

les strates centrales du fumier avec copeaux de bois indique des conditions anaérobiques (Egrinya Eneji et al, 2003).

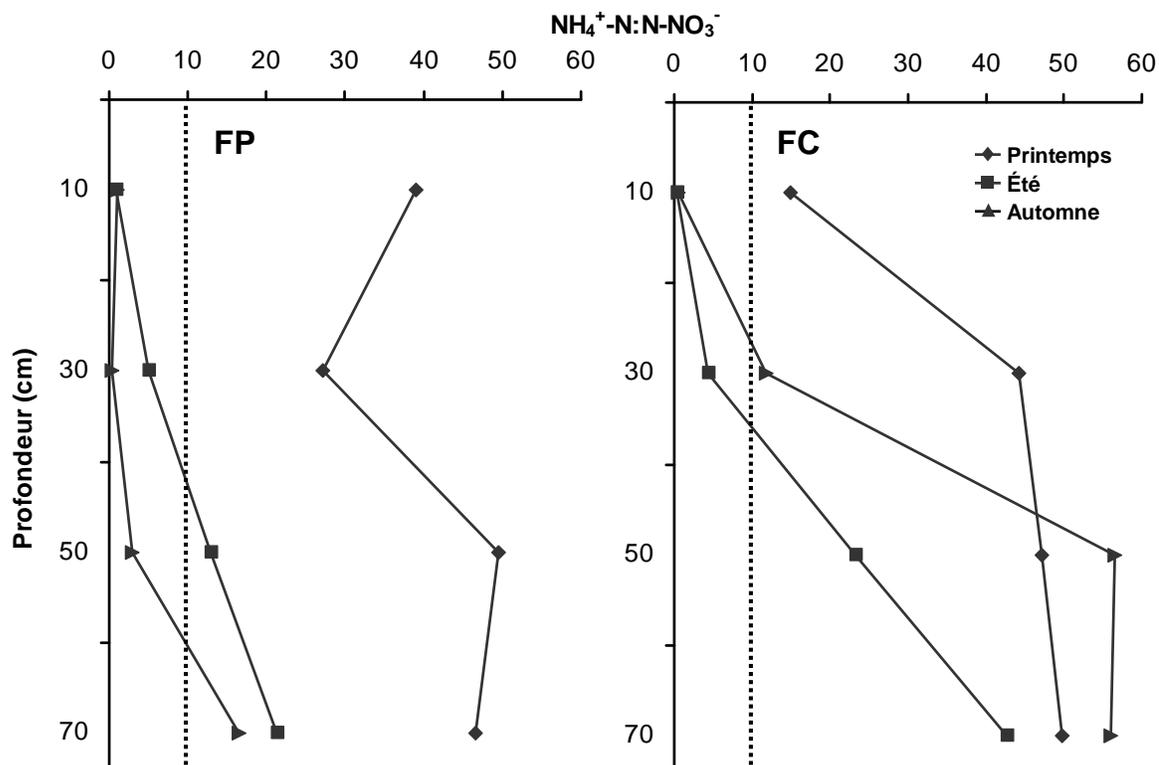


Figure 4.9 Évolution du ratio  $\text{NH}_4^+\text{-N} : \text{N-NO}_3^-$  au cours de la saison 2007. Un ratio inférieur à 10 indique un produit stable. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois.

#### 4.4.4. Stabilité biologique

L'indice ISB a évolué de façon très significative dans le temps (Fig. 4.10). Au départ, l'ISB de chaque fumier était équivalent aux quatre profondeurs. Le fumier pailleux présentait un ISB généralement plus élevé (0,241) que le fumier avec copeaux de bois (0,186). Au mois d'août, les différences entre les ISB du printemps et de l'été n'étaient pas significatives. Cependant, il y a eu une augmentation plus importante de l'ISB aux profondeurs de 0-20 cm et de 20-40 cm. De plus, à chaque profondeur, les deux fumiers ne présentaient pas de différences significatives d'ISB. À la récolte d'automne, le fumier pailleux présentait à nouveau un ISB uniforme à chaque profondeur alors que le fumier

avec copeaux de bois était significativement plus stable dans les 20 premiers cm que dans le reste de l'amas. Ainsi, le fumier pailleux a connu une aération plutôt uniforme alors que le fumier avec copeaux de bois présentait des conditions anaérobies au centre et des conditions aérobies dans les 40 premiers cm.

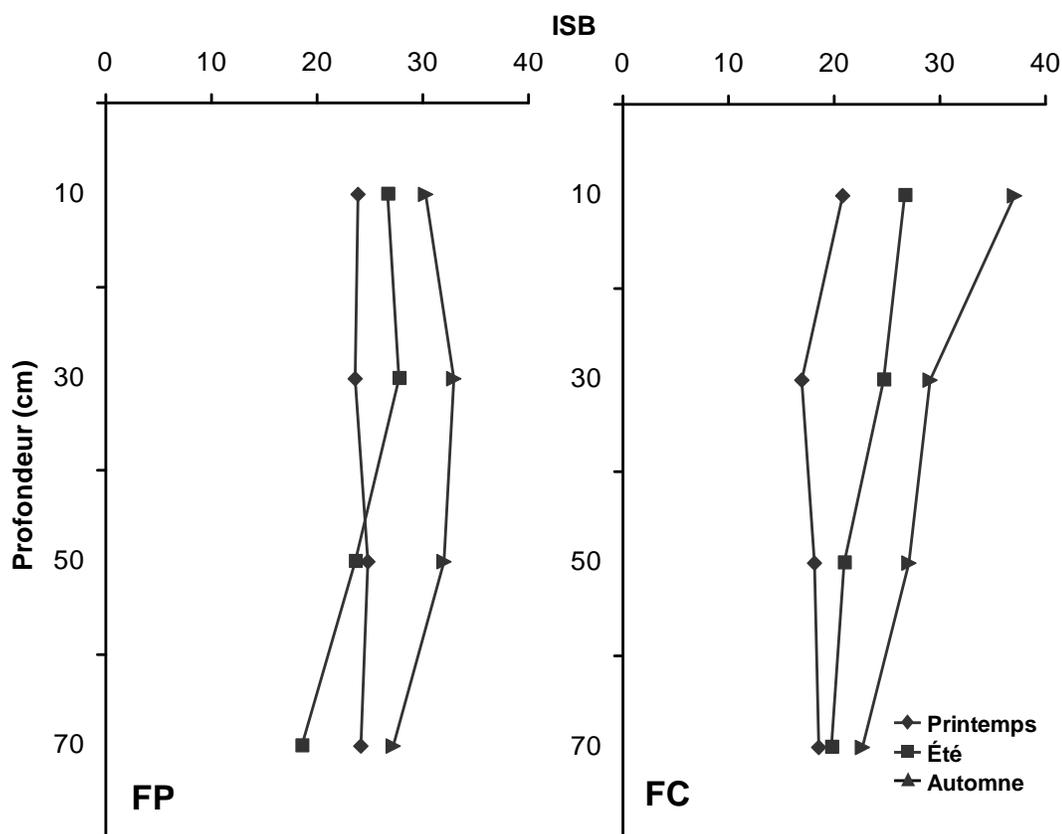


Figure 4.10 Évolution de l'ISB en fonction de la profondeur à chaque moment de récolte au cours de la saison 2007. FP = fumier pailleux, FC = fumier sur copeaux de bois.

Les changements de contenu en lignine ont été très marqués dans le temps (Fig. 4.11). Ainsi, le contenu en lignine était semblable dans chaque échantillon (profondeur et type de fumier) au départ. En août, lors de l'échantillonnage, les concentrations en lignine avaient significativement augmenté dans le fumier avec copeaux. Une tendance semblable se dessinait dans le fumier pailleux mais de façon moins prononcée. Finalement, l'échantillonnage d'automne révélait une proportion de lignine équivalente à chaque profondeur dans les amas alors que le fumier avec copeaux présentait une concentration

tout juste plus élevée que celle du fumier avec paille et ce, de façon significative uniquement pour les 20 premiers cm. Hillel et al (2005) mentionnent que l'hydrolyse enzymatique s'attaque aux protéines, aux lipides ainsi qu'aux carbohydrates simples et complexes, soit les composés inclus dans les fractions SOL, HEM et CELL. L'augmentation de la proportion de lignine au cours de la saison indique donc une minéralisation des composés facilement dégradables.

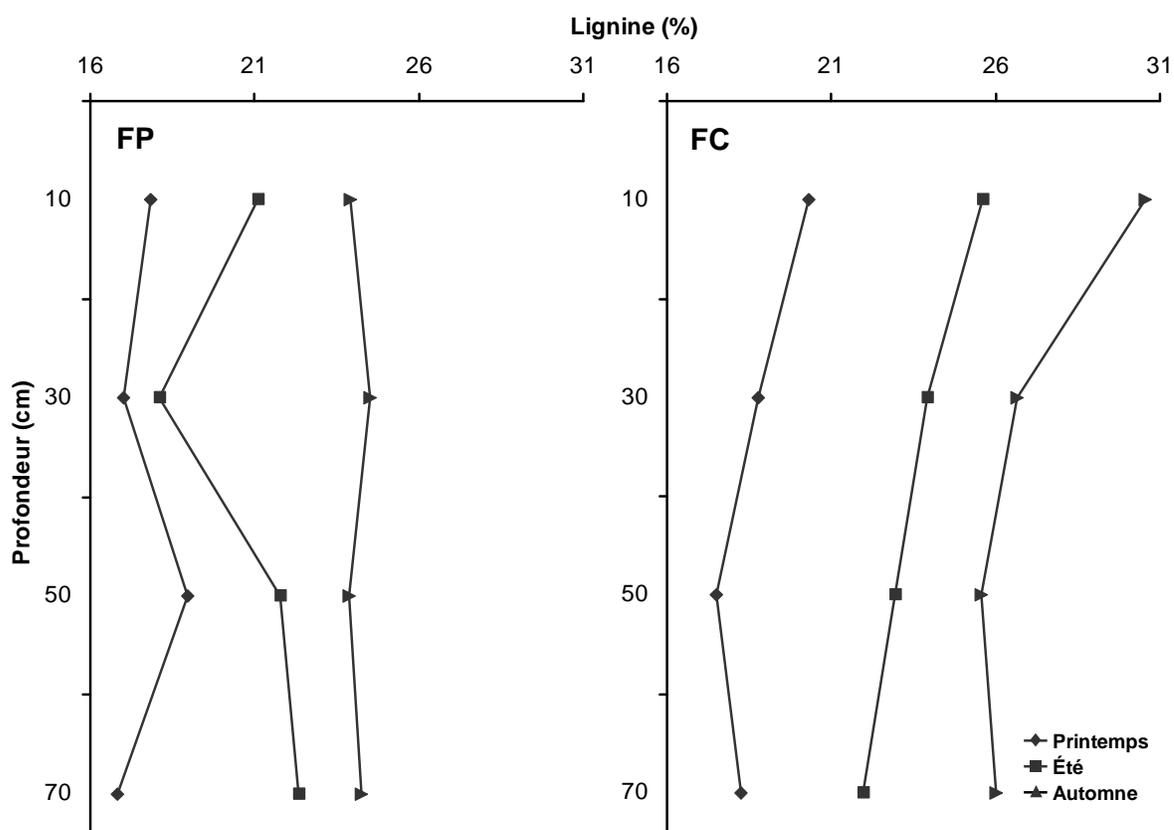


Figure 4.11 Évolution de la lignine en fonction de la profondeur à chaque moment de récolte, pour le fumier pailleux (FP) et le fumier avec copeaux de bois (FC), au cours de la saison 2007.

Inbar et al (1990) a aussi observé une augmentation du contenu en lignine au cours du compostage de la fraction solide d'un fumier de bovin. Cette augmentation était de l'ordre de 26% pour un compostage en laboratoire d'une durée de 147 jours. Lors de ce même compostage, la cellulose résiduelle était de 2% et la fraction CF avait diminué de 28%. Les

conditions de compostage dans notre essai au champ étaient moins optimales. C'est probablement pour cette raison que l'augmentation du pourcentage de lignine n'a pas dépassé 10%. Toutefois, la lignine a bien augmenté dans tous les cas et la fibre brute a diminué de près de 5%.

Le rapport LIC/Nt est étroitement corrélé à la proportion de N potentiellement minéralisable. Un rapport faible indique un potentiel élevé, un rapport plus élevé correspond à une minéralisation plus faible de l'azote. Le rapport du FP est resté pratiquement constant au cours de la saison alors qu'il a évolué à la hausse pour le FC (Fig. 4.12). L'azote du FP est donc resté sous une forme relativement utilisable alors que les formes d'azote facilement disponibles pour le FC ont été remplacées par des formes d'azote plus stables.

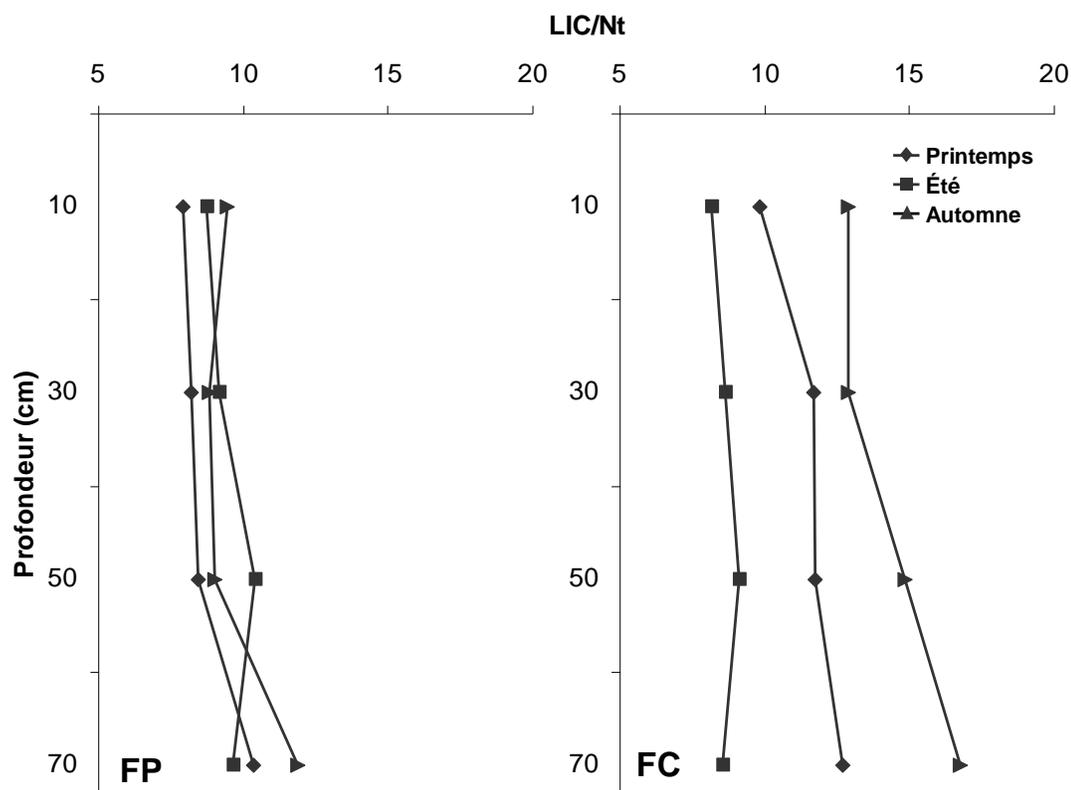


Figure 4.12 Évolution du rapport lignine sur azote total en fonction de la profondeur à chaque moment de récolte, pour le fumier pailleux (FP) et le fumier avec copeaux de bois (FC), au cours de la saison 2007.

## 4.5. Discussion

Lors de cette expérience, les pertes de carbone et d'azote n'ont pu être quantifiées. Toutefois, suite à l'étude de l'ISB et du contenu en lignine, il est évident que les deux fumiers ont subi une maturation de leurs composés carbonés. Cette maturation passe inévitablement par des pertes carbonées occasionnées par la respiration bactérienne. De plus, des pertes d'azote minéral sont survenues et ce, principalement au cours de la deuxième partie du compostage, conformément à Côté (2005).

Il y a bien présence d'une stratification dans les fumiers. Toutefois, il semble que la strate de surface 0-20 cm et la strate sous-jacente 20-40 cm n'évoluent pas de la même façon. En effet, les deux strates connaissent des conditions d'aération suffisantes pour favoriser la minéralisation, la nitrification et la maturation de leurs composés. Toutefois, la strate 0-20 cm est soumise aux intempéries, entraînant ainsi une volatilisation ou un lessivage des éléments nutritifs. La strate 20-40 cm est enrichie d'une partie des éléments perdus lors du lessivage de surface. De plus, contrairement aux observations de Bernard (1993), la matière sèche n'était pas plus élevée en surface qu'à l'intérieur de l'amas. Il est même survenu une période où l'humidité en surface était plus importante qu'au centre de l'amas.

Il y avait une différence entre les deux types de fumiers. Ainsi, l'aération apparaissait plus uniforme dans l'amas de fumier pailleux que dans l'amas de fumier sur copeaux de bois. Bien qu'il montrait un contenu en lignine et un rapport C:N moins élevé que le fumier sur copeaux de bois, le FP présentait un ISB plus élevé et uniforme. De plus, la saison 2007 semble avoir permis à ce fumier d'atteindre une maturité plus importante jusque dans le centre de l'amas. Le fumier sur copeaux de bois aurait nécessité quelques mois supplémentaires ou un retournement des piles afin d'atteindre une maturité équivalente.

Nos résultats sur la disponibilité de l'azote concordent avec ceux de Kemppainen (1987). En effet, ceux-ci avaient obtenu une disponibilité de l'azote soluble plus élevée dans le fumier pailleux que dans le fumier avec copeaux de bois.

## 5. Biological Stability of C and N in Organic Products and Crop Residues using FT-NIR Reflectance Spectroscopy

Marie-Ève Tremblay<sup>1</sup>, Cargèle Nduwamungu<sup>2</sup>, Léon-Étienne Parent<sup>1</sup>, and Martin Anders Bolinder<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Soils and Agrifood Engineering, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4; <sup>2</sup> Agriculture and Agri-Food Canada, Soils and Crops Research and Development Centre, 2560 Hochelaga Boulevard, Québec, Québec, Canada G1V 2J3; <sup>3</sup> Department of Soil Sciences, SLU, P.O. Box 7014, SE-750 07 Uppsala, Sweden

Corresponding author, Phone number: (418) 656 2131 extension 3037, Fax number: (418) 656-3723, E-mail: [Leon-Etienne.Parent@sga.ulaval.ca](mailto:Leon-Etienne.Parent@sga.ulaval.ca)

**Abbreviations:** **ADF**, acid detergent fibre; **ADL**, acid detergent lignin; **BSI**, biological stability index; **CEL**, cellulose; **CF**, crude fibre; **CMN<sub>net</sub>**, net cumulative mineralized nitrogen; **HEM**, hemicelluloses; **HOL**, holocellulose; **LIC**, lignin+cutin fraction; **LOI**, loss on ignition; **N<sub>e</sub>**, nitrogen initially mineralized or immobilized; **N<sub>org</sub>**, organic N; **NDF**, neutral detergent fibre; **PMN**, potentially mineralizable nitrogen; **SOL**, soluble fraction

## Résumé

Le degré de maturité de la matière organique en terme de compostage et de stade de développement à une influence importante sur l'apport de matière organique des composés organiques et des résidus de culture sur le sol. L'azote total, le rapport C/N, le contenu en lignine, le rapport lignine/N et l'indice de stabilité biologique (ISB) sont des indices fréquemment utilisés pour l'évaluation du C stable et du N potentiellement minéralisable (PMN) dans les composés organiques. Notre objectif était d'évaluer le potentiel de la spectroscopie par réflectance FT-NIR pour l'estimation de la composition biochimique, de l'ISB et du PMN dans les résidus de culture, les composts et les fumiers d'origines variées et de degrés de compostage diversifiés. Nous avons analysés 148 composés organiques pour les fibres au détergent neutre (NDF), les fibres au détergent acide (ADF), la lignine au détergent acide (ADL), les fibres brutes (CF) ainsi que le C et le N total. L'ISB était calculé grâce à la fraction soluble (SOL), l'hémicellulose (HEM), la CF et la fraction lignine+cutine (LIC). Un sous échantillon de 10 composés a été incubé dans un sol sableux pour déterminer le PMN en employant un modèle de premier ordre. Nous avons observé que le FT-NIR permettait de déterminer la fraction LIC, holocellulose et ISB. La détermination au FT-NIR du C total était acceptable alors que le N total ne pouvait être déterminé avec précision. Le PMN était très peu décrit par le ratio C/N ( $R^2 = 0.59$ ) mais fortement corrélé aux ratios ISB/N ( $R^2 = 0.84$ ) et LIC/N ( $R^2 = 0.87$ ). Les valeurs critiques séparant la minéralisation de l'immobilisation étaient  $\approx 14$  pour le C/N, 10 pour le LIC/N et 15 pour le ISB/N. Nous concluons qu'il est nécessaire de caractériser plus en profondeur les composés organiques pour les fractions SOL et LIC et d'améliorer l'équation de l'ISB.

## Abstract

The effect of organic products and crop residues on soil organic matter quantity and quality depends on their degree of maturity in terms of composting or development stage. Total N, the C/N ratio, lignin content, the lignin/N ratio, and the biological stability index (BSI) are common indexes of stable C and potentially mineralizable N (PMN) in organic products. Our objective was to evaluate the ability of FT-NIR reflectance spectroscopy to estimate the biochemical composition and BSI across plant residues, composts, and manures of various origins and degree of composting, and to determine PMN. We analyzed 148 organic products for neutral detergent fibres (NDF), acid detergent fibres (ADF), acid detergent lignin (ADL), crude fibres (CF), and for total C and N. The BSI was calculated using the soluble fraction (SOL), hemicellulose (HEM), CF and lignin+cutin (LIC). A subset of 10 products was incubated in a sandy soil to determine PMN using a first-order model. We found that FT-NIR reflectance spectroscopy successfully determined LIC, holocellulose, and BSI. The FT-NIR total C determination was moderately successful, and total N could not be determined accurately. The PMN was weakly related to the C/N ratio ( $R^2 = 0.59$ ) but closely related to the BSI/N ( $R^2 = 0.84$ ) and LIC/N ( $R^2 = 0.87$ ) ratios. Critical values separating net N mineralization from immobilization were  $\approx 14$  for C/N, 10 for LIC/N and 15 for BSI/N. We conclude that there is a need to better characterize organic compounds in the SOL and LIC fractions and to improve the BSI equation.

*Keywords:* Biological stability index, C/N ratio, Crop residues, Lignin/N ratio, N mineralization and immobilization, Organic amendments and fertilizers

## 5.1. Introduction

Organic amendments and fertilizers as well as crop residues are important sources of carbon and nitrogen for improving soil quality and plant nutrition. Since there is often a strong correlation between mineralization rate and the C/N ratio, total C and N are routinely used as N quality index across a wide range of compositions (Whitmore 1996; Helgason et al. 2005; Morvan et al. 2006). However, the C/N ratio alone was found to be a poor indicator of N mineralization of organic products high in lignin-like compounds (Trinsoutrot et al. 2000; Cabrera et al. 2005). Discrepancies depended mainly on diversity and variations in biochemical composition (Bending et al. 1998; Cabrera et al. 2005).

Singh and Singh (1986) found that cellulose ranked first per unit of its C oxidation in its capacity to immobilize applied N, followed by crude fibre, starch and glucose; lignin was ineffective. Contrasting N mineralization patterns occurred where N concentration varied among biochemical fractions (Morvan et al. 1997; Pansu et al. 2003). The N mineralization increased in presence of low molecular weight compounds such as sugar, starch, protein, uric acid N, and water soluble organic N (Valenzuela-Solano and Crohn 2006), and decreased with lignin and polyphenol content (Trinsoutrot et al. 2000). Net N mineralization of crop residues can be negatively related to water-soluble phenolic content at very early stages of decomposition, followed by cellulose and the C/N ratio at later stages, and positively correlated to water-soluble N at earlier stages and to total N at later stages (Bending et al. 1998).

The van Soest et al. (1963) neutral detergent fibre (NDF), acid detergent fibre (ADF), and acid detergent lignin (ADL) fractionation procedure is commonly used to sequentially extract the soluble (SOL), hemicellulose (HEM), cellulose (CEL), and LIC fractions across a large variety of organic products (Linières and Djalovitch 1993; Robin 1997). The HEM and CEL fractions may be merged into holocellulose (HOL) (Pansu et al. 2003). However, Robin (1997) mentioned that the SOL, HEM, CEL and LIC fractions do not necessarily correspond to well-defined compounds. The crude fibre (CF) content is an ill-defined

fraction made of residual carbohydrates, including cellulose, other complex polysaccharides, as well as lignin, obtained after removal of proteins, sugars and starch (Moore and Hatfield 1994).

For animal wastes, N mineralization was found to be weakly related to biochemical fractions except SOL (Morvan et al. 2006) and decreased with increasing contents in NDF (Morvan et al. 1997). However, the lignin fraction and the lignin/N ratio of organic materials were found to be negatively correlated to their biological stability (Parton et al. 1987; Rowell et al. 2001; Lupwayi et al. 2004). AFNOR (2005) defined the biological stability of organic materials as a measure of long-term resistance to decomposition that is reached when C mineralization rate is less or equivalent to 0.01 yr<sup>-1</sup> in the arable layer of agricultural soils, based on first order kinetics models. Linères and Djakovitch (1993) computed a biological stability index (BSI) using residual C of organic products after their incubation in soils as the dependent valuable and the four independent variables. SOL, HEM, CF and LIC. Gabrielle et al. (2004) showed that BSI could be used in N mineralization models instead of incubation data or the C/N ratio. However, the NDF-ADF-ADL laboratory procedure currently used to determine the SOL, HEM, CF, and LIC fractions involves relatively tedious wet chemistry methodologies (AFNOR 2005).

Near infrared spectroscopy covers a spectrum of wavelengths between 700 and 2500 nm and is sensitive to X-H bounds (Bokobza 2006). It is known to be a time-saving, low cost technique to determine the biochemical properties of organic products, soils, and sediments (Malley et al. 2004). It can thus be used to determine the stage of composting (Chen 2003; Albrecht et al. 2008) as well as biochemical (Qafuko et al. 2001; Terhoeven-Urselmans et al. 2005) and chemical (Ye et al. 2005; Spaccini and Piccolo 2008) composition of a large variety of organic products. Therefore, estimation of the BSI, and the LIC/N and BSI/N ratios of organic products could be obtained using near infrared spectroscopy or its relationship with biochemical constituents of composts, manures, crop residues, and organic wastes.

The objectives of this study were to assess the FT-NIR spectroscopic determination of biochemical constituents, BSI, and C and N contents across a large spectrum of organic products and during composting. We also evaluated FT-NIR-determined C/N, LIC/N, and BSI/N ratios as indexes of organic N mineralization in selected products.

## 5.2. Materials and methods

### 5.2.1. Organic Products

We collected 40 organic products from the market and animal farms as well as 20 plant samples collected in Quebec, Canada (Table 1). A collection of 88 manure samples was also obtained from a feedlot operation (16 samples) and two stockpiles in the field (72 samples). The two feedlot manure stockpiles containing straw or wood chips as bedding materials were sampled in triplicates at 3 dates (beginning of June, mid-August, and mid-November 2007) and at four depths (0-20, 20-40, 40-60, and 60-80 cm).

Tableau 5.1 Description and biochemical composition of 60 organic products as soluble (SOL), hemicellulose (HEM), cellulose (CEL), lignin + cutin (LIC) and crude fibre (CF) fractions in an increasing order of the biological stability index (BSI).

Fraction of organic matter content as loss on ignition

Description	C	N	C/N	SOL	HEM	CEL	LIC	CF	BSI
Hen manure	0.317	0.032	9.9	0.539	0.265	0.169	0.027	0.259	-0.15
Hen manure	0.294	0.035	8.4	0.675	0.178	0.100	0.048	0.229	-0.13
Pearl millet residue ( <i>Pennisetum glaucum</i> L.)	0.420	0.033	12.9	0.219	0.341	0.397	0.043	0.446	-0.09
Oat residue ( <i>Avena sativa</i> L.)	0.395	0.036	11.0	0.285	0.326	0.352	0.036	0.399	-0.09
Dried paper sludge	0.283	0.002	141.5	0.202	0.014	0.696	0.087	0.818	-0.07
Oat residue ( <i>Avena sativa</i> L.)	0.453	0.027	16.7	0.424	0.256	0.267	0.053	0.328	-0.03
Oat residue ( <i>Avena sativa</i> L.)	0.452	0.021	21.5	0.193	0.309	0.421	0.077	0.487	-0.03
Timothy hay ( <i>Phleum pratense</i> L.)	0.438	0.031	13.9	0.318	0.294	0.323	0.064	0.377	-0.01
Pearl millet residue ( <i>Pennisetum glaucum</i> L.)	0.506	0.022	22.9	0.270	0.350	0.334	0.047	0.352	0.00
Alfalfa silage ( <i>Medicago sativa</i> L.)	0.445	0.042	10.7	0.341	0.184	0.372	0.104	0.485	0.00
Dried and granulated cattle litter	0.323	0.018	17.6	0.442	0.105	0.306	0.147	0.493	0.01
Barley residue ( <i>Hordeum vulgare</i> L.)	0.537	0.011	48.4	0.248	0.316	0.368	0.068	0.402	0.03
Granulated chicken manure	0.328	0.050	6.5	0.505	0.292	0.145	0.058	0.187	0.04
Raw pig manure with litter	0.435	0.039	11.1	0.319	0.329	0.274	0.079	0.320	0.05
Barley residue ( <i>Hordeum vulgare</i> L.)	0.452	0.020	22.6	0.191	0.310	0.409	0.090	0.460	0.05
Cattle manure and litter	0.451	0.018	25.2	0.208	0.192	0.440	0.160	0.594	0.06
Wheat residue ( <i>Triticum aestivum</i> L.)	0.420	0.018	23.5	0.127	0.319	0.458	0.096	0.506	0.06
Municipal sewage sludge compost	0.342	0.022	15.3	0.398	0.095	0.344	0.163	0.526	0.06

Tableau 5.1 (suite)

Description	C	N	C/N	SOL	HEM	CEL	LIC	CF	BSI
Chicken manure and litter	0.408	0.017	23.9	0.230	0.193	0.393	0.183	0.578	0.06
White mustard residue ( <i>Sinapis alba</i> L.)	0.357	0.051	7.0	0.373	0.155	0.369	0.103	0.455	0.07
Italian ryegrass residue ( <i>Lolium multiflorum</i> Lam.)	0.387	0.011	35.8	0.256	0.285	0.350	0.109	0.418	0.09
SI-house sludge compost (age: 5 months)	0.315	0.010	31.2	0.283	0.089	0.257	0.372	0.697	0.10
Soybean residue ( <i>Glycine max</i> L.)	0.533	0.019	27.9	0.446	0.169	0.276	0.109	0.359	0.11
Linen residue ( <i>Linum usitatissimum</i> L.)	0.545	0.011	48.2	0.184	0.160	0.493	0.163	0.626	0.11
Indian mustard residue ( <i>Brassica juncea</i> L.)	0.412	0.046	8.9	0.401	0.130	0.378	0.092	0.429	0.12
Granulated chicken litter and swine sludge	0.355	0.023	15.4	0.400	0.115	0.318	0.167	0.472	0.13
Potato haulms ( <i>Solanum tuberosum</i> L.)	0.299	0.020	14.8	0.257	0.147	0.447	0.149	0.558	0.13
Raw dairy manure	0.452	0.018	25.4	0.227	0.258	0.341	0.173	0.468	0.15
White mustard residue ( <i>Sinapis alba</i> L.)	0.403	0.039	10.4	0.346	0.147	0.383	0.123	0.459	0.15
Potato haulms ( <i>Solanum tuberosum</i> L.)	0.257	0.023	11.3	0.147	0.203	0.455	0.196	0.606	0.16
Canola residue ( <i>Brassica rapa</i> L.)	0.516	0.012	44.5	0.325	0.140	0.408	0.127	0.484	0.16
Swine manure and litter	0.420	0.022	18.8	0.186	0.144	0.420	0.249	0.633	0.20
Old clover hay ( <i>Trifolium pratense</i> L.)	0.524	0.033	16.0	0.436	0.157	0.256	0.152	0.349	0.22
Undefined manure compost (age: 12 months)	0.398	0.017	23.4	0.213	0.091	0.392	0.304	0.646	0.29
SI-house sludge compost (age: 10 months)	0.269	0.010	28.0	0.378	0.046	0.210	0.366	0.568	0.29
Paper mill sludge compost (age: 6 months)	0.312	0.010	31.2	0.293	0.104	0.248	0.355	0.573	0.30
Paper mill sludge compost (age: 12 months)	0.311	0.010	31.7	0.266	0.073	0.273	0.388	0.638	0.32
Compost made of paper sludge	0.320	0.014	22.7	0.346	0.061	0.239	0.354	0.522	0.41
Compost made of a mix of CSA	0.409	0.020	20.6	0.189	0.107	0.292	0.412	0.626	0.44
Swine sludge	0.265	0.043	6.1	0.575	0.219	0.046	0.160	0.060	0.44
County organic residue compost	0.080	0.006	12.7	0.628	0.057	0.142	0.173	0.190	0.44
Compost made of paper sludge	0.268	0.010	26.5	0.365	0.044	0.233	0.357	0.510	0.44
Manure compost (age: 6 months)	0.378	0.014	26.3	0.170	0.058	0.436	0.336	0.662	0.45
Plant residue compost (age: 6 months)	0.280	0.018	15.9	0.357	0.038	0.192	0.413	0.463	0.63
Slightly composted chicken manure	0.397	0.042	9.5	0.409	0.042	0.184	0.365	0.381	0.65
Plant residue compost (age: 12 months)	0.251	0.014	18.1	0.455	0.016	0.148	0.382	0.364	0.67
Compost made of leaf, bark, and turf cuttings	0.291	0.017	17.0	0.554	0.000	0.133	0.319	0.266	0.68
Compost made of sheep manure	0.380	0.017	22.8	0.235	0.027	0.327	0.411	0.519	0.77
Compost made of cattle manure	0.439	0.029	15.2	0.412	0.030	0.151	0.407	0.343	0.79
Compost made of a mix of shrimp and peat	0.385	0.017	23.2	0.247	0.037	0.306	0.409	0.483	0.80
Compost made of chicken manure	0.413	0.027	15.4	0.312	0.013	0.304	0.371	0.428	0.82
Humic peat (St-Lambert, Quebec)	0.558	0.017	32.4	0.514	0.000	0.169	0.366	0.254	0.82
Unspecified compost named Bio-correcteur	0.426	0.019	22.7	0.273	0.000	0.292	0.444	0.480	0.87
Unspecified compost named Bio-plus	0.437	0.019	23.6	0.327	0.000	0.232	0.473	0.437	0.88
Compost made of a mix of SMPM	0.462	0.021	22.2	0.351	0.000	0.219	0.470	0.391	0.94
Compost made of a mix of MPCA	0.447	0.021	21.0	0.339	0.014	0.185	0.462	0.346	1.02
Compost made of forest residues	0.393	0.017	22.6	0.333	0.000	0.230	0.439	0.341	1.06
Compost made of cow manure	0.448	0.021	20.9	0.311	0.000	0.185	0.518	0.374	1.09
Compost made of sheep manure	0.437	0.026	16.6	0.369	0.009	0.135	0.487	0.261	1.18
Fibric <i>Sphagnum</i> peat (St-Henri de Lévis)	0.537	0.013	41.6	0.279	0.000	0.330	0.467	0.322	1.23
Minimum	0.080	0.002	6.1	0.127	0.000	0.046	0.027	0.060	-0.15
Maximum	0.558	0.051	141.5	0.675	0.350	0.696	0.518	0.818	1.23

### 5.2.2. Sample Preparation and Analyses

Samples were dried at 40°C (Thuriès et al. 2007) for 24 to 72 h and ground to < 1 mm for biochemical fractionation (AFNOR 2005) and FT-NIR analysis. This drying temperature was selected because higher temperatures (60, 90 and 105°C) were found to significantly alter the biochemical composition compared to air drying as shown by NIR analysis (data not shown). Replicated samples were analyzed for total C and N using the CNS 2000 Leco analyzer. Loss on ignition (LOI) was quantified after ashing at 550°C for 16 h in a muffle furnace. The ash fraction was computed by difference between 1 and LOI. The NDF, ADF and ADL fractions (Van Soest 1963) were extracted in duplicate using an Ankom200/220 fibre analyzer. Data were reported on a LOI basis according to the XP U44-162 standard (AFNOR 2005). Three separate sub-samples were used: one for NDF determination only, one for ADF following NDF extraction and one for ADL. Before drying, NDF, ADF and CF residues were rinsed three times with distilled water, and ADL residues approximately 10 times depending on requirements for pH adjustment. The CF fraction was extracted from separate sub-samples using the Weende procedure as NF V03-040 standard (AFNOR 1993). The BSI was computed using an equation of the form (Linières and Djakovitch 1993):

$$BSI = a + bSOL + cHEM + dCF + eLIC \quad (1)$$

Gabrielle et al. (2004) reported that  $a = 2.112$ ,  $b = -2.009$ ,  $c = -2.378$ ,  $d = -2.216$ , and  $e = 0.840$  for biochemical components extracted from six products (corn stover, wheat straw, pine bark, pine sawdust, acid peat, and urban compost) using a Fibretech apparatus. These coefficients are used in the standard XP U44-162 (AFNOR 2005) but could be modified depending on dataset and extraction methods.

### 5.2.3. FT-NIR Calibration Study

The calibration study was conducted using samples of the 148 organic products. Samples were scanned on a Nicolet Antaris FT-NIR analyzer (Thermo Electron Corp., Ann Arbor, Michigan). We averaged 30 scans on each of two 50-mL sub-samples from 1000 to 2500 nm at a resolution of 4 nm. The relationship between FT-NIR outputs and biochemical and chemical analyses were obtained using the partial least square (PLS). A cross-validation study was conducted by randomly separating the dataset made of  $N$  data into  $N_a$  data to build the model and  $N_b$  data to validate it, where  $N = N_a + N_b$  and  $N_b \approx N/3$ .

### 5.2.4. Incubation Study

A Morin sand (mixed, acid, mesic Typic Haplorthod) was sampled (0-20 cm) in the Portneuf county, Quebec, Canada (46°43'57''N, 74°04'04''W). The pH (0.01 M CaCl<sub>2</sub>) in a 1:2 soil:solution ratio was 5.2. Soil test (Mehlich 1984) indicated 129 mg P kg<sup>-1</sup>, 84 mg K kg<sup>-1</sup>, 230 mg Ca kg<sup>-1</sup>, and 34 mg Mg kg<sup>-1</sup>. Inorganic N extracted using 0.01 M CaCl<sub>2</sub> (Dou et al. 2000) showed 29 mg NO<sub>3</sub>-N kg<sup>-1</sup> and 3 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N kg<sup>-1</sup>. Extracts were refrigerated at 4 °C until analysis which were conducted within 24 h, or acidified to pH 3 with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 M) for longer storage periods, and thereafter quantified for inorganic N (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) with an automated colorimeter (Lachat instruments, Loveland, CO). Total N and C were determined by dry combustion using the CNS 2000 Leco analyzer.

Among the 60 products in Table 1, we selected 10 products for the incubation study: six composts, two manures and two sludges (Table 2). The organic amendments and fertilizers were added to 1 kg of soil to provide 45 mg N<sub>org</sub> kg<sup>-1</sup> soil. Added N<sub>org</sub> and N<sub>min</sub> represented 104 to 199 kg N ha<sup>-1</sup> depending on product. Samples were incubated at 21°C (Kruse et al. 2004) at 75 % of field water holding capacity (Thuriès et al. 2001) for 26 wk in 1 L polyethylene containers. The containers were not tightly sealed to allow air circulation. Water content was adjusted weekly by weighing. Experimental units were

arranged in a completely randomized plan design with three replications. We collected 25 g sub-samples at 0, 0.42 (i.e., 72 h), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 and 26 wk for Nmin analysis. Total N was determined at the beginning and at the end of the incubation period to check for N loss.

Tableau 5.2 Composition of organic products used in the N mineralization experiment.

Description	C/N	C	N	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	Organic N
						g kg <sup>-1</sup>
Plant residue compost (age: 12 months)	18.0	250.6	13.94	0.08	2.99	10.87
Compost made of a mix of shrimp and peat	23.2	385.3	16.60	0.73	1.32	14.55
Compost made of chicken manure	15.4	413.2	26.80	0.57	9.05	17.17
Compost made of cow manure	21.0	448.1	21.35	0.13	10.12	11.09
Compost made of sheep manure	22.7	379.7	16.73	0.43	0.13	16.16
County organic residue compost	12.8	80.0	6.27	0.09	2.23	3.95
Granulated chicken litter and swine sludge	19.3	354.6	18.35	4.76	0.19	13.41
Granulated chicken manure	6.5	328.2	50.36	1.56	9.71	39.08
Hen manure	9.9	316.5	32.00	12.69	0.15	19.16
Swine sludge	6.1	264.7	43.35	1.35	2.11	39.89

Potentially mineralizable N was computed as follows:

$$CMN_{net} = \frac{N_e + (N_o - N_e)e^{-kt}}{N_{org}} \quad (2)$$

Where CMN<sub>net</sub> is net cumulative mineralized N, N<sub>e</sub> is N mineralized or immobilized during the first two weeks of ‘flash’ mineralization or intensive immobilization (g N kg<sup>-1</sup>) (Wang et al. 2003), N<sub>o</sub> is potentially mineralizable N (g N kg<sup>-1</sup>), k (wk<sup>-1</sup>) is a proportionality constant from first order kinetics (France and Thornley 1984), and t is the time (wk) starting at wk 3; thus excluding the first 2 weeks from the model. An exponential model assumes that N mineralization must proceed at maximum rate in a given fraction of organic matter, as far as mineralizable N is not limiting, and must stop when mineralizable

N is depleted (France and Thornley 1984). The  $N_o$  was assumed to be close to the observed total cumulative mineralized N and smaller than 1.0 (Dendooven et al. 1995).

### 5.2.5. Statistical Analysis

The effect of litter type and sampling depth on the BSI at three different sampling times in feedlot manure stockpiles was measured using the repeated measures procedure of SPSS vs. 13.1. The number of error degrees of freedom (DF) was reduced using the Box correction by dividing error DF by 3, the number of DF of the depth factor that was not randomized. Means were compared using the least significant difference (LSD) procedure.

The FT-NIR spectra were mathematically treated using first and second derivative for each property of the organic products prior to calibration. The validation test was assessed using three criteria: the coefficient of determination ( $r^2$ ), the ratio of prediction to standard deviation (RPD) and the ratio error range (RER). The RPD is defined as follows:

$$RPD = SD / SEP \quad (3)$$

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - x_i)^2}{N - 1}} \quad (4)$$

Where SD is standard deviation across the validation set, SEP is the standard error of prediction,  $y_i$  is the predicted value, and  $x_i$  is the observed value in the validation dataset.

The RER is the ratio in the range of values to SEP as follows:

$$RER = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{SEP} \quad (5)$$

In FT-NIR calibration and validation studies, an excellent calibration is obtained when  $r^2 > 0.95$ ,  $RPD > 4$ , and  $RER > 20$ ; successful calibrations are those with  $r^2 = 0.90-0.95$ ,  $RPD = 3-4$ , and  $RER = 15-20$ ; moderately successful calibrations are those with  $r^2 = 0.8-0.9$ ,  $RPD = 2.25-3$ , and  $RER = 10-15$ ; moderately useful calibrations are those with  $r^2 = 0.7-0.8$ ,  $RPD = 1.75-2.25$ , and  $RER = 8-10$  (Malley et al. 2004).

The non-linear regression (NLIN) procedure of SAS version 8.0 for Windows (SAS Institute Inc., Cary NC) was used to estimate the parameters in the organic N mineralization model using the Marquardt iterative method, and considering that the Pearson correlation must be less than 0.90 between parameters in robust non-linear regression (Robinson 1985). The smallest root mean square error (RMSE) was estimated as follows (Agbenin et al. 1999):

$$RMSE = \left( \frac{RSS}{n - p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Where RSS is residual sum of squares, n the number of observations and p the number of estimated parameters.

## 5.3. Results

### 5.3.1. Characteristics of Organic Products

Total C was closely related to LOI with a slope of 0.53 ( $r^2 = 0.94$ ; data not shown), similar to the relationships calculated from Robin (1997). Biochemical characteristics of the 60 organic products are presented in Table 1. The range found here was 0.127 to 0.675 for SOL, 0.000 to 0.350 for HEM, 0.046 to 0.696 for CEL, 0.027 to 0.518 for LIC, and 0.060 to 0.818 for CF (Table 1). Biochemical properties in the literature ranged from 0.004 to 0.609 for SOL, 0.000 to 0.550 for HEM, 0.001 to 0.539 for CEL, 0.004 to 0.575 for LIC,

and 0.269 to 0.698 for CF (Linières and Djakovitch 1993; Robin 1997; Pansu et al. 2003). Coefficients of variation (CV = standard deviation divided by mean) were 4.8% for SOL, 8.7% for CEL, 3.4% for LIC, and 6.1% for CF in compost and manure samples. However, the CV reached a high of 26.7% for HEM due to lowest overall mean. For crop residues, CV's were 3.4% for SOL, 7.9% for HEM, 3.7% for CEL, 2.0% for LIC, and 2.0% for CF. HOL had CV's of 6.6% for manure and compost samples and only 1.9% for crop residues.

An over-estimation of SOL can lead to negative values of BSI. Large amounts of dissolved organic carbon contributing to SOL may occur in poultry manures (Martin-Olmedo and Rees 1999) and dried living plant tissues (Fox et al. 1990), encompassing the range of biochemical properties in the six products used to derive the BSI equation (Linières and Djakovitch 1993). The BSI values exceeding 1 were obtained with organic products showing higher LIC values than those used to generate the BSI equation. Hence, parameters in Eq. 1 were modified proportionally below and above  $BSI = 0.50$ . We obtained  $a = 1.372$ ,  $b = -1.218$ ,  $c = -1.442$ ,  $d = -1.344$ , and  $e = 0.509$ . Results were closer to published BSI values. For example, rescaled BSI was 0.95 for fibric Sphagnum peat, close to 0.94 determined for Baltic blonde Sphagnum peat (Linières and Djakovitch 1993). Rescaled BSI was linearly related ( $r^2 = 1.00$ ) to original BSI as follows ( $r^2 = 1.00$ ):  $BSI_{rescaled} = 0.0913 + 0.606BSI_{original}$ . These results indicate that the BSI equation originally derived from six organic products should be re-evaluated to include a larger spectrum of organic products and to possibly correct for differences among analytical methods (Fibretech vs Ankom200/220).

### **5.3.2. Organic Matter Transformations in Feedlot Manure Stockpiles**

At the end of the season there was a 0-20 cm composted layer in the straw-bedded manure, but little alteration across the wood chip-bedded manure stockpile. As indicated by BSI, the degree of composting increased with time and decreased with depth in stockpiles (Fig. 1).

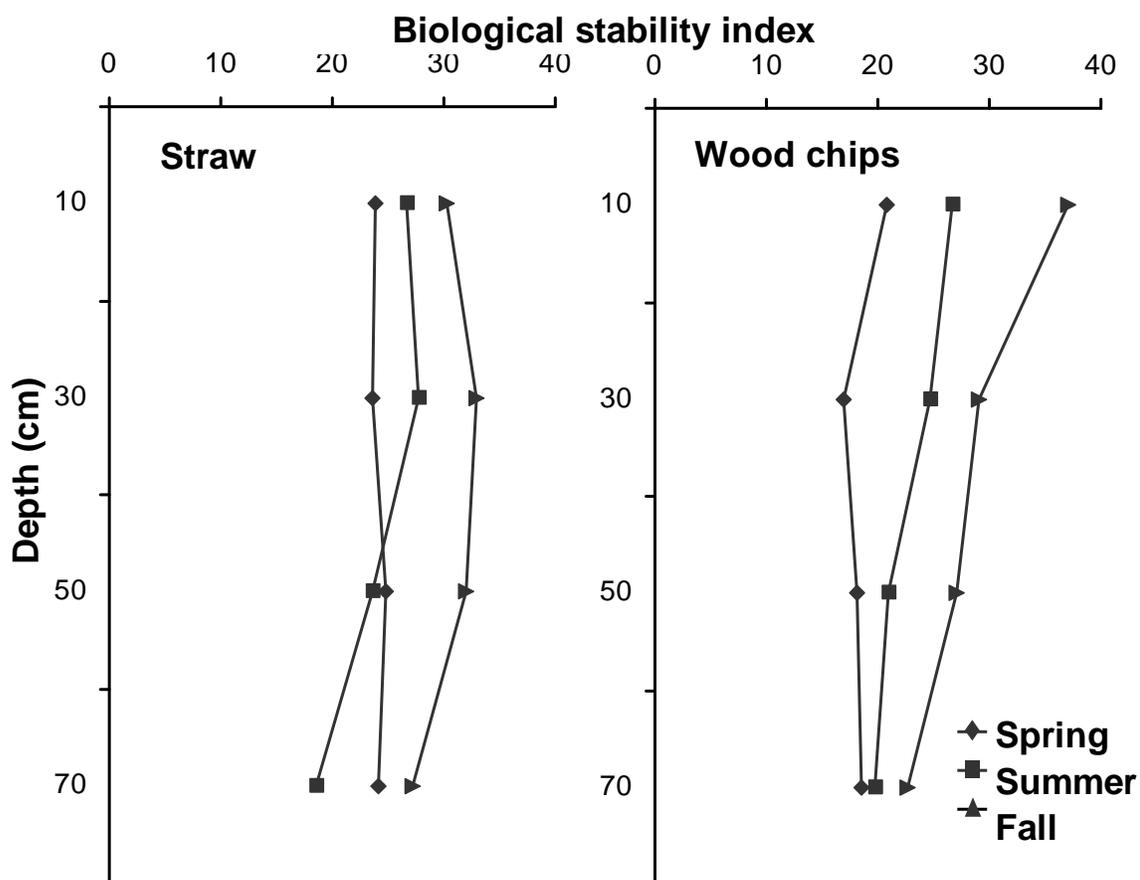


Figure 5.1 Effect of litter type, sampling depth, and period of sampling on the biological stability of beef feedlot manure in stockpiles.

The effects of sampling period and depth on BSI were significant ( $P < 0.05$ ) but the interaction was not. The BSI significantly increased from 20.2 in June 1st 2007, to 23.8 in August 15th 2007, and to 34.1 in November 14th 2007 ( $P < 0.01$ ). The BSI of strawed manure averaged 28.3 compared to 23.8 for the wood chip littered manure ( $LSD_{0.05} = 2.5$ ). There was significant composting effect of feedlot manure down to a depth of 60 cm in the stockpiles. The BSI decreased from 30.4 in the 0-20 cm layer to 27.5 (20-40 cm), 25.2 (40-60 cm) and 20.9 (60-80 cm) ( $LSD_{0.05} = 3.6$ ).

### 5.3.3. FT-NIR Predictions of BSI and LIC

Using the  $r^2$ , RPD, and RER criteria, the first derivative produced the most consistent results (Table 3), in agreement with findings by Reeves and Van Kessel (1999).

Tableau 5.3 Performance of FT-NIR calibrations for total C and N and biochemical fractions and the biological stability index using the partial least method and assessment from guidelines proposed by Malley et al. (2004).

<b>Derivative</b>	$r^2$	<i>SEP</i>	<i>RPD</i>	<i>RER</i>	<i>Assessment</i> †
<b>Total C</b>					
First	0.87	2.64	2.29	11.84	MS
Second	0.83	4.16	1.45	7.51	-
<b>Total N</b>					
First	0.58	0.47	1.05	4.38	-
Second	0.92	0.64	0.76	3.13	-
<b>Soluble fraction</b>					
First	0.87	4.08	1.71	7.20	MU
Second	0.36	6.64	1.05	4.43	-
<b>Hemicellulose</b>					
First	0.99	2.87	2.52	9.41	MS
Second	0.94	4.86	1.49	5.56	-
<b>Cellulose</b>					
First	0.93	2.65	2.61	11.29	MS
Second	0.50	4.91	1.41	6.09	-
<b>Holocellulose</b>					
First	0.97	3.31	3.80	14.60	S
Second	0.96	6.77	1.86	7.14	MU
<b>Lignin plus cutin</b>					
First	0.99	2.42	3.43	15.93	S
Second	0.62	5.61	1.48	6.87	-
<b>Crude fibre</b>					
First	0.93	3.42	1.86	7.63	MU
Second	0.78	6.95	0.92	3.75	-
<b>Biological stability index</b>					
First	0.98	3.94	3.21	17.40	S
Second	1.00	7.55	1.68	9.08	MU

† S = successful; MS = moderately successful; MU = moderately useful.

The predictions were most successful for the LIC, BSI, and HOL contents. Successful FT-NIR lignin determination was also obtained across a large variety of organic products (Sanderson et al. 1996; Terhoeven-Urselmans et al. 2006; Thuriès et al. 2007). Stenberg et

al. (2004) obtained successful calibrations for CEL, HOL and NDF, and moderately successful calibration for LIC for agricultural plant residues. Lignin C ranged between 0.0003 and 0.1038 in their study compared to a larger range of 0.015 to 0.292 in our dataset, assuming that C content was 0.58 in the LIC fraction (De Neve and Hofman 1998).

Total C (range: 0.080-0.558) was moderately successfully determined by FT-NIR while total N (range: 0.0020-0.0508) of organic products was not (Table 2). The  $r^2$  of 0.92 for total N was comparable to that obtained by Stenberg et al. (2004) for a similar range of total N (0.0022-0.0603). Suehara et al. (2001) and Albrecht et al. (2008) obtained  $r^2$  values of 0.95-0.99 for total N and C fractions during the composting processes of a pre-determined combination of products. FT-NIR spectroscopy also appeared successful for total N in plant residues (Thuriès et al. 2007), poultry manure (Reeves III 2001), cattle, pig, and turkey manures (Kemsley et al. 2001), swine and beef feedlot manures and poultry broiler litter (Millmier et al. 2000; Ye et al. 2005), cattle manure (Malley et al. 2005). Since the FT-NIR N prediction was less reliable in our study, the BSI/N and LIC/N ratios was computed using BSI and LIC as determined by FT-NIR spectroscopy and total N as determined using Leco-CNS.

#### **5.3.4. Net N Mineralization from Organic Products**

The LIC/N ratio varied between 1 and 28 in the ten organic products, within range of 0.04 to 45 in the literature (Robin 1997; Pansu et al. 2003). The potentially mineralizable N (PMN) fraction of total N varied between 0.184 and 0.749 (Table 4). For poultry manures, PMN's were 0.285, 0.512, 0.598, and 0.749. In comparison, the PMN range was from 0.166 to 0.691 for 60 broiler litter samples (Qafoku et al. 2001) and from 0.800 to 0.830 for poultry manure (Hanselman et al. 2004).

Tableau 5.4 Estimated organic N mineralization of 10 organic amendments and fertilizers added to a sandy soil in the incubation study.

Organic amendment or fertilizer	$\frac{N_e}{N_{org}}$	$\frac{No}{N_{org}}$	$k$	$RMSE$
	$wk^{-1}$			
Plant residue compost (age: 12 months)	-0.013	0.249	0.07	35.50
Compost made of a mix of shrimp and peat	-0.029	0.184	0.07	37.45
Compost made of chicken manure	-0.005	0.285	0.07	28.71
Compost made of cow manure	0.019	0.246	0.07	19.43
Compost made of sheep manure	-0.014	0.188	0.08	31.55
County organic residue compost	0.018	0.214	0.08	13.19
Granulated chicken litter and swine sludge	0.052	0.598	0.05	77.90
Granulated chicken manure	0.192	0.749	0.07	47.62
Hen manure	0.111	0.512	0.06	38.97
Swine sludge	0.074	0.492	0.06	45.92

The exponential relationship of PMN was weak with the C/N ratio ( $R^2 = 0.587$ ) but strong with LIC/N ( $R^2 = 0.868$ ) and BSI/N ( $R^2 = 0.835$ ) using LIC and rescaled BSI as determined by FT-NIR (Fig. 2). The PMN-BIS relationship could be improved using a cubic relationship ( $r^2 = 0.862$ , data not shown). The PMN and (BSI/N) exponential relationship was tentatively extrapolated using data from Nendel et al. (2004). Assuming a BSI value close to one for fully matured compost containing 7.0 mg total N g<sup>-1</sup> (Nendel et al. 2004), the BSI/N ratio would be  $\approx 142$  ( $1/0.007$ ). Using Eq. in Fig. 2 for BSI/N = 142, PMN was computed as 0.04. Similarly, Nendel et al. (2004) found a range of PMN values from 0.02 to 0.03 for a fully matured compost incubated in loamy sand.

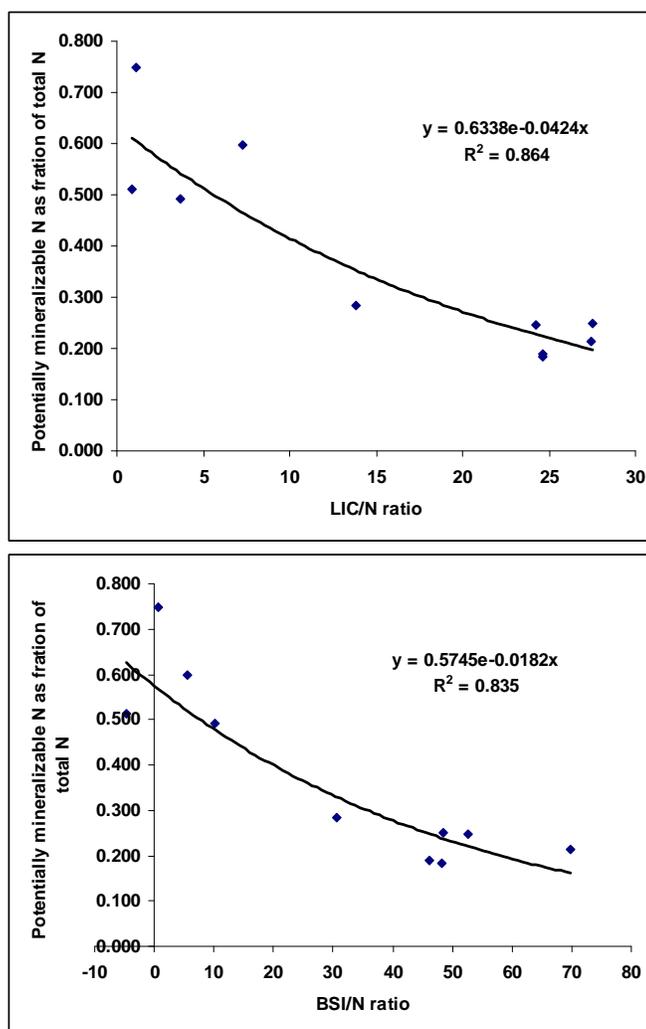


Figure 5.2 Relationship between potentially mineralizable N and ratios of the biological stability index (BSI) or the lignin+cutin (LIC) fraction to total N in 10 organic products.

Although organic products showed net N mineralization across BSI/N ratios, the PMN versus (BSI/N) model was not informative whether net N immobilization could occur at an early stage of incubation. The first-order model resulted in negative  $N_e$  values in composts made of plant residues, shrimp-peat, sheep and chicken manures (Table 4). Net N immobilization occurred in 4 out of 6 of these products when  $C/N > 14$ ,  $LIC/N > 10$  and  $BSI/N > 15$  (Fig. 3). Using the  $C/N$  ratio of 14 as separator for the 19 organic products studied by Douglas and Magdoff (1991), we calculated that 8 of 9 compost showing  $C/N$  ratios  $< 14$  produced net mineralization while 7 out of 10 composts with  $C/N$  ratio  $> 14$  immobilized N. Combining Figs. 2 and 3, the  $C/N$  ratio appeared to be less informative

than the LIC/N and BSI/N ratios in predicting both net N immobilization than mineralization.

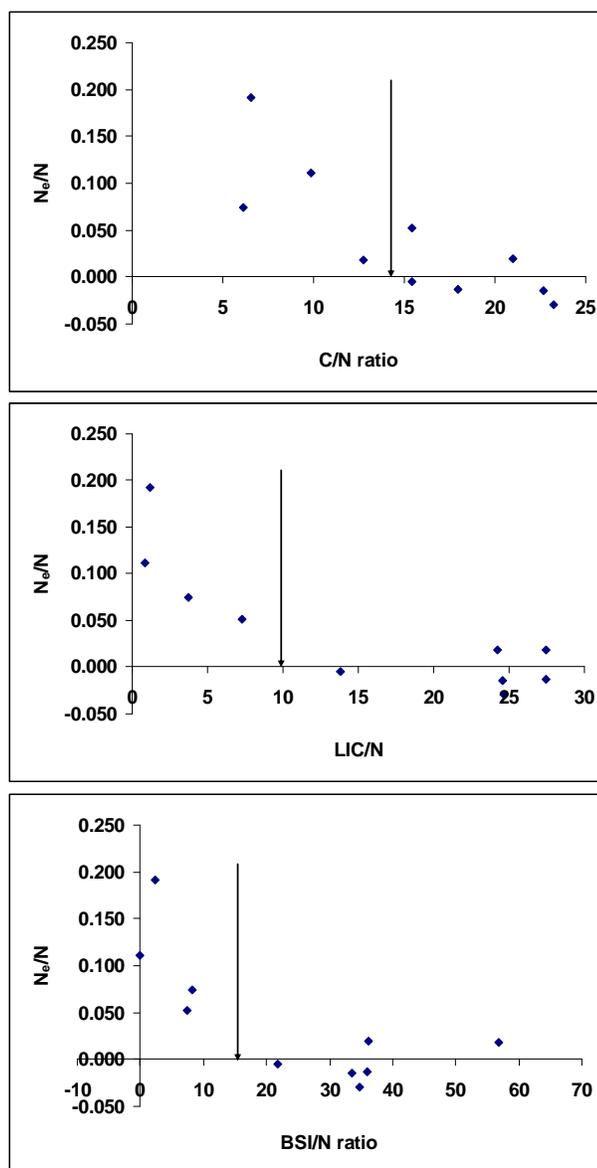


Figure 5.3 Relationship between net N immobilization ( $N_e$ ) as a fraction of total N and the C/N ratio and ratios of the biological stability index (BSI) or the lignin+cutin (LIC) fraction to total N in 10 organic products. Arrows indicate the critical ratio where net N mineralization or immobilization may occur.

## Discussion

Although the BSI may provide an estimate of stable C and the BSI/N and LIC/N ratios can be used to predict the potentially mineralizable N of organic products, some methodological problems will have to be addressed. First, the BSI values outside the 0 to 1 interval must be related to the spectrum of organic products used to derive the BSI equation. Extraction methods should also be compared in future research, and other mathematical approaches such as multivariate analyses could be explored to compute BSI.

The biochemical fractionation procedure used to compute BSI may also be unsuited for certain organic products containing chitin or keratin. Nevertheless, feather meal, made of keratin and known to decompose more or less rapidly depending on size and pre-treatment (Berry Man et al. 1976), has been analyzed for SOL, HEM, CEL, and LIC (Pansu et al. 2003). The mixed composts made of crab or shrimp wastes used in our study originally contained chitin that could hardly be classified in a biochemical fraction using the NDF-ADF-ADL procedure. Chitin is a poly(N-acetyl-D-glucosamine) insoluble in water and in most organic solvents because of strong H-bonds between polymer chains (Flores et al. 2006). However, oligomeric chitin formed during composting is water-soluble and easily hydrolyzed (Roy et al. 1997; Labrie et al. 2001). Since crab and shrimp wastes had been composted, any chitin residue could be assumed to be negligible in our composts.

The SOL is also a heterogeneous fraction containing molecules with contrasting effects on N mineralization. Gigliotti et al. (2005) defined dissolved organic matter in composts as a mixture of low-molecular weight compounds such as free amino acids and sugars, that contribute to N mineralization, and chemically heterogeneous, high-molecular weight polyphenols and humic-like substances that may slow down N mineralization. Both fractions should thus be determined separately from other compounds in SOL possibly using near infrared spectroscopy (Coûteaux et al. 2005, and the polyphenolic and humic sub-fractions added to the LIC fraction as in the Tian et al. (1995) model.

## **5.4. Conclusions**

Organic products contain various amounts of stable C and mineralizable N that can be assessed from laboratory analyses of biochemical fractions, total C and N, and FT-NIR spectroscopy. The portion of organic N that is potentially mineralizable was accurately assessed from the BSI/N and LIC/N ratios. However, the BSI equation must be further improved to constrain BSI values between 0 and 1 across a larger spectrum of organic products. Routine analysis of organic materials with FT-NIR to determine LIC and BSI could be implemented for several issues including: manure management, selection of organic amendments and fertilizers in organic farming, quality control in the compost industry by providing a measure of the C sequestered in the soil, estimate the amount of N available for crop growth and development while minimizing N loss to the environment.

## **5.5. Acknowledgements**

We acknowledge the financial support of the Fonds Québécois de Recherches sur la Nature et les Technologies (FQRNT industrial fellowship program and Centre SÈVE), the Conseil des recherches en pêche et en agroalimentaire du Québec (CORPAQ 603015), Agrégats Waterloo Inc., Cultures Dolbec Inc., Ferme Daniel Bolduc et Fils (1980) Inc., and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (CRDPJ 305166-03 and BPRDI 6715-2005-335759). We also thank Marie-Hélène Lamontagne and Rahima Abdelhafid for technical support.

## 5.6. References

- AFNOR. 2005. Biochemical fractionation and estimation of biological stability – Method for characterization of organic matter by sequential extraction. Association Française de Normalisation, Norme XP U 44-162, Paris, France. [In French]
- AFNOR. 1993. Determination of raw cellulose – General method. Association Française de Normalisation, Norme NF V03-040, Paris, France. [In French]
- Albrecht, R., R. Joffre, R. Gros, J. Le Petit, G. Terrom, and C. Périssol. 2008. Efficiency of near-infrared spectroscopy to assess and predict the stage of transformation of organic matter in the composting process. *Bioresource Technology* 99:448-455.
- Agbenin, J.O., E.B. Agbaji, I. Suleiman, and A.S. Agbaji. 1999. Assessment of nitrogen mineralization potential and availability from neem seed residue in a savanna soil. *Biology and Fertility of Soils* 29: 408-412.
- Bending, G.D., M.K. Turner, and I.G. Burns. 1998. Fate of nitrogen from crop residues as affected by biochemical quality and the microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry* 30:2055-2065.
- Berry Man, C., T.H. Caldwell, H.T. Davies, D.J. Eagle, K. Farrar, J.B.E. Patterson, and R. Thomas. 1976. *Les fertilisants organiques*. A.D.A.S., Her Britannic Majesty's Stationary Office, London (1st Ed.), and *Le Courrier du Livre*, Paris (French Ed., 1983). [In French]
- Bokobza L. 2006. Origin of near-infrared absorption bands. p. 11-41 In H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H.M. Heise (ed.) *Near-infrared spectroscopy*. Wiley-VCH, NY.
- Cabrera, M.L., D.E. Kissel, and M.F. Vigil. 2005. Nitrogen mineralization from organic residues: Research opportunities. *Journal of Environmental Quality* 34:75-79.
- Chen, Y. 2003. Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis: application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. *Compost Science and Utilization* 11:152-168.
- Coûteaux, M.M., L. Sarmiento, D. Hervé, and D. Acevedo. 2005. Determination of water-soluble and total extractable polyphenolics in biomass, necromass and decomposing plant material using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Soil Biology and Biochemistry* 37: 795-799.
- De Neve, S. and G. Hofman. 1998. N mineralization and nitrate leaching from vegetable crop residues under field conditions: a model evaluation. *Soil Biology and Biochemistry* 30:2067-2075.

- Dendooven, L., R. Merckx, and K. Vlassak. 1995. Limitations of a calculated N mineralization potential in studies of the N mineralization process. *Plant and Soil* 177:175-181.
- Dou, H., A.K. Alva, and T. Appel. 2000. An evaluation of plant-available soil nitrogen in selected sandy soils by electro-ultrafiltration, KCl, and CaCl<sub>2</sub> extraction methods. *Biology and Fertility of Soils* 30:328-332.
- Douglas, B.F. and F.R. Magdoff. 1991. An evaluation of nitrogen mineralization indices for organic residues. *Journal of Environmental Quality* 20:368-372.
- Flores, R., S. Barrera-Rodriguez., K. Shirai, and C. Duràn-de-Bazúa. 2006. Chitin sponge, extraction procedure from shrimp wastes using green chemistry. *Journal of Applied Polymer Science* 104:3909-3916.
- Fox, R. H., R. J. K. Myers, and I. Vallis. 1990. The nitrogen mineralization rate of legume residues in soil as influenced by their polyphenol, lignin, and nitrogen contents. *Plant and Soil* 129:251-259.
- France, J. and J.H.M Thornley. 1984. *Mathematical models in agriculture*. Butterworths, London.
- Gabrielle, B., J. Da-Silveira, S. Houot, and C. Francou. 2004. Simulating urban waste compost effects on carbon and nitrogen dynamics using a biochemical index. *Journal of Environmental Quality* 33:2333-2342.
- Gigliotti, G., F.G. Erriquens, and D. Said-Pullicino. 2005. Changes in the chemical characteristics of dissolved organic matter during the composting process and their influence on compost stability and maturity. *Geophysical Research Abstract* 7, 02416.
- Hanselman, T.A., D.A. Graetz, and T.A. Obreza. 2004. A comparison of in situ methods for measuring net nitrogen mineralization rates of organic soil amendments. *Journal of Environmental Quality* 33:1098-1105.
- Helgason, B.L., F.J. Larney., and H.H. Janzen. 2005. Estimating carbon retention in soils amended with composted beef cattle manure. *Canadian Journal of Soil Science* 85:39-46.
- Kemsley, E.K., H.S. Tapp, A.J. Scarlett, S.J. Miles, R. Hammond, and R.H. Wilson. 2001. Comparison of spectroscopic techniques for the development of Kjeldahl and ammoniacal nitrogen content of farmyard manure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:603-609.
- Labrie, C., P. Leclerc, N. Côté, S. Roy, R. Brzezinski, R. Hogue, and C. Beaulieu. 2001. Effect of chitin waste-based composts produced by two-phase composting on two oomycete plant pathogens. *Plant and Soil* 235:27-34.
- Linères, M. and J.L. Djakovitch. 1993. Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. p. 159-168. In Decroux, J. and Ignazi, J.C. (ed.)

- Matières organiques et agriculture. Quatrième journée de l'analyse de terre (Gemmas). Cinquième forum de la fertilisation raisonnée (Comifer) 16-18 novembre 1993. [In French]
- Lupwayi, N.Z., G.W. Clayton, J.T. O'Donovan, K.N. Harker, T.K. Turkington, and W.A. Rice. 2004. Decomposition of crop residues under conventional and zero tillage. *Canadian Journal of Soil Science* 84:403-410.
- Malley, D.F., C. McClure, P.D. Martin, K. Buckley, and W.P. McCaughey. 2005. Compositional analysis of cattle manure during composting using a field-portable near-infrared spectrometer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36:455-475.
- Malley, D.F., P.D. Martin, and E. Ben-Dor. 2004. Application in analysis of soils. P. 729-784 dans: C.E. Roberts, J. Workmann Jr. and J.B. Reeves III (Ed.) *Near infrared spectroscopy in agriculture*. Agronomy #44, Madison WI.
- Martin-Olmedo, P. and R.M. Rees. 1999. Short-term N availability in response to dissolved organic carbon from poultry manure, alone or in combination with cellulose. *Biology and Fertility of Soils* 29:386-393.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extract. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15:1409-1416.
- Moore, K.J. and R.D. Hatfield. 1994. Carbohydrates and forage quality. p. 229-280. In Fahey, G.C., Jr. (ed.). *Forage quality, evaluation, and utilization*. Am. Soc. Agron. Inc., Madison, WI.
- Morvan, T., B. Nicolardot, and L. Péan. 2006. Biochemical composition and kinetics of C and N mineralization of animal wastes: a typological approach. *Biology and Fertility of Soils* 42 :513-522.
- Morvan, T., B. Le Houereau, J. Martinez, and S. Hacala. 1997. La valorisation des effluents d'élevage. Pages 233-254. in G. Lemaire, and B. Nicolardot, eds. *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*. 10-20 novembre 1996, Les Colloques no. 83, INRA Ed., Paris, Reims, France. [In French]
- Nendel, C., S. Reuter, R. Kubiak, and R. Nieder. 2004. Nitrogen mineralization from mature bio-waste compost in vineyard soils 1. Long-term laboratory incubation experiments. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 167:397-407.
- Pansu, M., L. Thuriès, M.C. Larré-Larrouy, and P. Bottner. 2003. Predicting N transformations from organic inputs in soil in relation to incubation time and biochemical composition. *Soil Biology and Biochemistry* 35:353-363.
- Parton, W.J., D.S. Schimel, C.V. Cole, and D.S. Ojima. 1987. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grassland. *Soil Science Society of America Journal* 51:1173-1179.

- Qafoku, O.S., M.L. Cabrera, W.R. Windham, and N. S. Hill. 2001. Rapid methods to determine potentially mineralizable nitrogen in broiler litter. *Journal of Environmental Quality* 30:217-221.
- Reeves, J.B. III. 2001. Near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the analysis of poultry manures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:2193-2197.
- Reeves, J.B. & J.S. Van Kessel. 1999. Investigation into near infrared analysis as an alternative to traditional procedures in manure nitrogen and carbon mineralisation studies. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 7:195-212.
- Robin, D. 1997. Intérêt de la caractérisation biochimique pour l'évaluation de la proportion de matière organique stable après décomposition dans le sol et classification des produits organominéraux. *Agronomie* 17:157-171. [In French]
- Robinson, J.A. 1985. Determining microbial kinetic parameters using nonlinear regression analysis-Advantages and limitations in microbial ecology. *Advances in Microbial Ecology* 8: 61-113.
- Roy, S., P. Leclerc, F. Auger, G. Soucy, C. Moresoli, N. Côté, D. Potvin, C. Beaulieu, and R. Brzezinski. 1997. A novel two-phase composting process using shrimp shells as an amendment to partly composted biomass. *Compost Science and Utilization* 5:52-64.
- Rowell, D.M., C.E. Prescott, and C.M. Preston. 2001. Decomposition and nitrogen mineralization from biosolids and other organic materials: Relationship with initial chemistry. *Journal of Environmental Quality* 30:1401-1410.
- Sanderson, M.A., F. Agblevor, M. Collins, and D.K. Johnson. 1996. Compositional analysis of biomass feedstock by near infrared reflectance spectroscopy. *Biomass and Bioenergy* 11:365-370.
- Singh, Y.P. and C.P. Singh. 1986. Effect of carbonaceous compounds on the transformation of soil nutrients. 1. Immobilization and mineralization of applied nitrogen. *Biological Agriculture and Horticulture* 4:19-26.
- Spaccini, R. and A. Piccolo. 2008. Spectroscopic characterization of compost at different maturity stages. *Clean* 36(2):152-157.
- Stenberg, B., L.S. Jensen, E. Nordkvist, T.A. Breland, A. Pedersen, J. Guomundson, S. Bruun, T. Salo, F. Palmason, T.M. Henriksen & A. Korsæth. 2004. Near infrared reflectance spectroscopy for quantification of crop residue, green manure and catch crop C and N fractions governing decomposition dynamics in soil. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 12:331-346.
- Suehara, K., Y. Nakano, and T. Yano. 2001. Simultaneously measurement of carbon and nitrogen content of compost using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 9:35-41.

- Terhoeven-Urselmans, T., K. Michel, M. Helfrich, H. Flessa, and B. Ludwig. 2006. Near-infrared spectroscopy can predict the composition of organic matter in soil and litter. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169:168-174.
- Thuriès, L., D. Bastianelli, F. Davrieux, L. Bonnal, and R. Olivier. 2007. Near infrared spectroscopy prediction on heterogeneous databases. Proc. 12th Int. Conf. Near Infrared Spectroscopy.: 781-785. G.R. Burling-Claridge, S.E. Holroyd, and R.M.W. Sumner (ed), 9th-15th Aug. 2005, Auckland, NZ.
- Thuriès, L., M. Pansu, C. Feller, P. Herrmann, and J.C. Rémy. 2001. Kinetics of added organic matter decomposition in a Mediterranean sandy soil. *Soil Biology and Biochemistry* 33 997-1010.
- Tian, G., L. Brussaard, and B.T. Kang. 1995. An index for assessing the quality of plant residues and evaluating their effects on soil and crop in the (sub-) humid tropics. *Applied Soil Ecology* 2:25-32.
- Trinsoutrot, I., S. Recous, B. Bentz, M. Linères, D. Chèneby, and B. Nicolardot 2000. Biochemical quality of crop residues and carbon and nitrogen mineralization kinetics under nonlimiting nitrogen conditions. *Soil Science Society of America Journal* 64:918-926.
- Valenzuela-Solano, C. and D.M. Crohn. 2006. Are decomposition and N release from organic mulches determined mainly by their chemical composition? *Soil Biology and Biochemistry* 38:377-384.
- Van Soest, P.J. 1963. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, ii – a rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of AOAC. International* 46:829-835.
- Wang, W.J., C.J. Smith, and D. Chen. 2003. Toward a standardised procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. *Biol. Fertil. Soils* 37: 362-374.
- Whitmore, A. P. 1996. Modelling the release and loss of nitrogen after vegetable crops. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 44:73-86.
- Ye, W., J.C. Lorimer, C. Hurburgh, H. Zhang, and J. Hattey. 2005. Application of near-infrared reflectance spectroscopy for determination of nutrient contents in liquid and solid manures. *Transactions of ASAE* 48(5):1911-1918.

## Conclusion

Dans un contexte de développement durable et d'agriculture raisonnée, les résultats de la présente étude ont démontré l'intérêt de l'ISB pour le classement des intrants organiques en remplacement du rapport C:N. Le calcul de l'ISB et sa prédiction par FT-NIR permettront de déterminer avec plus de précision la contribution des amendements aux pools labiles et stables de carbone de la matière organique dans les sols.

Le FT-NIR pourrait être employé pour la prédiction de la fraction LIC et de l'ISB sans problème. Comme l'ISB est bien décrit, les fractions biochimiques qui le constituent ne nécessitent pas de prédiction afin d'effectuer le calcul de l'ISB. Toutefois, les fractions HOLO et CELL pourrait être prédites à titre indicatif et les fractions SOL et HEM obtenues par différence.

Il est recommandé d'étalonner le FT-NIR selon le PLS avec dérivée première. De plus, les amendements organiques doivent être préparés de la même manière que ceux ayant servi à l'étalonnage du spectromètre, soit un séchage à 40°C suivi d'un broyage à 1 mm.

Pour ce qui est des amas au champ, des différences très marquées étaient liées au type de litière utilisée. Les fumiers avec litière de paille ont montré une valeur fertilisante azotée plus élevée que le fumier avec copeaux de bois. De plus, les conditions anaérobiques survenues dans le fumier avec copeaux de bois ont limité la maturation des composés organiques situés au centre de l'amas. Cet essai a démontré l'intérêt de caractériser les fumiers avant leur usage afin de les utiliser à leur plein potentiel.

## Bibliographie

- AFNOR, 2005. Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique : Méthode de caractérisation de la matière organique par solubilisations successives. Association Française de Normalisation. Norme XP U 44-162.
- Appel, T. & K. Mengel. 1993. Nitrogen fractions in sandy soils in relation to plant nitrogen uptake and organic matter incorporation. *Soil Biol. Biochem.* 25:685-691.
- Bachand, C., D. Cinq-Mars, R. Leduc, B. Ouimet & D. Pellerin. 2003. Chapitre 5: Alimentation. Pages 77-122. Dans : *Viande Bovine; Croissance et Finition*. 3e Édition. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec (CRAAQ), Ste-Foy, Québec.
- Bailey, R.W., J.A. Monro, S.E. Pickmere & A. Chesson. 1976. Herbage hemicellulose and its digestion by the ruminant. Pages 129-135. Dans : Veenman, H. & B.V. Zonen (Eds). *Carbohydrate research in plant and animals*. Landbouwhogeschool, Wageningen, The Netherlands.
- Bartholomew, W.V. & F.E. Clark. 1965. Soil nitrogen. *Agronomy* no 10. American Society of Agronomy Publisher, Madison, Wisconsin. USA. 615 p.
- Ben-Dor, E., Y. Inbar & Y. Chen. 1997. The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and short wave infrared region (400-2500 nm) during controlled decomposition process. *Rem. Sens. Env.* 61:1-15.
- Benton Jones, J. 2001. *Laboratory Guide for conducting soil test and plant analysis*. Boca Raton. CRC Press. Florida. USA. 196 p.
- Bernard, F. inc., experts-conseils. 1993. Mise au point de techniques de caractérisation standardisées pour les déjections animales : rapport synthèse. En collaboration avec l'institut national de la recherche scientifique-Eau et Analex inc. Québec : Ministère de l'Environnement et de la Faune. 92 p. QEN/AE94-5/6.
- Bertrand, D. 2002. La spectroscopie proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale. *INRA Prod. Anim.* 15(3):209-219.
- Bertrand, D. & E Dufour. 2006. *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. 2e Édition. Éditions TEC & DOC. Lavoisier. Paris. 660 p.
- Bierman, S., G.E. Erickson, T.J. Klopfenstein, R.A. Stock & D.H. Shain. 1999. Evaluation of nitrogen and organic matter balance in the feedlot as affected by level and source of dietary fiber. *J. Anim. Sci.* 77:1645-1653.

- Blanco, M., J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspoch & J. Pagès. 1999. Use of near-infrared spectrometry in control analyses of acrylic fibre manufacturing processes. *Analytica Chimica Acta* 383:291-298.
- Bolster, K., M.E. Martin & J.D. Aber. 1996. Determination of carbon fraction and nitrogen concentration in tree foliage by near infrared reflectance: a comparison of statistical methods. *Can. J. For. Res.* 26:590-600.
- Brinkmann, K., L. Blaschke & A. Polle. 2002. Comparison of different methods for lignin determination as a basis for calibration of near-infrared reflectance spectroscopy and implications of lignoproteins. *J. Chem. Ecol.* 28:2483-2501.
- Brumm, M.C. 1998. Sources of manure : Swine. Pages 49-63. Dans : J.L Hatfield & B.A. Stewart (Eds). *Animal waste utilization : Effective use of manure as a soil resource.* Arbor Press, Michigan, USA.
- Chadwick, D.R., F. John, B.F. Pain, B.J. Chambers & J. Williams. 2000. Plant uptake of nitrogen from the organic nitrogen fraction of animal manures : a laboratory experiment. *J. Agric. Sci.* 134:159-168.
- Chang, C.W., D.A. Laird & C.R. Hurburgh Jr. 2005. Influence of soil moisture on near-infrared reflectance spectroscopic measurement of soil properties. *Soil Sci.* 170(4):244-255.
- Côté, D. 2005. Guide de conception des amas de fumier au champ. Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA), Québec. 71 p.
- CPVQ. 1995. Sols : Coefficients d'efficacité des engrais de ferme. Conseil des productions végétales du Québec Inc. Bulletin technique 22. Agdes 538.
- Dou, H., A.K. Alva & T. Appel. 2000. An evaluation of plant-available soil nitrogen in selected sandy soils by electro-ultrafiltration, KCl, and CaCl<sub>2</sub> extraction methods. *Biol. Fertil. Soils* 30:328-332.
- Egrinya Eneji A., T. Honna, S. Yamamoto & T. Masuda. 2003. Influence of composting conditions on plant nutrient concentrations in manure compost. *J. Plant Nutr.* 26:1595-1604.
- Gabrielle, B., Da-Silveira, J., Houut, S. & C. Francou, 2004. Simulating urban waste compost effects on carbon and nitrogen dynamics using a biochemical index. *J. Environ. Qual.* 33:2333-2342.
- Helgason, B.L., F.J. Larney & H.H. Janzen. 2005. Estimating carbon retention in soils amended with composted beef cattle manure. *Can. J. Soil Sci.* 85:39-46.

- Hillel, D., J.L. Hatfield, D.S Powlson, C. Rosenzweig, K.M. Scow, M.J. Singer & D.L. Sparks. 2005. Encyclopedia of soils in the environment. Elsevier Academic Press, Oxford, United Kingdom.
- Hunt & Salisbury. 1970. Visible and near infrared spectra of minerals and rock: I: Silicate minerals. *Mod. Geol.* 1:283-300.
- Inbar, Y., Y. Chen, & Y. Hadar. 1990. Humic substances formed during composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:1316-1323.
- Jedidi, N., O.Van Cleemput & A. M'Hiri. 1995. Quantification des processus de minéralisation et d'organisation de l'azote dans un sol en présence d'amendements organiques. *Can. J. Soil Sci.* 75 :85-91.
- Kemppainen, E. 1987. Effect of litter peat, straw and sawdust on the value of cow manure. *Annales Agriculturae Fenniae* 26:79-88.
- Larney, F.J., A.F. Olson, A.A. Carcamo & C. Chang. 2000. Physical changes during active and passive composting of beef feedlot manure in winter and summer. *Bioresource Technol.* 75:139-148.
- Larney, F.J. & A.F. Olson. 2006. Windrow temperatures and chemical properties during active and passive aeration composting of beef cattle feedlot manure. *Can. J. Soil Sci.* 86:783-797.
- Larney, F.J., D.M. Sullivan, K.E. Buckley & B. Eghball. 2006. The role of composting in recycling manure nutrients. *Can. J. Soil Sci.* 86:597-611.
- Leeson, S., E.V. Valdes & C.F.M. de Lange. 2000. Near infrared reflectance spectroscopy and related technologies for the analysis of feed ingredients. Pages 93-104. Dans : P.J. Moughan, M.W.A. Verstegen, M.I. Visser-Reyneveld (Eds). *Feed evaluation: principles and practice*. Wageningen, The Netherlands.
- Linères, M. & J.L. Djakovitch. 1993. Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. p. 159-168. Dans : Decroux and Ignazi (ed.) *Matières organiques et agriculture. Quatrième journée de l'analyse de terre (Gemmas). Cinquième forum de la fertilisation raisonnée (Comifer) 16-18 novembre 1993.*
- MacLean, A.J. & F.R. Hore. 1975. *Fumiers et composts*. Division de l'information. Ministère de l'Agriculture du Canada, Ottawa, Publication 868.
- Malley, D.F., L. Yesmin, D. Wray, & S. Edwards. 1999. Application of near-infrared spectroscopy in analysis of soil mineral nutrients. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30(7&8):999-1012.

- Malley, D.F., L. Yesmin & R.G. Eilers. 2002. Rapid analysis of hog manure and manure-amended soils using near-infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1677-1686.
- Malley, D.F., P.D. Martin & E. Ben-Dor. 2004. Application in analysis of soils. Pages 729-784. Dans : C.A. Roberts, J. Workmann Jr and J.B. Reeves III (Eds) *Near infrared spectroscopy in agriculture*. Agronomy no 44. Madison. Wisconsin.
- Mengel, K., 1996. Turnover of organic nitrogen in soils and its availability to crops. *Plant Soil* 181:83-93.
- Miele, S. 1986. The role of organic matter in agronomy practice and proposals for improving the humic balance of the soil. Pages 136-170. Dans : R.G. Burns, G. Dell'Agnola, S. Miele, S. Nardi, G. Savoini, M. Schnitzer, P. Sequi, D. Vaughan & S.A. Visser. *Humic Substances : Effects on soil and plants*. Reda edizioni per l'agricoltura.
- Minson, D.J. 1976. Relation between digestibility and composition of feed. Pages 101-114. Dans : Veenman, H. & B.V. Zonen (Eds). *Carbohydrate research in plant and animals*. Landbouwhogeschool. Wageningen. The Netherlands.
- N'Dayegamiye, A., M. Giroux & R. Royer. 2003. Épandages d'automne et de printemps de divers fumiers et boues mixtes de papetières : rendements de maïs-ensilage, coefficients d'efficacité et accumulation de nitrates dans le sol. Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA). Québec. 23 p.
- Osborne, B.G. & T. Fearn. 1986a. Near infrared data handling and calibration by multiple linear regression. Pages 86-103. Dans : *Near infrared spectroscopy in food analysis*. Longman Scientific and Technical. Harlow. England.
- Osborne, B.G. & T. Fearn. 1986b. Theory of near infrared spectrophotometry. Pages 20-41. Dans : *Near infrared spectroscopy in food analysis*. Longman Scientific and Technical. Harlow, England.
- Ozaki, Y., S. Morita & Y. Du. 2006. Spectral Analysis. Pages 47-72. Dans : Ozaki, Y. W.F. McClure & A.A. Christy (Eds). *Near-infrared spectroscopy in food science and technology*. John Wiley & Sons. USA.
- Parton, W.J., D.S. Schimel, C.V. Cole, and D.S. Ojima. 1987. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grassland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1173-1179.
- Pirie, A., B. Singh & K. Islam. 2005. Ultra-violet, visible, near-infrared, and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic techniques to predict several soil properties. *Aust. J. Soil Res.* 43:713-721.

- Potvin, D. & Y. Bernard. 1995. Recherche de techniques de compostage adaptées à une gestion optimale des fumiers. Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ), 334 p.
- Reeves, J.B. III & J.S. Van Kessel. 1999. Investigation into near infrared analysis as an alternative to traditional procedures in manure nitrogen and carbon mineralisation studies. *J. Near Infrared Spectrosc.* 7:195-212.
- Reeves, J.B. III. 2001. Near-Infrared diffuse reflectance spectroscopy for the analysis of poultry manure. *J. Agric. Food Chem.* 49:2193-2197.
- Richards, G.N. 1976. Search for factors other than "lignin-shielding" in protection of cell-wall polysaccharides from digestion in rumen. Pages 129-135. Dans: Veenman, H. & B.V. Zonen (Eds). *Carbohydrate research in plant and animals.* Landbouwhogeschool, Wageningen, The Netherlands.
- Riffaldi, R., R. Lévi-Minzi & A. Saviozzi. 1983. Humic fractions of organic wastes. *Agric. Ecosyst. Environ.* 10:353-359.
- Russell, C.A., 2003. Sample preparation and prediction of soil organic matter properties by near infra-red reflectance spectroscopy. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 34:1557-1572.
- Savitzky, A. & M.J.E. Golay. 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.* 36:1627-1639.
- Shao, J. 1993. Linear model selection by cross-validation. *J. Am. Stat. Ass.* 88:486-494.
- Shepherd, K.D., B. Vanlauwe, C.N. Gachengo & C.A. Palm. 2005. Decomposition and mineralization of organic residues predicted using near infrared spectroscopy. *Plant Soil* 277:315-333.
- Singh, Y.P. & C.P. Singh. 1986. Effect of different carbonaceous compounds on the transformation of soil nutrients. I. Immobilization and mineralization of applied nitrogen. *Biol. Agric. Hortic.* 4:19-26.
- Singh, S., N. Ghoshal & K.P. Singh. 2007. Variations in soil microbial biomass and crop roots due to differing resource quality inputs in a tropical dryland agroecosystem. *Soil Biol. Biochem.* 39:76-86.
- Smith, B.C. 1996. Quantitative analysis. Pages 139-156. In: *Fundamentals of: Fourier transform infrared spectroscopy.* CRC Press inc, Florida, USA.
- Stenberg, B., L.S. Jensen, E. Nordkvist, T.A. Breland, A. Pedersen, J. Guomundsson, S. Bruun, T. Salo, F. Palmason, T.M. Henriksen & A. Korsæth. 2004. Near infrared reflectance spectroscopy for quantification of crop residue, green manure and catch

- crop C and N fractions governing decomposition dynamics in soil. *J. Near Infrared Spectrosc.* 12:331-346.
- Suehara, K.I., Y. Nakano & T. Yano. 2001. Simultaneous measurement of carbon and nitrogen content of compost using near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* 9:35-41.
- Sweeten, J.M. 1998. Cattle feedlot manure and wastewater management practices. Pages 125-155. Dans : J.L Hatfield & B.A. Stewart (Eds). *Animal waste utilization : Effective use of manure as a soil resource.* Arbor Press, Michigan, USA.
- Terhoeven-Urselmans T., K. Michel, M. Helfrich, H. Flessa & B. Ludwig. 2006. Near-infrared spectroscopy can predict the composition of organic matter in soil and litter. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169:168-174.
- Thermo Electron Corporation. 2004. Nicolet Antaris user's guide: method development sampling system. Madison, USA.
- Tsuchikawa. S. 2006. Sampling techniques. Pages 133-143. Dans : Ozaki, Y. W.F. McClure & A.A. Christy (Eds). *Near-infrared spectroscopy in food science and technology.* John Wiley & Sons. NY.
- Van Soest, P.J, J.B. Robertson & B.A. Lewis. 1991. Symposium : carbohydrate methodology, metabolism, and nutritional implications in dairy cattle. *J. Dairy Sci.* 74:3583-3597.
- Workman, J.J. Jr. 1996. Interpretive spectroscopy for near infrared. *Appl. Spectrosc. Rev.* 31:251-320.
- Ye. W., J.C. Lorimor, C. Hurburgh, H. Zhang & J. Hattey. 2005. Application of near-infrared reflectance spectroscopy for determination of nutrient contents in liquid and solid manures. *Trans. Am. Soc. Agri. Eng.* 48:1911-1918.

# Annexes

## Annexe 1 : Description des échantillons AFO

AFO	MS	MO	Ctot	Ntot	SOL	HEM	Cell	LIC	CF	ISB	ISB
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	recal.	recal.
<b>Résidus végétaux et litières brutes</b>											
Avoine (paille) 2006	92,85	82,23	39,51	3,589	28,55	32,61	35,21	3,64	39,87	-8,99	3,67
Avoine (paille et grain) 2007	93,55	96,42	45,34	2,719	42,43	25,59	26,68	5,30	32,84	-3,21	7,18
Avoine (paille) 2007	94,24	94,51	45,16	2,095	19,29	30,91	42,07	7,73	48,70	-2,47	7,61
Canola (Paille et grain) 2007	92,17	92,74	51,59	1,158	32,55	13,96	40,83	12,66	48,42	15,95	18,79
Compost de résidus de plantes 6 mois	95,14	43,10	28,04	1,760	35,68	3,81	19,21	41,30	46,31	62,52	47,03
Compost de résidus de plantes 12 mois	94,83	45,79	25,06	1,390	45,52	1,55	14,78	38,15	36,43	67,37	49,98
Ensilage de luzerne 2006	92,26	89,62	44,50	4,160	34,07	18,35	37,21	10,37	48,47	0,39	9,38
Fanes de patates Rep 1 2006	94,31	60,74	29,92	2,019	25,65	14,74	44,69	14,92	55,80	13,51	17,30
Fanes de patates Rep 2 2006	94,66	51,16	25,72	2,283	14,66	20,26	45,50	19,58	60,58	15,77	18,68
Foin mil 2006	92,78	92,35	43,76	3,135	31,79	29,44	32,33	6,44	37,68	-0,77	8,66
Foin trèfle 2007	92,19	92,36	52,41	3,28	43,55	15,65	25,64	15,16	34,90	21,88	22,40
Lin 2007	92,12	94,97	54,49	1,13	18,43	15,98	49,34	16,25	62,58	11,16	15,87
Millet perlé 2006	92,14	88,70	41,98	3,261	21,90	34,07	39,71	4,32	44,57	-8,96	3,69
Millet perlé (paille et grain) 2007	92,17	93,03	50,61	2,208	26,97	34,96	33,39	4,68	35,21	-0,21	9,00
Moutarde blanche (fumier) 2006	91,99	76,60	35,71	5,083	37,31	15,48	36,87	10,33	45,55	7,16	13,47
Moutarde blanche (témoin) 2006	92,05	84,16	40,31	3,893	34,62	14,74	38,31	12,33	45,95	15,14	18,30
Moutarde brune 2006	91,16	86,19	41,16	4,636	40,07	12,99	37,78	9,16	42,90	12,45	16,67
Orge (paille et grain) 2007	93,41	96,24	53,74	1,112	24,78	31,62	36,77	6,84	40,15	3,00	10,94
Paille de blé 2005	94,62	89,52	41,99	1,786	12,73	31,91	45,80	9,57	50,63	5,60	12,51
Paille d'orge 2006	93,55	94,57	45,20	2,003	19,14	30,97	40,86	9,03	46,01	4,72	11,99
Raygrass (paille et grain) 2007	94,84	70,83	38,67	1,079	25,60	28,55	35,00	10,85	41,78	8,43	14,22
Soya (paille et grain) 2007	93,30	92,49	53,33	1,907	44,56	16,90	27,62	10,92	35,86	11,20	15,92
<b>Résidus forestiers</b>											
Compost de feuilles	93,58	57,96	29,12	1,713	55,35	-0,53	13,30	31,88	26,61	67,81	51,01
Compost de résidus forestiers	92,51	67,24	39,30	1,740	33,32	-0,23	22,99	43,92	34,08	105,63	73,50
<b>Tourbe de sphaigne</b>											
Tourbe de Sphaigne de St-Henri de Lévis	90,41	98,09	53,73	1,290	27,94	-7,64	33,00	46,70	32,17	123,01	94,72
Tourbe de Sphaigne de St-Lambert	92,41	97,59	55,76	1,720	51,37	-4,88	16,91	36,60	25,45	82,34	66,09
<b>Fumier de mouton</b>											
Compost mouton	90,35	80,23	43,67	2,626	36,88	0,90	13,51	48,71	26,09	118,08	80,71
Compost de fumier de mouton	92,83	66,18	37,97	1,670	23,47	2,67	32,72	41,15	51,89	77,27	55,97
<b>Fumier de poulet</b>											
Fumier de poule pondeuse	94,65	57,57	29,41	3,478	67,47	17,80	9,98	4,76	22,87	-13,35	1,04
Compost de fumier de volaille	90,58	76,69	39,66	4,163	40,87	4,25	18,36	36,52	38,11	65,22	48,66
Fumier de volaille granulé	94,02	65,31	32,82	5,040	50,52	29,21	14,49	5,77	18,74	3,55	11,30
Compost de fumier de poulet	91,47	73,08	41,32	2,680	31,18	1,26	30,43	37,12	42,83	81,83	58,74
Fumier brut de ponduses	92,16	60,65	31,65	3,200	53,91	26,52	16,87	2,70	25,94	-15,38	-0,19
Litière brute dse volaille	91,93	82,20	40,84	1,710	23,00	19,33	39,35	18,32	57,78	6,36	12,98

## Annexe 1 (suite)

AFO	MS	MO	Ctot	Ntot	SOL	HEM	Cell	LIC	CF	ISB	ISB
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	recal.	
<b>Lisier et fumier de porc</b>											
Fumier frais biologique de porc sur litière	93.27	88.07	43.54	3.918	31.91	32.85	27.36	7.88	32.05	4.57	11.90
Boues brutes de lisier	90.22	52.20	26.47	4.340	57.51	21.89	4.60	16.00	6.04	43.66	35.61
Litière brute de porc	92.19	82.45	42.02	2.230	18.63	14.41	42.02	24.94	63.30	20.19	21.35
<b>Boues municipales</b>											
Compost de boues municipales	92.41	62.60	34.20	2.240	39.77	9.48	34.42	16.33	52.59	5.94	12.72
Compost de résidus organiques de Comté	97.69	14.51	8.00	0.630	62.80	5.69	14.16	17.35	19.04	43.89	35.75
<b>Fumier de bovin</b>											
Fumier frais biologique de bovin laitier	93.55	90.41	45.23	1.780	22.73	25.85	34.13	17.29	46.83	14.82	18.10
Compost de fumier de bovin	91.20	79.62	43.87	2.880	41.25	3.01	15.08	40.65	34.34	79.22	57.15
Compost de fumier de 6 mois	94.05	59.73	37.80	1.440	17.00	5.79	43.61	33.61	66.16	44.92	36.33
Compost de fumier de 12 mois	93.47	67.54	39.78	1.700	21.26	9.07	39.22	30.45	64.62	29.28	26.88
Compost de fumier de vache	89.62	79.24	44.81	2.140	31.12	-1.36	18.46	51.78	37.43	109.23	77.31
Litière brute de bovins	93.58	89.64	45.10	1.790	20.78	19.22	43.97	16.02	59.37	5.63	12.54
Fumier bovin pailleux en amas hivernal (a)	94.83	69.62	36.14	1.422	22.13	24.57	40.08	13.23	49.33	10.12	15.25
Fumier bovin pailleux en amas hivernal (b)	95.26	67.66	36.48	1.551	20.72	26.61	39.95	12.72	49.89	6.44	13.01
Fumier bovin pailleux en amas hivernal (c)	95.47	77.26	40.67	1.782	20.63	21.88	39.95	17.53	56.17	7.97	13.95
Fumier bovin pailleux en amas hivernal (d)	95.90	75.04	38.41	1.582	19.14	23.08	40.39	17.40	55.36	9.81	15.06
Fumier bovin copeaux en amas hivernal (a)	94.55	76.67	39.17	1.928	21.67	26.06	35.59	16.68	54.30	-0.63	8.74
Fumier bovin copeaux en amas hivernal (b)	94.97	76.75	39.99	1.968	22.19	23.42	37.14	17.26	53.90	5.98	12.74
Fumier bovin frais copeaux hiver (a)	93.91	84.67	42.99	1.678	18.49	24.32	39.83	17.35	54.89	9.16	14.67
Fumier bovin frais copeaux hiver (b)	94.16	83.33	42.13	1.772	20.91	23.38	39.56	16.16	55.32	4.58	11.89
Fumier bovin frais copeaux hiver (c)	93.96	82.24	41.65	1.944	22.65	23.59	37.89	15.87	53.03	5.42	12.40
Fumier bovin frais copeaux hiver (d)	94.24	82.82	41.96	1.797	20.64	23.76	38.85	16.76	53.88	7.92	13.91
Fumier bovin frais pailleux printemps (a)	93.78	75.99	36.64	1.885	26.53	25.53	35.08	12.85	45.93	6.19	12.88
Fumier bovin frais pailleux printemps (b)	94.62	73.51	35.65	1.918	22.51	26.29	37.17	14.03	46.79	11.56	16.13
Fumier bovin frais pailleux printemps (c)	94.00	77.58	37.82	1.929	22.63	27.00	37.09	13.27	50.18	1.45	10.02
Fumier bovin frais copeaux printemps (a)	94.34	79.86	38.68	1.893	20.78	22.67	39.23	17.33	56.42	5.08	12.19
Fumier bovin frais copeaux printemps (b)	94.96	80.99	39.97	1.823	24.63	23.81	35.02	16.54	51.13	5.70	12.57
Fumier bovin frais copeaux printemps (c)	94.96	78.40	38.71	2.080	26.70	22.80	34.88	15.62	49.53	6.70	13.18

a : répétition 1; b : répétition 2; c : répétition 3; d : répétition 4

## Annexe 1 (suite)

AFO	MS	MO	Ctot	Ntot	SOL	HEM	Cell	LIC	CF	ISB	ISB	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	recal.	%	
<b>1e juin 2007</b>												
<b>Paille</b>												
<b>1</b>												
0-20	92,48	74,23	37,57	2,327	30,07	16,39	35,30	18,25	48,94	18,69	20,45	
20-40	92,81	71,85	35,30	2,526	38,43	12,52	30,94	18,11	44,17	21,57	22,19	
40-60	93,15	73,99	36,77	2,119	26,84	11,08	43,45	18,64	52,74	29,74	27,14	
60-80	93,32	71,87	35,29	1,917	30,30	11,87	40,75	17,07	53,75	17,32	19,63	
<b>2</b>												
0-20	93,59	59,09	29,42	2,081	36,03	10,20	36,07	17,71	43,28	33,52	29,45	
20-40	94,38	53,51	26,11	1,641	39,53	8,92	35,99	15,57	41,36	32,01	28,53	
40-60	93,36	66,63	32,69	2,215	32,15	10,56	37,68	19,62	51,19	24,54	24,00	
60-80	95,85	38,60	18,72	1,002	35,29	10,77	38,22	15,72	46,31	25,28	24,45	
<b>3</b>												
0-20	93,15	74,47	36,47	2,376	33,23	17,32	31,91	17,54	43,86	20,81	21,73	
20-40	93,07	72,19	35,60	2,182	33,07	14,70	34,85	17,38	48,06	17,92	19,98	
40-60	93,37	75,68	38,09	2,415	32,90	11,97	36,53	18,61	49,16	23,34	23,27	
60-80	92,28	76,37	37,76	2,752	37,83	10,93	33,57	17,67	41,70	31,66	28,31	
<b>Copeaux</b>												
<b>1</b>												
0-20	93,27	74,49	37,02	2,042	20,79	19,17	39,55	20,48	54,71	19,81	21,13	
20-40	94,19	67,79	32,57	1,568	23,49	20,47	37,71	18,33	55,60	7,52	13,68	
40-60	94,59	68,02	34,73	1,395	23,77	20,16	39,10	16,97	50,39	18,09	20,09	
60-80	95,43	69,36	32,04	1,221	24,15	18,73	39,52	17,60	53,30	14,83	18,10	
<b>2</b>												
0-20	92,87	72,96	35,78	1,957	22,27	15,52	41,40	20,82	55,66	23,70	23,49	
20-40	94,63	67,77	33,37	1,487	25,74	15,63	38,20	20,43	55,70	16,04	18,85	
40-60	94,75	65,31	31,24	1,517	24,36	19,10	37,81	18,74	53,49	14,06	17,64	
60-80	94,39	68,74	33,09	1,593	17,20	20,32	42,75	19,73	56,35	20,01	21,26	
<b>3</b>												
0-20	92,40	79,04	37,51	2,223	25,19	18,84	36,34	19,63	53,13	14,54	17,94	
20-40	92,99	80,59	38,67	1,812	27,20	18,29	36,95	17,56	50,91	15,00	18,21	
40-60	92,43	78,13	38,65	1,569	25,47	20,28	37,48	16,77	51,22	12,39	16,63	
60-80	92,21	82,68	41,02	1,544	25,31	20,98	36,29	17,41	51,29	11,41	16,05	

## Annexe 1 (suite)

AFO	MS	MO	Ctot	Ntot	SOL	HEM	Cell	LIC	CF	ISB	ISB
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	recal.	%
<b>15 août 2007</b>											
<b>Paille</b>											
<b>1</b>											
0-20	95,79	48,60	24,56	1,965	29,25	16,60	30,88	23,28	43,07	37,09	31,60
20-40	96,33	39,97	17,94	1,530	56,41	5,80	22,73	15,06	30,64	28,82	26,61
40-60	96,97	25,61	13,56	1,210	40,49	10,92	26,81	21,78	39,31	35,07	30,39
60-80	95,62	36,48	17,32	1,446	48,53	10,97	22,32	18,18	35,53	24,17	23,77
<b>2</b>											
0-20	94,80	63,35	31,64	2,282	33,24	17,68	27,77	21,31	41,35	28,66	26,49
20-40	95,81	55,20	26,83	1,667	32,28	9,34	37,72	20,66	48,87	33,18	29,25
40-60	94,14	71,69	34,46	3,178	26,81	12,31	36,74	24,13	59,67	16,08	18,88
60-80	96,55	75,82	37,45	2,774	17,60	12,46	45,22	24,71	70,29	11,21	15,90
<b>3</b>											
0-20	94,09	71,19	34,70	3,791	32,24	22,32	26,75	18,68	39,62	21,23	22,01
20-40	94,19	65,86	32,28	3,594	41,58	11,35	28,43	18,63	39,05	29,78	27,19
40-60	93,00	69,21	33,61	3,442	42,29	11,12	27,19	19,40	43,22	20,32	21,44
60-80	93,87	65,98	34,15	3,213	28,73	18,42	28,78	24,07	53,59	11,13	15,87
<b>Copeaux</b>											
<b>1</b>											
0-20	94,26	75,08	35,99	3,511	33,15	10,62	33,56	22,67	51,80	23,59	23,43
20-40	92,71	74,31	35,50	2,747	26,16	12,17	37,35	24,31	54,98	28,28	26,27
40-60	94,62	77,63	37,57	2,317	22,67	10,65	42,80	23,89	63,31	20,11	21,30
60-80	93,90	80,35	38,70	2,269	25,40	13,59	39,85	21,16	58,64	15,68	18,62
<b>2</b>											
0-20	94,23	74,77	36,15	3,133	24,33	17,06	32,06	26,54	50,47	32,20	28,64
20-40	93,98	79,20	38,59	2,826	24,47	11,87	40,39	23,27	57,70	25,51	24,57
40-60	94,49	78,57	37,49	2,350	23,83	13,93	39,75	22,49	59,80	16,57	19,16
60-80	94,11	79,44	38,43	2,571	20,44	14,87	41,44	23,24	61,18	18,71	20,46
<b>3</b>											
0-20	94,52	72,44	34,95	2,905	23,61	16,51	32,32	27,56	52,56	31,17	28,02
20-40	93,84	75,49	36,13	2,756	25,53	12,31	37,96	24,21	57,77	22,97	23,03
40-60	93,62	78,83	36,24	3,003	20,66	15,31	41,57	22,45	58,79	21,85	22,37
60-80	93,86	78,90	36,28	2,995	23,21	15,55	39,70	21,54	57,65	17,96	19,99

## Annexe 1 (suite)

AFO	MS	MO	Ctot	Ntot	SOL	HEM	Cell	LIC	CF	ISB	ISB	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	recal.	%	
<b>14 novembre 2007</b>												
<b>Paille</b>												
<b>1</b>												
0-20	96,30	65,89	36,82	2,698	34,50	15,05	27,97	22,48	36,96	43,09	35,24	
20-40	96,18	64,68	36,22	2,667	39,80	8,08	28,62	23,50	43,22	35,99	30,95	
40-60	96,23	59,44	33,25	2,834	42,74	8,69	24,51	24,06	37,01	42,86	35,12	
60-80	95,76	59,19	32,64	2,299	34,77	9,83	32,53	22,87	42,61	42,76	35,05	
<b>2</b>												
0-20	95,87	66,91	35,70	2,397	26,60	20,41	25,68	27,31	43,22	36,40	31,18	
20-40	96,20	65,64	36,50	2,687	34,11	7,17	31,20	27,52	47,64	43,17	35,29	
40-60	96,57	67,10	36,50	2,098	34,50	5,32	37,28	22,90	53,38	30,19	27,42	
60-80	95,78	68,53	37,35	1,713	21,30	15,35	38,24	25,11	58,55	23,27	23,21	
<b>3</b>												
0-20	96,04	68,30	36,60	2,546	31,64	18,65	27,74	21,97	43,69	24,94	24,23	
20-40	96,06	62,49	32,61	3,049	41,42	9,22	26,79	22,57	39,12	38,35	32,37	
40-60	96,41	61,58	32,44	3,216	37,36	10,90	27,05	24,69	41,09	39,92	33,32	
60-80	96,33	67,86	36,69	2,261	34,06	7,28	33,89	24,77	55,55	23,16	23,17	
<b>Copeaux</b>												
<b>1</b>												
0-20	96,12	73,23	39,36	2,403	23,37	14,86	31,66	30,11	51,19	40,75	33,83	
20-40	95,92	73,84	38,75	2,502	27,48	9,86	35,07	27,59	54,30	35,39	30,58	
40-60	96,36	72,88	37,10	2,282	29,37	9,88	36,02	24,73	53,16	31,68	28,32	
60-80	96,19	75,05	41,60	1,548	19,49	14,10	42,20	24,21	63,81	17,46	19,69	
<b>2</b>												
0-20	96,60	60,31	32,19	2,355	28,93	11,00	29,54	30,54	47,42	47,51	37,91	
20-40	96,49	65,19	35,12	1,891	23,95	10,48	38,64	26,93	57,68	32,97	29,10	
40-60	96,52	69,12	37,35	1,506	25,49	11,54	37,41	25,56	55,85	30,26	27,46	
60-80	96,32	69,66	38,41	1,463	24,44	9,36	40,02	26,18	60,66	27,42	25,73	
<b>3</b>												
0-20	96,23	71,40	39,12	2,360	21,28	11,62	36,08	31,01	52,78	49,89	39,37	
20-40	95,55	76,35	42,24	1,898	19,21	14,42	40,92	25,44	58,28	30,52	27,63	
40-60	96,40	75,63	41,20	1,577	22,89	8,77	41,89	26,45	62,94	27,09	25,55	
60-80	95,65	73,62	39,89	1,661	22,22	13,05	37,05	27,68	61,62	22,23	22,59	

## Annexe 1 (suite)

AFO	MS	MO	Ctot	Ntot	SOL	HEM	Cell	LIC	CF	ISB	ISB
	%	%	%	%	%	%	%	%	%		recal.
<b>Boues papetières</b>											
Compost de boues de papetière	94.89	55.76	31.96	1.408	34.63	6.06	23.94	35.37	52.18	41.28	34.16
Compost de boues de papetière (pintendre)	95.45	51.15	26.78	1.010	36.52	4.43	23.35	35.69	50.96	44.34	36.01
Boues de désencrage	96.81	53.96	28.26	0.204	20.22	1.39	69.65	8.75	81.83	-6.71	5.04
Compost de boues de papetières 6 mois	95.64	50.85	31.22	1.000	29.28	10.43	24.82	35.47	57.34	30.31	27.49
Compost de boues de papetières 12 mois	96.04	50.20	31.12	0.980	26.55	7.31	27.32	38.81	63.79	31.72	28.34
Compost bio-plus	91.64	76.31	43.71	1.850	32.72	-3.24	23.25	47.26	43.69	88.35	67.36
Compost bio-correcteur	90.66	79.99	42.58	1.880	27.29	-0.87	29.16	44.42	48.05	87.21	63.25
<b>Boues d'abattoir</b>											
Compost de boues d'abattoir de 5 mois	95.90	52.89	31.52	1.010	28.27	8.85	25.66	37.21	69.66	10.24	15.32
Compost de boues d'abattoir de 10 mois	95.61	45.07	26.86	0.960	37.80	4.63	21.01	36.56	56.79	29.11	26.77
<b>Mélange d'AFO</b>											
Mélange de litière de bétail granulé	93.76	60.60	32.27	1.840	44.17	10.47	30.63	14.73	49.30	0.68	9.54
Mélange de litière de poule et de fumier granulé	92.04	63.27	35.46	2.300	40.04	11.52	31.76	16.68	47.19	12.82	16.89
Compost d'un mélange de tourbe et de crevettes	92.67	68.64	38.53	1.660	24.75	3.80	30.61	40.92	48.28	79.83	57.51
Compost d'un mélange de FTCA	90.32	79.26	44.72	2.130	33.87	1.44	18.51	46.19	34.60	101.87	70.88
Compost d'un mélange de crevette, fumier et mousse de tourbe	89.89	82.23	46.16	2.080	35.05	-3.96	21.93	46.97	39.12	93.55	71.55
Compost d'un mélange de farine de crabe et d'algues marines	91.54	75.12	40.92	1.990	18.95	10.68	29.21	41.17	62.59	43.62	35.55

## Annexe 2 : Programme SAS pour l'analyse en procédure MIXED.

```

Proc format;
value fumfmt 1='paille' 2='ripe' ;
run;

data Dolbec;
do temps=1 to 3;
  do fum=1 to 2;
    do rep=1 to 3;
      do prof=1 to 4;

input nmin;
output;
  end;
  end;
  end;
end;

cards;
;

Proc print data=Dolbec;
title 'analyse en mesure répété pour 1 azote mineral ';
run;
*ods output diffs = diffs;

proc mixed data=Dolbec;
class fum rep prof temps;
model nmin = fum | prof | temps;
random rep(fum);
repeated temps / subject=prof*rep(fum) type=ar(1);
lsmeans fum/pdiff;
lsmeans prof/pdiff;
lsmeans prof*temps/pdiff;
lsmeans fum*prof*temps/pdiff;
run;

proc sort data=Dolbec; by fum;
proc print data=Dolbec;
where fum=fum;
run;

proc sort data=Dolbec; by fum;
proc print data=Dolbec;
where prof=prof;
run;

```

# Influence of litter type on transformations of livestock manure in stockpiles

Marie-Ève Tremblay, Léon-Étienne Parent, and Nicolas Samson  
 ERSAM, Dpt. Soils and Agrifood Engin., Université Laval, Québec

27<sup>th</sup> European Organic Conference  
 University of Guelph  
 January 24 - 27<sup>th</sup>  
 2008

## Introduction

In beef feedlot operations, manure is often stored in the field in windrows until spreading. The seasonal storage of beef manure in stockpiles may affect carbon (C) and nitrogen (N) contents depending on litter type. The  $N-NH_4^+$  is transformed into  $N-NO_3^-$ . However, biochemical transformations in manure stockpiles remain poorly documented.

## Objective

Analyze the time change in manure biochemical fractions in two stockpiles during seasonal storage in stockpiles in the field.

## Material & methods

- SM: oat and barley straws + manure
- WCM: woodchip + manure
- Stockpiles sampled at four depths: 0-20 / 20-40 / 40-60 / 60-80 cm
- Samples collected in: June, August, and November 2007

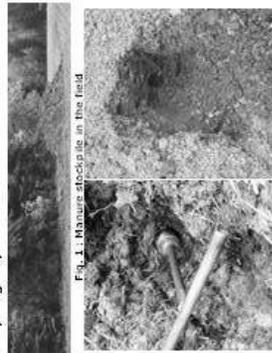


Fig. 1. Manure stockpile in the field

Fig. 2. SM (left) and WCM (right)

- Measurements:
  - biological stability index: a measure of stable carbon
  - $BSI = 2.112 - 2.009 \text{ SOL} - 2.378 \text{ NH} - 2.216 \text{ CF} + 0.840 \text{ LIC}$
  - C and N contents
  - $NH_4^+-N$  and  $N-NO_3^-$  concentrations
- Statistics (Proc Mixed SAS v 9.1.3)

## Results & discussion

The  $NH_4^+-N/N-NO_3^-$  ratio is an index of compost maturity. A ratio < 10 indicates a stabilized product (Fig. 3).  
 ►The  $N-NH_4^+ / N-NO_3^-$  ratio decreased with time.  
 ►The SM stockpile showed more uniform nitrification across depth compared to WCM. Aerobic conditions occurred in the centre of the SM stockpile only.

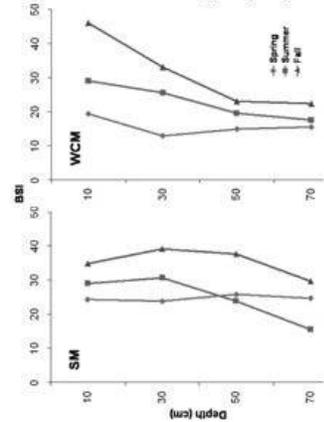


Fig. 4. Time change of BSI as related to depth

The lignin to total N (LIC:N) ratio is related to potentially mineralizable N as a fraction of organic N, using an independent dataset (Fig. 5).

- The LIC:N ratio remained stable in SM about a value of 9.
- In the fall, the LIC:N ratio of WCM increased, indicating less labile nitrogen in the stockpile compared to spring or summer (Fig. 6).

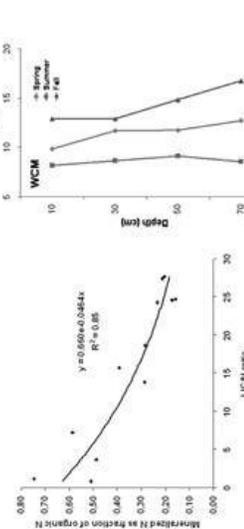


Fig. 5. Relationship between potentially mineralizable organic N and the LIC:N ratio

## Conclusions

The BSI as surrogate of stable C increased during the season in a uniform manner in the SM stockpile and primarily at the surface of the WCM stockpile. The LIC:N ratio as an index of labile organic N in the manure remained stable across depths down to 80 cm in the SM stockpile but generally increased with time and depth in the more compacted WCM stockpile. In the fall, straw litter provided a more uniform manure in terms of C and N composition compared to the WCM manure.

## References

Larney, F.J., D.M. Sullivan, K.E. Buckley & B. Eghball, 2006. The role of composting in recycling manure nutrients. Can. J. Soil Sci. 86:597-611.  
 Parton, W.J., D.S. Schimel, C.V. Cole & D.S. Ojima, 1987. An analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grassland. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:1173-1179.

# 'Carbon' and 'nitrogen' values of organic amendments and fertilizers



Marie-Ève Tremblay, Cargèle Nduwamungu, Léon-Étienne Parent and Martin Anders Bolinder



ERSAM, Dpt. Soils and Agrifood Engin., Université Laval, Québec, Canada

codis  
2008

## Introduction

The C and N cycles are biologically linked. The C and N pools each comprise a recalcitrant fraction and its complement, the labile fraction. The isohumic coefficient ( $k_i$ ) is the fraction of added C that remains recalcitrant in the long term. A biological stability index (BSI) computed from biochemical fractions of organic products directly determines recalcitrant C. Labile organic N can be assessed from a conversion equation such as the Lignin/N (Parton et al., 1987).

## Objectives

Derive recalcitrant and labile C and N pools of organic fertilizers and amendments from BSI, lignin, and N analyses.

Compare BSI/N to Lignin/N as indexes of mineralizable N in organic products added to soil.

## Material & methods

**60 organic products** : composts, manures, organic fertilizers and crop residues.

**Fractions measured** (modified van Soest and Weende methods) :

- SOL : soluble
- HEM : hemicellulose
- CEL : cellulose
- LIC : lignin + cutin
- CF : crude fibre

BSI : biological stability index

$$BSI = 2.112 - 2.009 SOL - 2.378 HEM - 2.216 CF + 0.840 LIC$$

**Loss on ignition** : ashing at 550°C.

**Total C and N** : combustion LECO  
**Potentially mineralizable N (N<sub>p</sub>)** : 26-weeks incubation of twelve composts in a sandy soil.

## Results & discussion

BSI was useful to derive the two pools of C and N as follows:

- Labile C is computed as the complement of BSI.
- Labile N is computed from its relationship with BSI/N.
- Recalcitrant N is the complement of labile N.
- Labile N divided by total N represent the N efficiency coefficient of organic products.

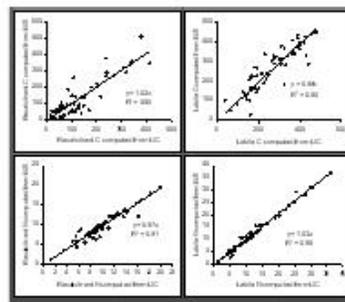


Fig. 1. Relationships between labile or refractory forms of C and N computed from the BSI or the LIC fraction.

The LIC/N and BSI/N ratios showed similar relationships with N<sub>p</sub> (Fig. 2). However, BSI values have to be constrained within a scale between 0 and 1. LIC are always positive and less than 1. The LIC fraction was closely related to BSI (Fig.3).

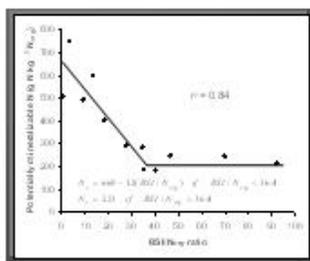


Fig. 2. Relationship between potentially mineralizable organic N and the BSI/N ratio.

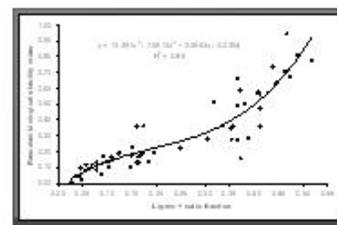


Fig. 3. Relationship between the LIC fraction and rescaled BSI of 60 organic products.

## Conclusions

Organic products added to soil contain recalcitrant and labile C and N fractions that can be assessed by laboratory analyses. Total N and BSI computed from SOL, HEM, CF, and LIC fractions, are required to quantify both C and N pools. The N<sub>p</sub> can be predicted by LIC/N or BSI/N ratios. However, LIC, total C, and total N suffice to derive the refractory and labile C and N pools.

## References

- AFNOR. 2005. Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique - Méthode de caractérisation de la matière organique par solubilisations successives. Association Française de Normalisation, Norme XP U 44-162, Paris, France.
- Linères, M. & Djakovitch, J.L. 1993. Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. p. 159-168. In Decroux, J. & Ignazi, J.C. (ed.) Matières organiques et agriculture. 4e journée de l'analyse de terre (Gemmas). 5e forum de la fertilisation raisonnée (Comifer) 16-18 nov. 1993.
- Parton, W.J., Schimid, D.S., Cole, C.V. & Ojima, D.S. 1987. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grassland. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 1173-1179.

