

CARGÈLE NDUWAMUNGU

**STABILITÉ BIOLOGIQUE ET POUVOIR TAMPON
DES AMENDEMENTS ET DES ENGRAIS
ORGANIQUES**

Thèse présentée
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de doctorat en sols et environnement
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

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

2006

Résumé court

La présente étude menée sur 30 amendements et engrais organiques (AEO) visait (i) à établir un lien entre des indices du C organique stable, (ii) à déterminer les indices de stabilité du C organique les plus fiables pour prédire le potentiel de minéralisation de l'azote, (iii) à développer une expression intégrale du pouvoir tampon applicable à des courbes de titrage d'allure variable, et (iv) à déterminer les cations acides et basiques les plus reliés au pouvoir tampon de ces AEO; dans la perspective d'optimiser la formulation des engrais organo-minéraux.

L'indice de stabilité biologique (ISB), le degré d'humification (DH) déterminé par spectrofluorimétrie et l'absorbance à 600 nm ajustée à la concentration en C organique de la même solution (A6C) étaient interchangeable ($R^2 = 0,96$ à $0,99$) pour estimer la stabilité biologique des AEO. L'azote potentiellement minéralisable était mieux corrélé à l'A6C, au DH et à l'ISB ($r = -0,86$ à $-0,90$) qu'au rapport C/N ($r = -0,63$ à $-0,68$). En revanche, le DH et l'ISB étaient plus précis pour prédire le potentiel de minéralisation de N que l'A6C pour les AEO moins humifiés. Parmi les indices de stabilité du C organique testés, dont l'acquisition était relativement rapide, le DH serait préférable pour prédire la stabilité du C organique et le potentiel de minéralisation de l'azote des AEO. Pour les 30 AEO, la séparation médiane entre les 3 groupes de stabilité (faible, moyenne et élevée) en fonction de l'ISB était respectivement de 56% et de 79%. Les AEO de stabilité biologique élevée pourraient servir d'amendements humigènes, tandis que ceux de stabilité biologique faible serviraient plutôt d'engrais organiques.

L'expression intégrale du pouvoir tampon (PT) développée dans cette étude était applicable à des courbes de titrage d'allure variable et permettait de définir un pouvoir tampon global incluant à la fois les traitements acide et basique. Le pouvoir tampon global est important dans l'optimisation de la formulation des engrais organo-minéraux incluant des engrais minéraux acides et basiques. En moyenne, pour les 30 AEO, le pouvoir tampon à l'acidité (PT_{H^+}) selon l'expression linéaire ($34,9 \text{ cmol H}^+ \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) était plus important que le pouvoir tampon à l'alcalinité ($20,7 \text{ cmol OH}^- \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$). Par rapport à l'eau déminéralisée (référence) dont le pouvoir tampon à l'acidité est de 0%, la séparation médiane entre les 3 groupes de PT_{H^+} faible, moyen et élevé (expression intégrale) était respectivement de 58% et de 73%. Dix-neuf des 30 AEO se retrouvaient

dans le groupe de PT_{H^+} élevé et ils seraient plus propices à entrer en formulation avec des engrais minéraux à caractère acide. Le PT_{H^+} selon l'expression intégrale pourrait être prédit à l'aide de la teneur en Ca (total et échangeable) et du pH_{CaCl_2} ($CaCl_2$ 0,01 mol L⁻¹), $R^2 = 0,78$; des données que l'on peut trouver facilement dans les rapports d'analyse des AEO, permettant ainsi de faire des économies de ressources.

Résumé long

La stabilité biologique des amendements et des engrais organiques (AEO) peut affecter le potentiel de minéralisation de l'azote. Leur résistance au changement brusque de pH influence leur devenir dans un milieu acide ou basique. Le C organique (C_{org}) stable et le pouvoir tampon (PT) sont donc des propriétés déterminantes pour une utilisation rationnelle des amendements et des engrais organiques (AEO), plus particulièrement dans la formulation des engrais organo-minéraux. Certains indices de C_{org} stable peuvent être acquis d'une façon relativement rapide, tandis que d'autres exigent des incubations de longue durée pour les obtenir. La présente étude visait à (i) à établir un lien entre une sélection d'indices de C_{org} stable, (ii) à déterminer les indices de stabilité du C_{org} les plus reliés au potentiel de minéralisation de l'azote, (iii) à développer une expression intégrale du pouvoir tampon applicable à des courbes de titrage d'allure variable et (iv) à déterminer les cations acides et basiques les mieux reliés au pouvoir tampon. Trente AEO représentatifs de ceux qui sont couramment utilisés au Québec (Canada) ont été testés.

Six indices de C_{org} stable ont été déterminés: le degré d'humification déterminé par spectrofluorimétrie (DH), le rapport entre l'absorbance à 600 nm et la concentration en C organique de la même solution (A6C), le logarithme du rapport entre les absorbances à 400 nm et à 600 nm ($\Delta\log K$), l'indice pyrophosphate (IP), ainsi que l'indice de stabilité biologique (ISB) et la fraction de carbone résiduel (FCR) estimés à l'aide des fractions organiques des AEO et des coefficients obtenus de la littérature. Douze AEO de stabilité différente ont été ensuite incubés dans 2 sols de texture différente pour évaluer leur potentiel de minéralisation de l'azote organique.

L'analyse statistique a donné les meilleures relations linéaires entre DH, A6C et ISB ($R^2 = 0,97, 0,99$ et $0,96$, respectivement) et a montré que le potentiel de minéralisation de l'azote était mieux corrélé à ces indices de C_{org} stable ($r = -0,86$ à $-0,90$) qu'au rapport C/N ($r = -0,63$ et $-0,68$). En admettant que quand l'ISB tend vers zéro, le potentiel de minéralisation de l'azote devrait tendre vers le maximum ($1000 \text{ g N kg}^{-1} \text{ N}$ organique), on a observé que l'A6C était peu fiable pour prédire le potentiel de minéralisation de l'azote des AEO peu humifiés. L'analyse de regroupement des 30 AEO en 3 groupes de stabilité biologique faible, moyenne, et élevée en fonction de

l'ISB a permis d'établir la séparation médiane à 56% et à 79%, respectivement. On en a conclu que le DH, l'A6C et l'ISB pouvaient être utilisés de façon interchangeable pour prédire la stabilité du C organique des AEO. En revanche, parmi les indices de stabilité du C_{org} testés et dont l'acquisition est relativement rapide, le DH serait préférable pour prédire la stabilité du C_{org} et le potentiel de minéralisation de l'azote des AEO. Les AEO dont la stabilité biologique est élevée devraient être considérés comme des amendements humigènes, tandis que ceux dont la stabilité biologique est faible serviraient plutôt d'engrais organiques. Ces derniers seraient propices à entrer dans les formulations d'engrais organo-minéraux, puisqu'il faut que les éléments nutritifs qu'ils contiennent soient disponibles aux plantes au cours de la saison culturale.

Outre la stabilité biologique, le pouvoir tampon est important pour la prescription d'AEO à combiner avec des engrais minéraux acidifiants ou alcalifiants pour la formulation d'engrais organo-minéraux. Trois expressions de détermination du pouvoir tampon ont été testées: deux issues de la littérature (linéaire et ponctuelle) et une expression intégrale développée dans cette étude. Le pouvoir tampon ainsi obtenu a été relié à l'acidité et à l'alcalinité des AEO par analyse de régression linéaire multiple.

L'expression intégrale était applicable à des courbes de titrage d'allure variable et elle permettait de définir un pouvoir tampon global incluant à la fois les traitements acides et basiques. En moyenne, la quantité d'acide nécessaire pour une variation d'une unité de pH était plus élevée que celle de la base, respectivement $34,9 \text{ cmol H}^+ \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$ et $20,7 \text{ cmol OH}^- \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$ dans le cas de l'expression linéaire du pouvoir tampon. Le PT_{H^+} à l'acidité (PT_{H^+}) obtenu avec l'expression intégrale était le plus relié, d'une part, à l'acidité totale échangeable et à l'alcalinité potentielle ($R^2 = 0,73$) et, d'autre part, aux cations acides et basiques ($R^2 = 0,78$). Par rapport à l'eau déminéralisée (référence) dont le PT_{H^+} est de 0%, la séparation médiane obtenue suite à l'analyse de regroupement des 30 AEO en 3 classes de PT_{H^+} faible, moyen et élevé (expression intégrale) était respectivement de 58% et de 73%. Dix-neuf des 30 AEO avaient un PT_{H^+} élevé. En conclusion, (i) l'expression intégrale était plus applicable à des courbes de titrage d'allure variable que les expressions linéaire et ponctuelle, (ii) le pouvoir tampon global est important pour la formulation des engrais organo-minéraux incluant à la fois des engrais acides et basiques, (iii) les AEO dont le PT_{H^+} est élevé seraient plus propices à entrer dans des formulations d'engrais organo-minéraux incluant des engrais minéraux

acides, et (iv) le PT_{H^+} selon l'expression intégrale pourrait être estimé à l'aide de la teneur en Ca (total et échangeable) et du pH_{CaCl_2} ($CaCl_2$ 0,01 mol L⁻¹); des données que l'on peut facilement obtenir dans les rapports d'analyses courantes des AEO, permettant en conséquence de faire des économies de ressources.

Avant-propos

Cette section est constituée de trois parties principales. La première porte sur l'organisation de la thèse, la deuxième sur les remerciements et la troisième sur la dédicace.

Le premier chapitre correspond à l'introduction où le but de l'étude est annoncé. Le deuxième chapitre est constitué de la revue de littérature qui présente l'état d'avancement des connaissances relatives au sujet d'étude.

Les chapitres 3 et 4 présentent les résultats de notre étude. L'acquisition et le traitement des données ainsi que la rédaction de ces chapitres ont été presque exclusivement réalisés par moi, sans pour autant négliger le soutien technique des uns et des autres.

Le troisième chapitre portant sur les indices de C organique stable et sur le potentiel de minéralisation de l'azote est constitué d'un manuscrit d'article en anglais qui a été soumis pour publication à la revue scientifique «Journal of Environmental Quality» dont le numéro de référence est Q06-0277. Les auteurs dans l'ordre sont: Cargèle Nduwamungu, Léon-Étienne Parent, Josée Fortin et Lotfi Khiari.

Le quatrième chapitre qui porte sur les expressions et les modèles de prédiction du pouvoir tampon est constitué d'un manuscrit d'article en français à soumettre pour publication à la revue scientifique «Canadian Journal of Soil Science». Les auteurs dans l'ordre sont: Cargèle Nduwamungu, Lotfi Khiari, et Léon-Étienne Parent.

Le cinquième et dernier chapitre est constitué d'une conclusion générale qui récapitule les principaux points de l'étude et des recommandations d'application et d'étude.

Les références ont été présentées selon le style de la revue scientifique «Canadian Journal of Soil Science», à l'exception du chapitre 3 où il s'agit du style de la revue «Journal of Environmental Quality». Les références citées dans le 1^{er} et le 2^{ième} chapitre sont présentées à la fin du 2^{ième} chapitre, tandis que celles qui sont citées dans les autres chapitres sont présentées à la fin de chaque chapitre.

L'aboutissement de ce travail de recherche a été l'œuvre de plusieurs personnes et organismes que je ne peux pas énumérer de façon exhaustive. Je tiens particulièrement à évoquer ceux qui m'ont suivi du début à la fin de ce programme et ceux qui ont évalué ce travail, tout en appréciant profondément l'assistance des autres.

En passant, je tiens à dire merci au Burundi qui m'a offert la formation de base (Séminaires de Buta et de Mureke) et qui m'a permis de découvrir le monde, à la Chine (Université de Zhejiang) qui m'a préparé à ma carrière d'agronome, au Canada en général et au Québec en particulier qui m'ont ouvert leur porte, et aux universités de Sherbrooke et Laval qui m'ont permis de garder ma flamme scientifique allumée.

J'adresse d'abord mes sincères remerciements au Dr Léon-Étienne Parent, agronome, professeur au département des sols et génie agroalimentaire de l'Université Laval, pour avoir accepté de diriger mon travail de recherche. Je garderai en mémoire sa simplicité, sa rigueur scientifique et la confiance qu'il a développée en moi. J'ose espérer continuer à bénéficier de son expérience au-delà de ce programme.

J'ai beaucoup apprécié l'encadrement reçu de mon co-directeur, Dr Lotfi Khiari, professeur au département des sols et génie agroalimentaire de l'Université Laval, qui a su être présent chaque fois que j'avais besoin de lui et avec une attention particulière, malgré le volume de travail qu'il avait. Nos discussions m'ont beaucoup aidé à améliorer la qualité de ce travail. Qu'il y trouve l'expression de ma reconnaissance et l'espoir de continuer d'apprendre de lui.

Je saisis aussi cette occasion pour remercier la Dre Josée Fortin, professeure au département des sols et génie agroalimentaire de l'Université Laval, qui a accepté de faire la prélecture de cette thèse et de faire partie du jury d'évaluation. Ses commentaires constructifs et la documentation qu'elle a mise à ma disposition ont permis d'augmenter la qualité scientifique de cette thèse.

Je remercie aussi le Dr Laurent Thuriès, chargé de recherche (chercheur scientifique) de l'entreprise Phalippou-Frayssinet SAS (fertilisants organiques), accueilli au centre international de recherche agronomique pour le développement (CIRAD), à Montpellier (France) et le Dr Martin Chantigny, agronome, chercheur au centre de recherche

d'agriculture et d'agroalimentaire Canada à Ste-Foy (Québec) qui ont accepté de faire partie des membres du jury d'évaluation de cette thèse. De plus, j'ai beaucoup apprécié l'accès au laboratoire de Dr Martin Chantigny et collaborateurs pour une partie de cette étude et l'assistance de Nicole Bissonnette.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude au Fonds québécois de recherches sur la nature et les technologies (FQRNT), au Conseil des recherches en pêche et en agroalimentaire du Québec (CORPAQ), à Cultures Dolbec Inc., à la Ferme Daniel Bolduc et Fils (1980) Inc., et au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur soutien financier. Je remercie aussi les Composts du Québec et Envirogain pour m'avoir fourni une partie des échantillons qui ont servi dans cette étude. J'ai aussi apprécié le soutien technique de Serges Groleau du département de génie chimique, de Francine Giguère du département des sciences animales et de Richard Desmeules du département de statistiques, à l'Université Laval.

J'aimerais aussi dire merci à tous les membres de l'équipe de recherche en sols et environnement (Université Laval) pour leur soutien technique et moral, sans oublier les amis et connaissances qui ont créé pour moi un environnement favorable aux études. Quant au parrain et à la marraine d'Altessa, Dr N'dayegamiye Adrien et Dre Bipfubusa Marie, ainsi qu'à leur famille, je dis merci pour l'attention qu'ils réservent à l'épanouissement de ma famille et aux discussions scientifiques enrichissantes que nous partageons.

Un remerciement particulier est adressé à mon épouse (Clotilde Kigeme) et à notre fille (Altessa Kigeme Masso) pour avoir supporté mon absence pour des raisons académiques pendant les moments où elles avaient plus besoin de ma présence morale et physique.

Enfin, je dédie cette thèse à mes chers parents (Jacques Singirankabo et Immaculée Ncamurwanko) et à mes frères et sœurs pour qui je me sens respectivement comme un enfant et un frère prodigue, indépendamment de ma volonté.

Table des matières

RÉSUMÉ COURT	II
RÉSUMÉ LONG.....	IV
AVANT-PROPOS	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	X
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX	XIV
LISTE DES ACRONYMES, DES SYMBOLES ET DES SIGLES	XVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
2.1 Stabilité biologique des substances organiques.....	5
2.1.1 Évaluation de la maturité et de la stabilité biologique.....	5
2.1.1.1 Méthodes empiriques	6
2.1.1.2 Méthodes physiques.....	6
2.1.1.3 Méthodes biologiques et microbiologiques.....	6
2.1.1.4 Méthodes chimiques et biochimiques.....	7
2.1.1.5 Facteurs affectant la fluorescence et l'absorbance des substances humiques.....	10
2.1.1.6 Carbone potentiellement résistant à la minéralisation	13
2.1.2 Effet de la stabilité biologique sur la fertilité des sols.....	14
2.1.2.1 Généralités.....	14
2.1.2.2 Effet de la stabilité biologique sur la minéralisation de l'azote.....	16
2.2 Pouvoir tampon des substances organiques.....	21
2.2.1 Détermination du pouvoir tampon.....	21
2.2.2 Facteurs de la solution affectant le pouvoir tampon.....	23
2.2.3 Facteurs de la solution affectant les mesures potentiométriques du pH.....	24
2.2.4 Propriétés des substances organiques affectant leur pouvoir tampon	24
2.2.5 Effet du pouvoir tampon des substances organiques sur la fertilité des sols ..	27
2.3 Acidification et alcalinisation des sols par des engrais	29
2.4 Effet de la stabilité biologique et du pouvoir tampon sur l'efficacité des engrais organo-phosphatés	30
2.5 Problématique de recherche.....	31
2.5.1 Hypothèses de recherche.....	31

2.5.2	Objectifs spécifiques.....	32
2.6	Références	33
CHAPITRE 3 ORGANIC CARBON STABILITY AND NET NITROGEN MINERALIZATION OF ORGANIC AMENDMENTS AND FERTILIZERS		
		51
3.1	Résumé	52
3.2	Abstract.....	53
3.3	Introduction	54
3.4	Material and methods.....	56
3.4.1	Organic materials.....	56
3.4.2	Chemical and biochemical analysis of OAFs	57
3.4.3	Humification indices of OAFs	59
3.4.4	Soil analysis and incubation study.....	60
3.4.5	Statistical and numerical analyses	62
3.5	Results and discussion	63
3.5.1	Properties of organic amendments and fertilizers	63
3.5.2	Relationships between biochemical composition and indices of stable organic C.....	63
3.5.3	Classification of OAFs according to the biological stability index.....	64
3.5.4	Mineralization of organic N incubated in mineral soils.....	65
3.6	Conclusion.....	67
3.7	Acknowledgements	67
3.8	References	68
CHAPITRE 4 EXPRESSIONS ET MODÈLES DE PRÉDICTION DU POUVOIR TAMPON DES AMENDEMENTS ET DES ENGRAIS ORGANIQUES.....		
		90
4.1	Résumé	91
4.2	Abstract.....	92
4.3	Introduction	93
4.4	Théorie sur la quantification du pouvoir tampon.....	95
4.4.1	Expressions linéaire, ponctuelle, et intégrale du pouvoir tampon.....	95
4.4.2	Forme de l'expression intégrale du pouvoir tampon des AEO	98
4.5	Matériel et méthodes.....	99
4.5.1	Amendements et engrais organiques	99
4.5.2	Courbe d'évolution du pH des AEO.....	102

4.5.3	Quantification du pouvoir tampon des AEO.....	103
4.5.4	Analyse numérique et statistique.....	103
4.6	Résultats et discussion	104
4.6.1	Acidité totale échangeable et alcalinité potentielle des AEO	104
4.6.2	Avantages de l'expression intégrale du pouvoir tampon.....	106
4.6.3	Pouvoir tampon des AEO.....	107
4.6.4	Relation entre le pouvoir tampon, l'acidité et l'alcalinité des AEO.....	108
4.7	Conclusion.....	111
4.8	Remerciements.....	111
4.9	Références	112
CHAPITRE 5 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS		130
5.1	Conclusions générales.....	130
5.2	Recommandations d'application.....	132
5.3	Recommandations d'étude	133
ANNEXE A DONNÉES SUR LA CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DES 30 AMENDEMENTS ET ENGRAIS ORGANIQUES TESTÉS		135
ANNEXE B DONNÉES SUR LES ANALYSES PÉRIODIQUES DE L'AZOTE INORGANIQUE ISSU DE LA MINÉRALISATION DES 12 AMENDEMENTS ET ENGRAIS ORGANIQUES INCUBÉS DANS UN SABLE ET DANS UN LOAM LIMONEUX		145

Liste des figures

Figure 3.1	Relationship between the spectrofluorimetric (HD) and the spectrophotometric (A6C) humification indices.....	76
Figure 3.2	Relationship between selected indices of stable organic carbon.....	77
Figure 3.3	Relationships between potentially mineralizable N (g mineral N kg ⁻¹ organic N) and three C stability indices.....	78
Figure 4.1	Évolution du pH d'une substance hypothétique [f(x)] en présence d'un acide et d'une base	118
Figure 4.2	Évolution du pH de l'eau déminéralisée [f(x)] et d'une substance hypothétique [g(x)] en présence d'un acide et d'une base.....	119
Figure 4.3	Évolution du pH de l'eau déminéralisée [f(x)], du compost de boues de papeteries âgé de 6 mois [g(x)] et du fumier de volaille granulé [h(x)] en présence de H ₂ SO ₄ et de NaOH.....	120

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Répartition de l'azote dans les fractions de substances organiques	16
Tableau 2.2	Minéralisation nette de quelques fumiers incubés pendant 18 mois	17
Tableau 2.3	Modèles de la cinétique de minéralisation de l'azote	19
Tableau 2.4	Exemples d'engrais minéraux acides et basiques	29
Tableau 2.5	Action alcalinisante ou acidifiante des engrais minéraux	29
Table 3.1	Chemical properties of 30 organic amendments and fertilizers from Quebec	79
Table 3.2	Biochemical properties of 30 organic amendments and fertilizers from Quebec	81
Table 3.3	Selected physical and chemical properties of the soils used in the nitrogen mineralization test on the selected OAFs	82
Table 3.4	Correlation between organic fractions of 30 Quebec OAFs	83
Table 3.5	Correlation between humification indices and organic fractions of 30 Quebec OAFs	84
Table 3.6	Correlation among stable organic carbon indices across 30 Quebec OAFs	85
Table 3.7	Cluster analysis across 30 Quebec OAFs varying in Biological stability index	86
Table 3.8	Organic N mineralization of 12 organic amendments and fertilizers (OAFs) added to two soils of contrasting texture	87
Table 3.9	Net N mineralization of 12 organic fertilizers and amendments (4 per C stability group) after a 26 wk incubation period in a sand or a silt loam	88
Table 3.10	Correlation between potentially mineralizable N and indices of organic C stability in 12 Quebec OAFs	89
Tableau 4.1	Propriétés des amendements et des engrais organiques (AEO)	121
Tableau 4.2	Variation du pouvoir tampon (PT) déterminé selon l'expression linéaire en fonction de la portion de la courbe considérée	123
Tableau 4.3	Pouvoirs tampons des AEO déterminés avec les 3 expressions	124
Tableau 4.4	Corrélation entre les pouvoirs tampons des 30 AEO déterminés avec les 3 expressions	125
Tableau 4.5	Classification des AEO selon le pouvoir tampon à l'acidité déterminé à l'aide de l'expression intégrale	126
Tableau 4.6	Relation entre le pouvoir tampon, l'alcalinité potentielle et l'acidité totale échangeable des AEO selon la procédure de régression linéaire multiple	127
Tableau 4.7	Corrélation entre les propriétés chimiques relatives à l'alcalinité et à l'acidité des amendements et des engrais organiques	128
Tableau 4.8	Relation entre le pouvoir tampon, les cations acides et basiques des AEO selon la procédure de régression linéaire multiple	129
Tableau A.1	Codes d'identification des 30 amendements et engrais organiques testés	136
Tableau A.2	Fractionnement des 30 amendements et engrais organiques (AEO) par solubilisation et par perte au feu	137
Tableau A.3	Sélection d'indices d'humification et de carbone organique résiduel des 30 AEO	138

Tableau A.4	Teneur en éléments totaux des 30 AEO.....	139
Tableau A.4	Teneur en éléments totaux des 30 AEO (suite).....	140
Tableau A.5	Al, Ca, K, Mg, Na échangeables et conductivité électrique des 30 AEO	141
Tableau A.6	Acidité et alcalinité des 30 amendements et engrais organiques	142
Tableau A.7	Variation du pH (ΔpH) de l'eau déminéralisée et des 30 AEO en en présence de H₂SO₄ et de NaOH dilués	143
Tableau A.8	Pouvoir tampon des 30 AEO selon les expressions intégrale, linéaire et ponctuelle	144
Tableau B.1	Évolution dans le temps de l'azote inorganique issu de la minéralisation des 12 AEO incubés dans un sol sableux	146
Tableau B.2	Évolution dans le temps de N inorganique issu de la minéralisation des 12 AEO incubés dans un sol loam limoneux	147

Liste des acronymes, des symboles et des sigles

A6C	Rapport de l'absorbance à 600nm sur la concentration en C organique (<i>Ratio of absorbance at 600 nm to organic C concentration</i>)
ADF	Fibre insoluble dans un détergent acide (<i>Acid detergent fibre</i>)
ADL	Lignine insoluble dans l'acide (<i>Acid detergent lignin</i>)
AEO	Amendements et/ou engrais organiques
BSI	<i>Biological stability index</i>
C_{org}	Carbone organique
CEL	Cellulose
CF	<i>Crude fibre</i> (Cellulose brute)
DH	Degré d'humification
EI	Expression intégrale
EL	Expression linéaire
EOM	Engrais organo-minéraux
EP	Expression ponctuelle
FCR	Fraction de C résiduel
FRC	<i>Fraction of residual C</i>
HD	<i>Humification degree</i>
HEM	Hemicelluloses (<i>Hemicelluloses</i>)
HI	<i>Humification index</i>
IH	Indice d'humification
IP	Indice pyrophosphate
ISB	Indice de stabilité biologique
LIC	Lignine + cutine (<i>lignin+cutin</i>)
ΔlogK	Logarithme du rapport des absorbances à 400 nm et à 600 nm (<i>Logarithm of the ratio of absorbances at 400 nm and at 600 nm</i>)
LOI	<i>Loss on ignition</i> (perte au feu)
NDF	Fibre insoluble dans un détergent neutre (<i>Neutral detergent fibre</i>)
N_{org}	Azote organique
OAF	<i>Organic amendment and/or fertilizer</i>
PEOC	<i>Pyrophosphate extractable organic C</i>
PI	<i>Pyrophosphate index</i>
PT	Pouvoir tampon

SOL	Fraction soluble (<i>Soluble fraction</i>)
TOC	<i>Total organic carbon</i> (carbone organique total)
WEOC	<i>Water extractable organic C</i>

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le règlement sur les exploitations agricoles dans la province de Québec (Canada) impose des restrictions aux agriculteurs quant à la quantité de déjections animales qu'ils peuvent étendre sur les terres agricoles dans le respect de la loi sur la qualité de l'environnement (MENV 2002). En plus des déjections animales, des matières résiduelles fertilisantes (MRF) sont proposées aux utilisateurs potentiels dans le cadre de la politique québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008 (MEF 1998; Allaire et Parent 2004a; Hébert 2004). Au Québec, l'épandage (parfois excessif) des fumiers ou des lisiers et des MRF est une des activités agricoles qui créent beaucoup de pression sur l'environnement (MENV 2003).

En 2003, la production annuelle des déjections animales au Québec était de l'ordre de 32 millions de mètres cubes y compris les eaux de dilution et la litière (MENV 2003). De plus, on valorisait environ 1,8 millions de tonnes humides de MRF, en milieu agricole (Hébert 2004). Les MRF sont essentiellement des biosolides, traditionnellement appelés boues, d'origine municipale ou industrielle et des composts (Hébert 2004). Devant une telle diversité de substances organiques, il est important de se doter de critères d'efficacité agro-environnementale afin de permettre un choix éclairé aux utilisateurs potentiels (Gale et al. 2000). La stabilité biologique et le pouvoir tampon (PT) sont deux propriétés des substances organiques utilisées en agriculture qu'il est important de déterminer en vue de leur utilisation rationnelle, particulièrement dans l'industrie des amendements organiques, des engrais organiques et des engrais organo-minéraux.

La stabilité biologique est un indicateur de l'habilité des substances organiques à résister à la minéralisation. Elle détermine la durée de leurs effets sur la fertilité des sols (Robin et al. 1997; Pypers et al. 2005). L'étude de Bipfubusa et al. (2005) a montré que l'utilisation des biosolides mixtes de papetières compostés permettait la formation

d'agrégats du sol plus stables à l'eau que les biosolides mixtes de papetières frais. Cette différence a été expliquée par l'accumulation du C qui dépend de la maturité et de la nature des substances organiques (Helgason et al. 2005). L'utilisation des substances organiques instables peut détériorer la fertilité du sol en entraînant entre autre l'immobilisation de N et la déficience en O₂ (Inbar et al. 1990). En plus, un des critères d'amélioration de la formulation des engrais organo-minéraux (EOM) est le niveau d'humification des substances organiques (Alianiello et al. 1999; Vaillancourt et al. 1999). Il est important d'identifier des méthodes rapides et fiables d'estimation de la stabilité biologique pour l'utilisation rationnelle des substances organiques, en agriculture.

Il existe des tests biologiques, chimiques, physiques et voire empiriques qui permettent d'estimer la maturité des substances organiques (Iglesias Jiménez et Garcia 1989; Inbar et al. 1990; Duval 1993). Toutefois, les paramètres biochimiques ont été rarement utilisés comme critères de qualité de ces substances (Ayuso et al. 1996). Les analyses biochimiques pour déterminer la stabilité biologique portent essentiellement sur les indices d'humification et les fractions des substances organiques. Différentes méthodes de détermination des indices d'humification qui se basent sur l'aromaticité et les substitutions hétéroatomiques ont été développées comme la résonance magnétique nucléaire (Inbar et al. 1989), la transformée de Fourier de la réflectivité diffuse de l'infrarouge (Chefetz et al. 1996), la résonance de spins électroniques (Milori et al. 2002), la spectroscopie de fluorescence (Senesi et al. 1991), et l'absorptivité (Ikeya et Watanabe 2003).

Les substances organiques peuvent être fractionnées en fraction soluble, hemicelluloses, cellulose, lignine + cutine, et en cellulose brute par solubilisation (Linères et Djakovitch 1993; Robin 1997), ou en cendres et en matière organique par perte au feu (Konen et al. 2002). À l'aide des modèles de régressions linéaires multiples où le C organique résiduel était exprimé en fonction des fractions de substances organiques, Linères et Djakovitch (1993) et Robin (1997) ont respectivement développé deux indicateurs du carbone organique stable, l'indice de stabilité biologique (ISB) et la fraction du carbone résiduel (FCR). Deux compartiments de la matière organique selon le potentiel de minéralisation du C, un stable (cellulose et lignine) et un autre labile (fraction soluble et hemicelluloses) sont souvent évoqués (Chaussod et al. 1997).

La détermination des indices d'humification est relativement facile et rapide par rapport au C organique résiduel obtenu suite à des tests d'incubation. Ainsi, l'établissement d'un lien entre ces indicateurs permettrait d'extrapoler le C organique résiduel des indices d'humification. Ce lien n'est pas assez documenté. La maîtrise de la stabilité biologique des substances organiques utilisées en agriculture contribuerait à améliorer la fertilisation organique, particulièrement en agriculture biologique.

La répartition de l'azote organique dans les compartiments stable et labile des substances organiques varie selon leur origine (Chaussod et al. 1997). En revanche, l'étude de Morvan et al. (1997) a montré que la minéralisation nette de l'azote augmentait avec la teneur en azote de la fraction soluble de la matière organique. L'étude de Flavel et Murphy (2006) a indiqué qu'il y avait un fort lien entre la minéralisation de l'azote et celle du C. Les études de Linères et Djakovitch (1993) et Robin et al. (1997) ont montré que le rapport C/N couramment utilisé pour prédire le potentiel de minéralisation nette de l'azote était non applicable dans certaines situations, puisqu'il ne considérait pas l'existence de différents pools de minéralisation. Certains auteurs ont montré que les modèles de minéralisation de l'azote prenant en considération différents pools étaient plus fiables, particulièrement pour des incubations de longue durée, au-delà de 12 à 15 semaines (Molina et al. 1980; Dou et al. 1996). Bien que plusieurs indicateurs de stabilité biologique ont été proposés pour prédire le potentiel de minéralisation, on observe que rares sont les études qui ont visé à identifier les indicateurs les plus fiables.

Les propriétés biochimiques peuvent servir à prédire la stabilité biologique des substances organiques. Toutefois, le pH du milieu peut substantiellement modifier leur devenir, en augmentant leur solubilité ou en entravant leur minéralisation (Chan et Heenan 1999; Andersson et al. 2000, Bolan et al. 2003). Le pouvoir tampon des substances organiques est un bon indicateur de leur habilité à résister à l'altération dans un milieu acide ou basique (Wilson 1983).

Le pouvoir tampon (PT) est défini comme étant l'habilité d'une substance à tamponner tout changement brusque de pH en milieu acide ou basique (Wilson 1983). Il peut servir d'outil de prédiction de l'effet chaulant des substances organiques (Bessho et Bell 1992;

Wong et al. 2000; Sakala et al. 2004). En revanche, certains engrais chimiques de synthèse sont très acidifiant ou alcalinisant et peuvent entraîner un changement brusque de pH dans la bande d'application (Hébert 1990; Fan et Mackenzie 1993). Cet effet négatif sur la fertilité du sol pourrait être réduit par l'utilisation des engrais organo-minéraux dont la partie organique est très tamponnée. Ainsi, il est important de se doter d'un outil précis et sensible d'estimation du pouvoir tampon.

Le pouvoir tampon est souvent estimé en équilibrant une quantité donnée d'une substance avec des concentrations variables d'acidité ou d'alcalinité (Wilson 1983; Martinez et al. 1988). En revanche, il manque de méthode commune pour la quantification du pouvoir tampon (Yuan et Lavkulich 1995). Deux expressions, linéaire (James et Riha 1986; Aitken et al. 1990; Neilsen et al. 1995) et ponctuelle (Ashworth et Kirk 1999) sont couramment utilisées pour déterminer le pouvoir tampon. Cependant, ces expressions n'utilisent qu'une information partielle de la courbe de titrage. La représentation graphique utilisée par Magdoff et Bartlett (1985) et Ünver et al. (1989) ne permet pas de comparer facilement différentes études. Une expression qui utiliserait tout l'intervalle de définition du pouvoir tampon quelle que soit l'allure de la courbe d'évolution du pH pourrait être plus précise.

Le pouvoir tampon dépend des propriétés relatives à l'acidité comme la teneur en cations acides (Al^{3+} et H^+) (Hargrove et Thomas 1984) et à l'alcalinité comme la teneur en cations basiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , et Na^+) (Sakala et al. 2004). Ces cations sont couramment déterminés dans les analyses de routine pour la caractérisation des substances utilisées en agriculture. La prédiction du pouvoir tampon en fonction de ces cations permettrait des économies des ressources.

La présente étude visait ainsi (i) à établir un lien entre des indices de C organique stable, (ii) à déterminer des indices de C organique stable les plus fiables pour prédire le potentiel de minéralisation de l'azote, (iii) à développer une expression intégrale du pouvoir tampon applicable à des courbes de titrage d'allure variable et (iv) à déterminer les cations acides et basiques les plus reliés au pouvoir tampon.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

L'efficacité agronomique et environnementale des substances organiques utilisées en agriculture dépend de leur composition. Au Québec, il existe des normes de qualité de ces substances en rapport avec les polluants chimiques, les odeurs et les pathogènes (Hébert 2004). En revanche, la stabilité biologique et le pouvoir tampon de ces substances sont deux propriétés à considérer plus particulièrement dans la perspective d'optimiser la formulation des engrais organo-minéraux.

2.1 Stabilité biologique des substances organiques

La stabilité biologique est une propriété caractérisant les substances organiques résistantes à la minéralisation, mais qui restent potentiellement minéralisables à un rythme très lent, de l'ordre de 1 % annuellement, dans les sols cultivés (Hénin et Dupuis 1945; AFNOR 2005). Elle dépend non seulement de la maturité de ces substances (Linères et Djakovitch 1993), mais aussi de leur composition (Pocknee et Sumner 1997).

2.1.1 Évaluation de la maturité et de la stabilité biologique

La maturité des substances organiques est généralement déterminée à l'aide des tests biologiques, chimiques, physiques, voire par des méthodes empiriques (Iglesias Jiménez et Garcia 1989; Duval 1993) et par l'estimation du degré d'humification (Inbar et al. 1990). Une des pratiques utilisées afin d'améliorer la stabilité biologique des substances organiques est le compostage (Domeizel et al. 2004). En général, avec l'évolution du compostage, on observe une baisse de la teneur en C organique et du rapport C/N, une réduction notable des polysaccharides et un accroissement des composés analogues aux substances humiques (Morel et al. 1986).

2.1.1.1 Méthodes empiriques

Il s'agit d'une pratique d'observation et de manipulation des composts. Cette approche demande beaucoup d'expérience de la part de la personne qui fait l'évaluation (Duval 1993). Ainsi un compost mûr ne dégage pas d'odeur d'ammoniacale, sa température est basse, il est granuleux, foncé et il est peu odorant. Dans des composts d'origine végétale mûrs, on trouve en général au moins 3 types d'arthropodes dont des cloportes, des carabes et des mille-pattes et on ne distingue plus à l'œil nu les composés d'origine. L'humification est définie comme étant la transformation des substances organiques morphologiquement identifiables à l'œil en composés amorphes non identifiables à la vue (Rosa et al. 2005).

2.1.1.2 Méthodes physiques

La température, la couleur, l'odeur, la taille des particules, le contenu en eau et l'aération sont souvent utilisés comme indice de maturité des composts (Iglesias Jiménez et Garcia 1989; Inbar et al. 1990; Duval 1993). La température des composts augmente durant les premiers jours du compostage, se stabilise entre 60 et 70 °C et diminue progressivement jusqu'à une température constante, à la maturité (Iglesias Jiménez et Garcia 1992). Toutefois, une mauvaise aération pourrait fausser l'information fournie par la température. Un test de réhumidification à 50 % d'un échantillon de compost qui ne s'accompagne pas d'une remontée de température indique que le compost est bien mûr (Duval 1993). La taille des particules est généralement déterminée par tamisage. Le compost est mûr lorsqu'une grande partie passe à travers un tamis de 25 mm.

2.1.1.3 Méthodes biologiques et microbiologiques

Les tests biologiques sont essentiellement des essais de germination avec des graines de ray-grass, de cresson (Inbar et al. 1990) ou d'orge (Duval 1993). Les tests microbiologiques se basent en général sur la biomasse des microorganismes, sur des essais de respirométrie, sur l'activité enzymatique des microorganismes, et sur la suppression des pathogènes (Iglesias Jiménez et Garcia 1989; Inbar et al. 1990; Duval 1993). La demande en oxygène et la biomasse des bactéries thermophiles diminuent

avec la maturité des composts. La teneur en adénosine triphosphate (ATP) diminue avec l'augmentation de la température du compost et atteint le minimum quand la température atteint 70 °C. L'activité des enzymes amylolytique, cellulolytique, protéolytique augmente avec l'évolution des composts, se stabilise aux environs de 140 jours et ensuite diminue légèrement. L'activité de *Trichoderma hamatum*, un contrôleur biologique des pathogènes, augmente aussi avec la maturité des composts (Inbar et al. 1990).

2.1.1.4 Méthodes chimiques et biochimiques

Parmi les méthodes chimiques, on trouve la détermination du rapport C/N, des ions solubles dans l'eau comme NH_4^+ , NO_3^- ($\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$), de la matière organique soluble dans l'eau, de la capacité d'échange cationique (CEC), et du pH (Inbar et al. 1990; Duval 1993). La conductivité électrique (CE), comme la CEC, augmente avec la maturité, surtout à cause de l'augmentation de la teneur des ions NO_3^- , Ca^{2+} , et Mg^{2+} par kg de compost (Inbar et al. 1990).

Le rapport C/N, rapport entre le carbone organique (C_{org}) total et l'azote total, est très variable dans les composts mûrs. Toutefois, le rapport entre le carbone organique et l'azote organique solubles dans l'eau ($C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$) est un bon indicateur de la maturité (Duval 1993). En général, on admet qu'un rapport C/N inférieur à 15-20 indique qu'un compost est mûr. Toutefois, ce rapport pourrait être supérieur à 20 pour des composts à forte teneur en fractions difficilement dégradables comme la lignine (Iglesias Jiménez et Garcia 1989). Un rapport $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ inférieur à 6 indiquerait un compost mûr (Hirai et al. 1983).

La détermination de la maturité d'un compost en fonction du pH est délicate, car le pH dépend des intrants du compost et de l'aération du compost. Ainsi, un pH faible peut être un indicateur d'une mauvaise aération et le pH des matériaux très acides ne sera pas neutre à la maturité du compost (Duval 1993). En revanche, pour des résidus domestiques, le pH peut être un bon indicateur de la maturité, ainsi au début du compostage le pH diminue jusqu'aux environs de 5 et augmente progressivement avec la maturité pour se stabiliser aux environs de 7 à 8 (Iglesias Jiménez et Garcia 1989).

Le contenu en substances humiques (Inbar et al. 1990) et le rapport des acides humiques sur les acides fulviques (Chefetz et al. 1996) d'un compost augmentent avec la durée du compostage. Au cours du compostage, 65 % de la matière organique des résidus bruts de plantes est détruit et les substances humiques deviennent de plus en plus aromatiques (Veeken et al. 2000). Vincelas-Akpa et Loquet (1997) ont montré que pour des substances de même origine, la teneur en substances humiques variait selon la technique de compostage, le vermi-compostage favorisant la formation de composés aromatiques plus que le compostage conventionnel.

Le rapport atomique C/H est un des indicateurs d'humification, plus il est élevé, plus les substances organiques sont humifiées (Stevenson 1994). En revanche, plus le degré d'humification augmente, plus le rapport C/O augmente (Stevenson 1994) ou diminue (Ayuso et al. 1997; Gonet et Debska 1998) selon l'origine des substances organiques, ce qui en fait un indicateur d'humification peu fiable. Ayuso et al. (1997) et Gonet et Debska (1998) ont indiqué que le processus d'humification s'accompagne d'une diminution du contenu en hydrogène et d'une augmentation d'oxygène dans les molécules d'acides humiques, tandis que les teneurs en carbone et en azote dépendaient beaucoup des substances d'origine.

Des approches par absorptivité, par spectroscopie et par chromatographie sont aussi utilisées pour estimer le degré d'humification des substances organiques. Ces techniques sont essentiellement basées sur l'augmentation du rapport de la fraction aromatique sur la fraction aliphatique (Miikki et al. 1997).

Ikeya et Watanabe (2003) ont développé un indice d'humification basé sur le rapport entre l'absorbance à 600 nm et la concentration en C organique de la même solution ($\text{mg C}_{\text{org}} \text{ ml}^{-1}$ de solution de NaOH 0,1 M), appelé A6C. Plus l'indice A6C est élevé plus le degré d'humification est élevé. Le logarithme du rapport des absorbances à 400 nm et à 600 nm d'une solution de substances humiques extraites par NaOH 0,1 M, appelé $\Delta\log K$ (Ikeya et Watanabe 2003), et le rapport des absorbances à 465 nm et à 665 nm, appelé E_4/E_6 (Chen et al. 1977), sont aussi utilisés comme indices d'humification. Plus ces rapports sont faibles, plus le degré d'humification est élevé. Ikeya et Watanabe (2003) ont trouvé que les indices $\Delta\log K$ et E_4/E_6 étaient positivement corrélés ($r = 0,92$, $p < 0,001$). L'avantage d'utiliser $\Delta\log K$ au lieu de E_4/E_6 résiderait dans

sa sensibilité dans le cas des substances peu humifiées ou de faibles concentrations, respectivement (Kumada 1985). Cette approche par absorptivité est basée sur la présence de chromophores (responsables de la couleur), essentiellement C=C et C=O, et d'auxchromes (responsables de l'intensité de la couleur), essentiellement C-OH et C-NH₂ (Schnitzer 1967).

Dans les approches par spectroscopie et par chromatographie, le comportement spectral des extraits ou des poudres de substances organiques varie en fonction de l'arrangement et de la conformation des molécules de la matière organique (Cox et al. 2004). En général, on observe une différence dans la teneur en groupements aromatiques et aliphatiques et dans les substitutions hétéroatomiques selon l'âge et l'origine des substances (Senesi et al. 1991). Les substances humiques se distinguent par des systèmes moléculaires contenant des atomes avec des paires d'électrons non partagées, par des radicaux libres, et par des systèmes aromatiques et/ou aliphatiques conjugués et insaturés aptes à un degré élevé de résonance (Schnitzer 1967; Senesi et al. 1991, Mobed et al. 1996; Milori et al. 2002).

Parmi les méthodes spectroscopiques utilisées pour évaluer le degré d'humification, il y a la résonance magnétique nucléaire, la transformée de Fourier de l'infrarouge (Inbar et al. 1989), la transformée de Fourier de la réflectivité diffuse de l'infrarouge (Niemeyer et al. 1992; Chefetz et al. 1996), la spectroscopie par ultraviolet (Domeizel et al. 2004), la résonance du spin électronique ou résonance paramagnétique électronique (Milori et al. 2002), et la spectroscopie de fluorescence (Senesi et al. 1991). Il n'y a pas encore moyen de statuer sur la méthode la plus appropriée parce qu'il n'existe pas de modèle bien défini de la structure des substances humiques (Mobed et al. 1996; Milori et al. 2002).

Dans la méthode de résonance magnétique nucléaire, l'aromaticité totale est exprimée en pourcentage du rapport du C aromatique (fraction du spectre de 112 à 163 ppm) sur la somme du C aliphatique (fraction du spectre de 0 à 112 ppm) et du C aromatique (Hatcher et al. 1981; Inbar et al. 1989; Chefetz et al. 1996).

Dans la méthode de la transformée de Fourier de la réflectivité diffuse de l'infrarouge, sur le spectre de 4000 à 400 cm⁻¹ les pics distinctifs des fractions biochimiques sont

2930 et 2850 cm^{-1} pour le C aliphatique, 1650 cm^{-1} pour le C aromatique, 1560 cm^{-1} pour les amides, 1050 cm^{-1} pour les polysaccharides (Chefetz et al. 1996). L'augmentation du rapport de l'intensité des pics de C aromatique sur l'intensité des autres pics indique le degré d'humification (Chefetz et al. 1996).

Dans l'approche par fluorescence, à une longueur d'onde d'excitation de 254 nm, l'émission des substances humiques est intense au-delà de 400 nm, tandis que celle des substances non humiques est intense autour de 300 nm (Cox et al. 2000). Ainsi, l'augmentation du rapport des bandes de spectres de fluorescence de 435 à 480 nm et de 300 à 345 nm correspond à une augmentation du degré d'humification (Zsolnay et al. 1999; Cox et al. 2000, 2004).

Dans la spectroscopie par ultraviolet, pour un scan de 200 à 350 nm, la largeur et l'amplitude de la distorsion du spectre dans la bande de 250 à 300 nm sont caractéristiques des substances humiques (Domeizel et al. 2004). Plus la distorsion augmente en hauteur et/ou en largeur, plus une substance est humifiée.

Dans l'approche par résonance du spin électronique, plus le degré d'humification augmente plus le nombre de spins par g de substances organiques diminue. Cela est causée par la stabilisation des radicaux libres apparentés aux semiquinones suite à l'augmentation de l'aromaticité (Senesi 1990a,b; Milori et al. 2002).

Dans le cas de l'approche par chromatographie, les composés moins polymérisés (substances non humiques) se déplacent vers les contours du papier chromatographique, tandis que les composés polymérisés (substances humiques) restent au centre du papier (Iglesias Jiménez et Garcia 1989; Duval 1993). Ces différents tests de maturité sont souvent accompagnés par des essais d'incubation ou au champ pour déterminer la portion du carbone potentiellement résistant à la minéralisation, aussi appelée C organique résiduel (Linères et Djakovitch 1993; Robin 1997).

2.1.1.5 Facteurs affectant la fluorescence et l'absorbance des substances humiques

La fluorescence et l'absorbance des substances humiques brutes en solution dépendent de leur composition chimique (Chen et al 1977; Senesi 1990b). L'absorbance réfère à

l'absorption de la lumière, tandis que la fluorescence réfère à un photon émis par un atome ou une molécule qui passe d'un état excité à un état non excité (état initial) (Senesi 1990b).

La détermination du degré d'humification par absorptivité et par fluorescence, comparativement aux autres techniques mentionnées ci-dessus, est moins chère, facile, tout en étant sensible (Milori et al. 2002). Elle ne nécessite pas le fractionnement et la purification des extraits de substances humiques brutes, ce qui est en soi un atout (Ikeya et Watanabe 2003). Toutefois, certains facteurs de la solution doivent être optimisés pour améliorer la sensibilité et la précision de ces techniques. Parmi ces facteurs, il y a le pH, la force ionique, et la concentration des substances humiques (Chen et al. 1977; Ghosh et Schnitzer 1980; Senesi 1990b; Mobed et al. 1996; Rosa et al. 2005).

Chen et al. (1977) ont montré que le rapport E_4/E_6 était indépendant de la concentration, mais que les valeurs de E_4 (absorbance à 465 nm) et de E_6 (absorbance à 665 nm) dépendaient de la concentration. Le rapport E_4/E_6 est affecté par le poids moléculaire des substances humiques et le pH de la solution (Chen et al. 1977). Le rapport E_4/E_6 diminue avec l'augmentation du poids moléculaire et il est stable entre pH 7 et 8. Ces facteurs affecteraient aussi le logarithme du rapport des absorbances à 400 et à 600 nm ($\Delta\log K$), à cause de la forte corrélation entre $\Delta\log K$ et E_4/E_6 (Ikeya et Watanabe 2003).

Ghosh et Schnitzer (1980) ont indiqué que la fluorescence des substances humiques diminuait avec la diminution du pH et l'augmentation de la force ionique de la solution. Quand le pH diminue, il y a une augmentation de l'association des molécules par pont hydrogène qui entraîne, en conséquence, une diminution de la fluorescence. En revanche, quand la force ionique de la solution tend vers la force ionique de l'eau pure ($< 0,001$ M), la structure macromoléculaire des substances humiques est flexible et déroulée avec une configuration prolongée, ce qui fait que l'intensité de la fluorescence est proche du maximum (Ghosh et Schnitzer 1980). En revanche, quand la force ionique augmente, on observe une dépression de l'ionisation causée par les sels en solution et un enroulement des substances humiques entraînant ainsi la superposition des fluorophores, dont la conséquence est la diminution de l'intensité de la fluorescence.

Différentes études qui ont visé à déterminer la concentration optimale des substances humiques pour augmenter l'intensité de la fluorescence ne concordent pas sur la limite supérieure, toutefois toutes reconnaissent qu'à forte concentration l'interaction entre les molécules réduit l'intensité de la fluorescence. Ewald et al. (1988) ont proposé des concentrations entre 3 et 5 mg de carbone organique (C_{org}) par litre de solution, tandis que Yang et Zhang (1995) ont suggéré des concentrations inférieures à $15 \text{ mg } C_{org} \text{ L}^{-1}$. Mobed et al. (1996) ont trouvé que des concentrations entre 5 et $100 \text{ mg } C_{org} \text{ L}^{-1}$ n'affectaient pas les caractéristiques des spectres de fluorescence, mais Rosa et al. (2005) ont trouvé qu'au-delà de $20 \text{ mg } C_{org} \text{ L}^{-1}$ l'intensité de la fluorescence a tendance à diminuer.

Dans le cas des acides fulviques, l'intensité de la fluorescence diminue beaucoup en bas de pH 3,5 à cause de l'association des molécules par pont hydrogène (Ghosh et Schnitzer 1980). En revanche, l'augmentation de l'ionisation des groupements fonctionnels et des radicaux libres analogues aux semiquinones, au-delà du pH neutre, augmente l'intensité de la fluorescence (Wright et Schnitzer 1963, Schnitzer 1978). Milori et al. (2002) ont trouvé qu'entre pH 7 et 9 il n'y avait pas de variation significative de spectres de fluorescence des substances humiques. Des pH $< 6,5$ sont déconseillés pour éviter la précipitation des acides humiques (Ghosh et Schnitzer 1980). Afin de comparer les spectres de fluorescence obtenus pour différentes substances organiques, il est souhaitable de travailler à la même concentration, à la même force ionique et au même pH (Rosa et al. 2005).

Parmi les caractéristiques intrinsèques des substances humiques (SH) qui affectent leur fluorescence, on note l'aromaticité, la présence des atomes comme l'oxygène et l'azote avec des paires d'électron libres, la structure moléculaire, les radicaux libres, et les substitutions hétéroatomiques (Senesi 1990b). La présence de structures en anneau fermées influence aussi l'intensité de la fluorescence (Schnitzer 1967). Ces caractéristiques peuvent être altérées par la solution extractive. Les effets de la structure des SH et les facteurs de la solution sur l'intensité de la fluorescence sont interreliés (Senesi 1990b). L'augmentation de la température de la solution, par exemple, entraînerait la collision entre les molécules et par conséquent la réduction de l'intensité de la fluorescence (Senesi 1990b).

2.1.1.6 Carbone potentiellement résistant à la minéralisation

Les amendements organiques à forte teneur en substances humiques sont souvent considérés comme une source fiable de l'humus du sol (Chaussod et al. 1997; Robin et al. 1997). La détermination des fractions du C_{org} , ou du C_{org} résistant à la minéralisation à l'aide des tests d'incubation et des essais au champ est une des approches couramment utilisées pour évaluer le potentiel de minéralisation. Ainsi, les rapports du C_{org} des substances humiques sur le C_{org} total (Alianiello et al. 1999) ou du C_{org} des acides humiques sur le C_{org} des substances humiques (Prudent et al. 1995) sont souvent utilisés comme des indices d'humification.

Iglesias Jimenez et Garcia (1992) ont évalué la fiabilité d'un certain nombre d'indices d'humification, comme les rapports du C_{org} des acides humiques sur le C_{org} total (C_{HA}/C_{org}), du C_{org} des acides humiques sur le C_{org} des acides fulviques (C_{HA}/C_{FA}), du C_{org} des acides humiques sur le C_{org} des substances humiques (C_{HA}/C_{SH}), et du C_{org} des substances humiques sur le C_{org} total (C_{SH}/C_{org}). Ils en ont conclu que l'indice C_{SH}/C_{org} était moins fiable parce que le C global des substances humiques ne variait pas substantiellement au cours du compostage. Iglesias Jimenez et Garcia (1989) ont aussi montré que le rapport du C_{org} des sucres réducteurs sur le C_{org} total (C_{SR}/C_{org}) était un bon indice d'humification. Ainsi un rapport C_{SR}/C_{org} inférieur à 35 % indiquerait un compost mûr. L'indice de polymérisation défini par le rapport du C_{org} de la fraction fulvique (fraction des acides fulviques et des substances non humiques) sur le C_{org} des acides humiques (C_{FF}/C_{HA}) est aussi utilisé comme indicateur fiable d'humification; car plus il est faible plus les substances organiques sont humifiées (Domeizel et al. 2004).

Le carbone potentiellement résistant à la minéralisation peut être aussi déterminé à l'aide de tests d'incubation ou des essais au champ de longue durée. Quand le taux de variation annuelle du carbone devient inférieur à 1 % ($C_t(\%) - C_{t+1}(\%) < 1\%$, où t est le temps en année), la portion du carbone résiduel devient équivalente à l'indice de stabilité biologique (Linères et Djakovitch 1993) ou à la fraction du carbone résiduel (Robin 1997).

Linères et Djakovitch (1993) ont développé un modèle de régression linéaire multiple pour déterminer l'indice de stabilité biologique (ISB) où le C_{org} résiduel était exprimé

en fonction des 4 fractions suivantes exprimées sur base de la matière organique: fraction soluble (SOL), hémicelluloses (HEM), lignine + cutines (LIC) et cellulose brute (CF). En revanche, Robin (1997) a développé un modèle similaire à celui de l'ISB pour déterminer la fraction du C_{org} résiduel (FCR) où le C_{org} résiduel était exprimé en fonction des fractions SOL, HEM, CEL (celluloses), LIC et les cendres (ASH), exprimées sur base de la matière sèche.

Les approches de Linères et Djakovitch (1993) et Robin (1997) permettent ainsi d'estimer la portion du C_{org} qui reste potentiellement au sol après la minéralisation de la fraction labile, sans passer par des tests d'incubation ou des essais au champ. La fraction soluble et les hémicelluloses se minéralisent rapidement, tandis que la cellulose, la lignine, et la cutine se décomposent lentement (Robin et al. 1997).

2.1.2 Effet de la stabilité biologique sur la fertilité des sols

2.1.2.1 Généralités

La biodégradabilité des substances organiques nouvellement incorporées au sol affecte le flux des éléments, la séquestration du C et la qualité de l'eau (Gregorich et al. 2003). Kalbitz et al. (2003) ont trouvé que la demi-vie de la matière organique (MO) labile était de 2 à 5 jours, alors que celle de la matière organique stable variait de 0,2 à 8,6 ans selon le degré d'humification. Selon Robin et al. (1997), les substances organiques dont la fraction soluble est supérieure à 30% (par rapport à la matière sèche) sont considérées comme des engrais organiques à cause de leur potentiel élevé de minéralisation rapide et celles dont la teneur en cellulose et en lignine dépassent 39 % de la matière sèche ont un potentiel élevé de former de l'humus stable. La minéralisation de la MO est la transformation par les microorganismes des éléments comme C, N, S et P organiques en éléments inorganiques comme CO_2 , CH_4 , NH_4^+ , NO_3^- , H_2S , et HPO_4^{2-} (Zech et al. 1997).

Les problèmes liés à l'utilisation des substances organiques instables (Inbar et al. 1990) comprennent l'immobilisation de l'azote liée au rapport C/N trop élevé, la déficience en oxygène liée à une intense activité microbienne, les odeurs, la présence de pathogènes dont *Pythium*, *Rhizoctonia solani*, *Salmonella*, etc. à cause de la concentration élevée

des nutriments organiques. Certaines microflores bénéfiques, comme *Trichoderma hamatum*, qui contribuent à contrôler les pathogènes dans les substances organiques stables sont peu présentes et inefficaces dans le cas des substances organiques instables (Chung et al. 1988).

La déficience en oxygène crée des conditions anaérobies et un environnement très réducteur qui s'accompagne d'une augmentation de la solubilité des métaux lourds et d'une réduction de la germination des graines suite à la production de substances toxiques dont l'ammoniac, l'oxyde d'éthylène et des acides organiques (Iglesias Jiménez et Garcia 1989). La réaction des plantes en présence de ces substances toxiques est généralement une réduction: (i) du métabolisme, (ii) de la respiration des racines, (iii) de l'absorption des éléments nutritifs, et (iv) de la synthèse et du transport des hormones de croissance (Iglesias Jiménez et Garcia 1989). La déficience en oxygène peut aussi entraîner la dénitrification, la production du méthane, la volatilisation de l'ammoniac et l'eutrophisation des cours d'eau suite à la perte des composés organiques solubles contenant l'azote et le phosphore (Peigné et Girardin 2004).

Les substances organiques stables contribuent à augmenter le stock de l'humus et à améliorer la structure du sol (Chaussod et al. 1997; Grandy et al. 2002; Bipfubusa et al. 2005). La minéralisation de ces substances dépend non seulement de leur stabilité biologique, mais aussi de leur composition chimique. Ainsi les études de Thuriès et al. (2001, 2002) ont montré que les substances organiques d'origine animale et riches en N avaient des taux de minéralisation du C variant de 65 % à 90 %, tandis que ceux des composts d'origine végétale variaient de 12 % à 33 %. Une étude de Lupwayi et al. (2004) a aussi montré que la décomposition des résidus de culture sur un sol non travaillé variait en fonction de la composition chimique et biochimique des résidus, positivement corrélée avec la concentration en N et en P et négativement corrélée avec les rapports C/N, C/P, lignine/P et lignine/K. Zech et al. (1997) ont proposé la subdivision de la matière organique en fraction labile et en fraction stable selon le taux de décomposition dans le sol.

2.1.2.2 Effet de la stabilité biologique sur la minéralisation de l'azote

La répartition de l'azote organique (N_{org}) dans les fractions stable et labile des amendements et des engrais organiques (Tableau 2.1) varie selon leur origine (Chaussod et al. 1997). En conséquence, le potentiel de minéralisation de l'azote des fumiers (Tableau 2.2) augmente avec l'augmentation de la fraction soluble (Morvan et al. 1997). Une étude de Valenzuela-Solano et Crohn (2006) a aussi montré que le N_{org} résiduel des paillis incubés dans un sol loameux était négativement corrélé à la teneur en sucre, en amidon et en tannin des paillis et à la teneur initiale en azote total, et positivement corrélé à la teneur en lignine et cutine. Les études d'incubation des résidus de plantes de Fox et al. (1990a), de Constantinides et Fownes (1994) et de Trinsoutrot et al. (2000) ont aussi montré que l'azote inorganique accumulé était négativement corrélé aux rapports de la lignine, des polyphénols ou de la lignine + les polyphénols sur l'azote total, respectivement. Jedidi et al. (1995) ont aussi montré que la minéralisation de l'azote était corrélée aux rapports de la fraction insoluble dans un détergent neutre (hemicelluloses + cellulose + lignine et cutine) ou dans un détergent acide (cellulose + lignine) sur l'azote total. Dans l'étude de Qafoku et al. (2001) l'azote potentiellement minéralisable de la litière de poulet était très lié à l'azote organique soluble dans l'eau ($R^2 = 0,87$).

Tableau 2.1 Répartition de l'azote dans les fractions de substances organiques

Substance organique	% N total	Répartition de l'azote en % du total			
		SOL	HEM	CEL	LIC
Paille de blé	0,53	48,1	9,3	5,1	17,6
Fumier de bovins	1,69	58,7	23	4,2	14,1
Déchets verts (3 mois)	1,32	21	17,2	0	61,8
Déchets verts (5 mois)	1,81	37,2	12,1	3	47,6
Déchets verts (8 mois)	2,21	43,9	12,3	6,1	37,8
Écorces de pin	0,3	20,2	6,9	20,9	52
Tourbe baltique brute	0,94	42,2	11,7	19,3	26,8

SOL = Fraction soluble, HEM = Hemicelluloses, CEL = Cellulose, LIC = Lignine et cutine

Adapté de Chaussod et al. (1997)

Tableau 2.2 Minéralisation nette de quelques fumiers incubés pendant 18 mois

Fumiers	Composition biochimique (%)		Minéralisation nette (% N minéralisé sur N _{org} des fumiers)	
	SOL	HEM + CEL + LIC	sol sableux	Sol sablo-limoneux
bovins	45	55	49	26
Porcs	60	40	58	42
Volailles	67	33	91	84

Adapté de Morvan et al. (1997)

Corbeels et al. (1999) ont recommandé de distinguer N_{org} selon les fractions organiques en vue d'améliorer la simulation du potentiel de minéralisation de N avec le progiciel «NCSOIL». De plus, Gabrielle et al. (2004) ont montré que l'indice de stabilité biologique (ISB) permettait de faire fonctionner ce progiciel en l'absence de données d'incubation, en expliquant respectivement 62 et 66 % de la variance du taux de décomposition et du rapport C/N.

Le rapport C/N a été souvent utilisé comme un indicateur du potentiel de minéralisation des substances organiques utilisées en agriculture (Robin et al. 1997). En général, des substances ayant un rapport C/N inférieur à 25 sont considérées comme ayant un potentiel élevé de minéralisation nette (Whitmore 1996). En France, un rapport C/N plus conservateur de l'ordre de 10 est utilisé (Robin et al. 1997). L'étude de Jedidi et al. (1995) a montré que la minéralisation de l'azote était corrélée avec le rapport C/N. En revanche, l'étude de Trinsoutrot et al. (2000) a montré que des résidus de culture ayant un rapport C/N variant de 10 à 150, à l'exception des résidus de la luzerne (C/N = 37) et du colza (C/N = 21), avaient entraîné une immobilisation nette de l'azote. L'étude de Robin (1997) sur 61 substances de différentes origines a montré que le rapport C/N n'était pas corrélé à la composition biochimique. Le rapport C/N ne serait pas recommandable comme indicateur du potentiel de minéralisation des substances dont la teneur en lignine est très élevée (Linères et Djakovitch 1993).

La présence de macromolécules fortement polymérisées (humifiées) difficiles à décomposer limite la minéralisation de l'azote (Chaussod et al. 1997; Zech et al. 1997). L'étude de Flavel et Murphy (2006) a montré que la minéralisation globale de l'azote était très reliée à celle du C ($R^2 = 0,95$) et Recous et al. (1995) ont montré que l'immobilisation de l'azote diminuait avec la minéralisation du C. L'étude de Singh et Singh (1986) a montré que l'immobilisation de l'azote par unité de C organique

décomposé augmentait dans l'ordre croissant suivant: cellulose > cellulose brute > amidon > glucose > lignine > matière organique native du sol (témoin). De plus, dans les résidus forestiers où l'azote est essentiellement incorporé dans la lignine, la minéralisation nette de l'azote n'a été observée qu'avec le début de la décomposition de la lignine (Berg et McClaugherty 1987; Melillo et al. 1989). L'étude de Melillo et al. (1989) a montré qu'au début du processus de décomposition des résidus forestiers, l'indice de lignocellulose [rapport lignine/(lignine + cellulose)] augmentait avec le temps pour se stabiliser entre 0,7 et 0,8, période où l'immobilisation nette prédominait. L'utilisation de la fraction récalcitrante à la minéralisation, soit la teneur en lignine et en polyphénols (King et Heath 1967; Six et al. 2002) au lieu du rapport C/N a été proposée par Berg et McClaugherty (1987) pour une meilleure prédiction du potentiel de minéralisation des résidus ligneux.

L'étude de Gordillo et Cabrera (1997a) a montré que le pool global de l'azote minéralisable de la litière de poulets pouvait être déduit de la teneur en azote de l'acide urique et de la teneur en azote total ($R^2 = 0,91$) ou du rapport C/N ($R^2 = 0,95$), respectivement, tandis que le pool de minéralisation rapide pouvait être déduit de la teneur en azote de l'acide urique ($R^2 = 0,92$). Toutefois, la distinction de plusieurs pools de minéralisation de N_{org} pourrait être complexe ou peu fiable, vu qu'à une certaine période du processus, ces pools pourraient se minéraliser simultanément (Cabrera 1993).

Différents modèles mathématiques de minéralisation de l'azote du sol ou des substances organiques incorporées au sol ont été proposés (Tableau 2.3). Lors de la détermination de l'azote potentiellement minéralisable (N_0 , g kg⁻¹ ou mg kg⁻¹) et de la constante du taux de minéralisation (k , sem⁻¹ ou j⁻¹) par itération, une forte corrélation est souvent observée entre N_0 et k surtout pour des incubations de courtes durées. Certains auteurs ont proposé d'utiliser le produit $N_0 \cdot k$ comme indicateur du potentiel de minéralisation, vu qu'il était moins affecté par la durée de l'incubation (Mary et Rémy 1979; Griffin et Laine 1983; Serna et Pomares 1992; Wang et al. 2003a). Une période d'au moins 24 à 30 semaines d'incubation serait nécessaire pour avoir des valeurs de N_0 et k faiblement corrélés lors de l'itération (Benbi et Richter 2002; Wang et al. 2003a). Les modèles exponentiels (ou exponentiel-linéaire) monocompartimentaux ou bicompartimentaux sont les plus couramment utilisés. Ces modèles admettent l'existence de constantes de

taux de minéralisation correspondant à chaque pool considéré. Toutefois, l'étude de Sierra (1990) a montré que le taux de minéralisation dépendait de la résistance de l'azote minéralisable et qu'en conséquence il ne devrait pas être considéré comme une constante. Certains modèles, dont Gompertz, incluent une constante de proportionnalité h afin de tenir compte des variations de k , bien que h n'a pas de signification biologique bien définie (Richards, 1959; France et Thornley 1984). En plus des modèles présentés au tableau 2.3, il existe d'autres qui sont plus complexes et rarement utilisés (Ellert et Bettany 1988; Benbi et Richter 2002).

Tableau 2.3 Modèles de la cinétique de minéralisation de l'azote

Modèles	Équations	Auteurs
Premier ordre	$N_{\min} = N_o(1-e^{-kt})$	Richards (1959)
Premier ordre	$N_{\min} = N_e + (N_o - N_e)(1-e^{-kt})$	Beauchamp et al. (1986)
Premier ordre	$N_{\min} = N_{o1}(1-e^{-k_1t}) + N_{o2}(1-e^{-k_2t})$	Molina et al. (1980)
Premier ordre	$N_{\min} = \sum_{i=1}^{i=n} N_{oi}(1-e^{-k_i t})$	Benbi et Richter (2002)
Ordre zéro	$N_{\min} = kt$	Ellert et Bettany (1988)
Premier+zéro ordre	$N_{\min} = N_{o1}(1-e^{-k_1t}) + (N_{o2} * k_2)t$	Bonde et Rosswall (1987)
Logistique	$N_{\min} = N_o/(1 + e^{-kt})$	Richards (1959)
Gompertz	$N_{\min} = N_o e^{-he^{-kt}} - N_o e^{-h}$	Richards (1959)
Hyperbolique	$N_{\min} = N_o * t / (b * N_o + t)$	Juma et al. (1984)
Réactions consécutives	$N_{\min} = N_o - N_o(ke^{-ht} - he^{-kt}) / (k-h)$	Ellert et Bettany (1988)
Ordre mixte	$N_{\min} = N_o(1-e^{-kt-0.5ht^2})$	Brunner et Focht (1984)
Fonction puissance	$N_{\min} = ht^k$	Broadbent (1986)

N_{\min} : N cumulatif minéralisé au temps t ($g\ kg^{-1}$ ou $mg\ kg^{-1}$)

N_{o1} et N_{o2} : Pool de minéralisation respectivement rapide et lente ($g\ kg^{-1}$ ou $mg\ kg^{-1}$)

N_e : N minéralisé durant la période du 'flush' de minéralisation ou d'immobilisation (généralement estimée aux deux premières semaines de l'incubation) ($g\ kg^{-1}$ ou $mg\ kg^{-1}$)

k_1 et k_2 : constante du taux de minéralisation respectivement rapide et lente (sem^{-1} ou j^{-1})

h : constante de proportionnalité (sans unité)

t : temps (sem ou j)

n = nombre de pools de minéralisation

i = numéro de pool de minéralisation

La perturbation des échantillons de sol par séchage, tamisage, etc. provoquent un 'flush' de minéralisation, en général dans les 2 premières semaines de l'incubation, et cette période est souvent suivie d'une période d'immobilisation intense (Fine et al. 1983). Certaines études ont recommandé de modéliser la minéralisation nette de l'azote au-delà de cette période, en tenant compte de l'azote minéralisé durant la période du 'flush' (Beauchamp et al. 1986; Wang et al. 2003a). Ainsi, le temps zéro dans le modèle devrait

correspondre à la fin de la période du ‘*flush*’ de minéralisation et d’immobilisation intense et non au début de l’incubation (Benbi et Richter 2002).

Dans une étude de minéralisation de l’azote du sol ou de substances organiques incorporées au sol, l’allure des courbes de tendance peut être variable. White et Marinakis (1991) et Breland et Hansen (1998) ont utilisé le modèle de Richards (1959) reparamétrisé, dont la flexibilité permettait l’ajustement des données à des courbes de tendance exponentielle, sigmoïdale ou logistique (équation 2.1).

$$(w_{i+1} - w_i)/(t_{i+1} - t_i) = \{[2(m+1)]/[T(1-m)]\}x[(w_{\infty}^{1-m} w_i^m) - w_i] \quad (2.1)$$

où w_i est la quantité d’azote minéralisé au temps t_i , w_{∞} est la quantité maximale d’azote minéralisé, soit le plateau de la courbe traduisant l’évolution de w en fonction du temps t , T est le temps requis pour atteindre le plateau et m le paramètre de Richards déterminant l’allure de la courbe de tendance. En revanche, Yin et al. (2003) ont montré que le modèle Gompertz était une alternative au modèle de Richards, avec moins de paramètres à estimer.

En plus de la stabilité biologique des substances organiques incorporées au sol, les propriétés du sol peuvent affecter la minéralisation nette de l’azote du sol ou des substances nouvellement incorporées au sol (Gordillo et Cabrera 1997b). Plusieurs caractéristiques du sol affectent le taux de minéralisation de N et l’équilibre entre les processus de minéralisation et d’immobilisation (Stanford et Smith 1972; Jansson et Persson 1982; Gordillo et Cabrera 1997b, Cabrera et al. 2005). Parmi ces caractéristiques, il y a la température du sol (Zibilske 1997; Henriksen and Breland 1999; Wang et al. 2003b), la texture du sol (Giardina et al. 2001), la teneur en eau (Kruse et al. 2004; Takahashi et al. 2004), le pH du sol (Dou et al. 1996), l’activité biologique (Bonde et Rosswall 1987; Benbi et Richter 2002), et la disponibilité des éléments nutritifs (Mary et al. 1993). Toutes ces caractéristiques contribuent à modifier l’équilibre entre les différents processus du cycle de l’azote (Hart et al. 1994) dont l’ammonification (DeBusk et al. 2001; Benbi et Richter 2002), la fixation de NH_4^+ (Young et Aldag 1982), la volatilisation (Shaffer et Ma 2001), la nitrification (Schmidt 1982), la dénitrification (Parkin 1987), la lixiviation (Shaffer et Ma 2001), et l’immobilisation (Jansson et Persson 1982). La constante du taux de minéralisation de

l'azote, k , dépend aussi de la température et de la teneur en eau du sol (Kersebaum et Beblík 2001; Wang et al. 2003a). La préparation des échantillons de sols comme le séchage, l'humectation, et le tamisage (Beauchamp et al. 1986; Cabrera 1993; Benbi et Richter 2002; Drury et al. 2003; Haney et al. 2004) ou la préparation des sites dans le cas des essais au champ (Cabrera et Kissel 1988) sont aussi des aspects à considérer lors de l'interprétation du potentiel de minéralisation de l'azote.

En se basant sur la relation développée par Gordillo et Cabrera (1997a) entre l'azote potentiellement minéralisable (N_o), l'azote de l'acide urique (N_{AU}) et le rapport C/N, l'équation 2.2 a été proposée par Gordillo et Cabrera (1997b) pour intégrer l'effet des caractéristiques du sol sur N_o du fumier de poule.

$$N_o = (26,68 + 1,04 * N_{AU} - 1,22 * C/N)(1,6 + 0,068 * SAB/CC - 0,1624 * pH_{eau}) \quad (R^2 = 0,90) \quad (2.2)$$

où N_o est l'azote potentiellement minéralisable ($g\ N\ kg^{-1}\ N_{org}$), N_{AU} est l'azote de l'acide urique ($g\ kg^{-1}$), SAB est la teneur en sable ($g\ kg^{-1}$), CC est la teneur en eau à la capacité au champ ($kg\ kg^{-1}$).

Le pH est une des principales propriétés du sol affectant la minéralisation de la matière organique incorporée au sol (Zech et al. 1997; Chantigny 2003). En revanche, les substances organiques tamponnées entrant dans la formulation des engrais organo-minéraux pourraient modifier les conditions de pH dans la bande d'application de ces engrais.

2.2 Pouvoir tampon des substances organiques

Le pouvoir tampon (PT) des substances organiques est leur habilité à résister à tout changement brusque de pH en milieu acide ou basique (Wilson 1983). Il est déterminé par traitement acide ou basique.

2.2.1 Détermination du pouvoir tampon

Il existe plusieurs approches de détermination du pouvoir tampon des substances organiques ou des sols. L'utilisation de différentes sources d'acidité ou d'alcalinité et la

diversité des expressions du pouvoir tampon montrent qu'il y a un manque de méthode standard (Yuan et Lavkulich 1995), rendant complexe la comparaison des résultats obtenus dans différentes études.

Les sources d'acidité qui sont souvent utilisées comprennent HNO_3 (James et Riha 1986), H_2SO_4 (Magdoff et Bartlett 1985; Magdoff et al. 1987; Ünver et al. 1989; Neilsen et al. 1995; Ashworth et Kirk 1999), et FeSO_4 (Martinez et al. 1988). Parmi les sources d'alcalinité souvent employées il y a CaCO_3 (Magdoff et Bartlett 1985; Magdoff et al. 1987; Aitken et al. 1990; Neilsen et al. 1995), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Martinez et al. 1988) et NaOH (Ünver et al. 1989).

Les expressions du pouvoir tampon utilisées dans ces différentes études sont aussi variées, on note l'expression linéaire (James et Riha 1986; Magdoff et al. 1987; Aitken et al. 1990; Neilsen et al. 1995), l'expression ponctuelle (Ashworth et Kirk 1999), la détermination des valeurs asymptotiques (Magdoff et Bartlett 1985) ou la détermination de l'habilité d'amendement (Martinez et al. 1988). La représentation graphique est aussi utilisée pour comparer le pouvoir tampon de différentes substances (Magdoff et Bartlett 1985; Martinez et al. 1988; Ünver et al. 1989).

Dans l'expression linéaire, le pouvoir tampon ($\text{cmol} (\text{H}^+ \text{ ou } \text{OH}^-) \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) correspond à l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe de titrage (James et Riha 1986). Quant à l'expression ponctuelle, le pouvoir tampon ($\text{cmol} (\text{H}^+ \text{ ou } \text{OH}^-) \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) équivaut respectivement à la quantité d'acide nécessaire pour faire baisser le pH_{eau} d'une unité ou de base pour augmenter le pH_{eau} d'une unité (Ashworth et Kirk 1999). La représentation graphique permet de comparer différentes courbes de titrage représentées sur le même graphique (Magdoff et Bartlett 1985). Dans le cas d'un traitement acide plus la valeur asymptotique est faible moins la substance est tamponnée et dans le cas d'un traitement alcalin plus la valeur asymptotique est élevée moins la substance est tamponnée (Magdoff et Bartlett 1985). L'habilité d'amendement (HA) (équation 2.3) est calculée en fonction du pH visé par le traitement, du pH initial du milieu acide ou alcalin traité et du pH obtenu à la fin du traitement (Martinez et al. 1988).

$$HA(\%) = \frac{pH_{\text{obtenu}} - pH_{\text{initial}}}{pH_{\text{visé}} - pH_{\text{initial}}} \times 100\% \quad (2.3)$$

2.2.2 Facteurs de la solution affectant le pouvoir tampon

Dans une étude sur la détermination du pouvoir tampon des sols à l'aide respectivement des solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , HCl et H_2SO_4 , Aitken et Moody (1994) ont montré que la valence de l'ion accompagnant OH^- ou H^+ et la force ionique de la solution du sol pouvaient affecter les valeurs du pouvoir tampon.

Pour la même quantité de OH^- ajoutée et dans 92 % des sols étudiés, Aitken et Moody (1994) ont observé un pouvoir tampon plus élevé avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qu'avec NaOH . Les sols où les valeurs du pouvoir tampon n'étaient pas significativement différentes avaient des teneurs en matière organique et en argile respectivement inférieures à 1,6 % et à 21 % et leur pouvoir tampon était inférieur à $25 \text{ mmol}(\text{OH}^-) \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$. Le Ca déplacerait plus d'Al échangeable que Na qui est ensuite précipité par OH^- sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$, entraînant une consommation plus importante de OH^- (Havlin et al. 1999). En revanche, Aitken et Moody (1994) n'ont pas observé de différence de pouvoir tampon pour la même quantité de H^+ ajoutée sous forme de HCl et de H_2SO_4 , dans 67 % des sols. Dans les sols où le pouvoir tampon déterminé par H_2SO_4 était plus élevé que celui déterminé par HCl , la teneur en argile était supérieure à 30 %. Cela était attribué à l'adsorption des sulfates plus élevée que celle des chlorures à la surface des minéraux et à la mise en solution des hydroxyles adsorbés auparavant à la surface de ces minéraux (Aitken et Moody 1994; Havlin et al. 1999).

Aitken et Moody (1994) ont montré que le pouvoir tampon augmentait avec l'augmentation de la force ionique de la solution. Dunn (1943) a recommandé de faire les tests du pouvoir tampon dans l'eau ou dans des électrolytes très dilués, comme CaCl_2 qui est souvent utilisé dans les analyses courantes de pH du sol (Aitken et Moody 1994). Une force ionique proche de celui que l'on trouve généralement dans la solution du sol ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$ en moyenne, dans le cas des sols acides australiens) serait souhaitable (Aitken et Moody 1994).

Dans le cas du titrage par incubation des substances organiques avec des quantités croissantes de titrant, un temps d'équilibre inférieur à 24 h est préférable pour minimiser

l'impact de la décomposition microbienne sur la teneur en hydrogène de la solution d'équilibre (Reddy et al. 1980; Rippy et Nelson, 2005).

2.2.3 Facteurs de la solution affectant les mesures potentiométriques du pH

Le pH est une mesure de l'intensité de l'acidité ou de l'alcalinité d'une substance en solution. Dans le cas des sols, on peut s'en servir pour décider si un sol a besoin d'être chaulé ou acidifié (Van Lierop 1990). Il est généralement déterminé en équilibrant une quantité donnée de substance dans l'eau ou dans des solutions diluées de CaCl_2 ou KCl (Conyers et Davey 1988; Van Lierop 1990).

Les lectures de pH dans l'eau sont plus sensibles aux particules en suspension que dans les solutions salines (Conyers et Davey 1988). En revanche, Conyers et Davey (1988) ont montré que les valeurs de pH obtenues dans les différents milieux (eau, CaCl_2 et KCl) étaient très corrélées et pouvaient être utilisées de façon inter-échangeable. Ils ont aussi observé que le pH_{eau} était supérieur au $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ (CaCl_2 0,01 M) qui, à son tour, était supérieur au pH_{KCl} (KCl 0,1 M).

L'augmentation de la force ionique de la solution entraîne une diminution du pH (Conyers et Davey 1988). Toutefois, l'effet de la dilution est relativement faible et moins important dans le cas du $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$, à l'exception des pH élevés (Conyers et Davey 1988). En général, l'effet de la dilution sur l'acidité de la solution d'équilibre est en partie compensé par l'augmentation de la dissociation de H^+ des particules du sol ou des substances organiques (Conyers et Davey 1988, Rippy et Nelson, 2005).

L'impact du CO_2 de l'air sur les mesures de pH est négligeable quand la solution de dilution et les substances étudiées sont déjà en équilibre avec la pression atmosphérique, ce qui est généralement assuré dans le cas d'une substance séchée à l'air libre ou au four à des températures modérées (Van Lierop 1990).

2.2.4 Propriétés des substances organiques affectant leur pouvoir tampon

L'effet des substances organiques sur le pH du milieu dépend de leur composition chimique et biochimique, certaines peuvent entraîner une augmentation et d'autres une

diminution du pH ou aucun effet, selon leur potentiel d'alcalinité ou d'acidité (Pocknee et Sumner 1997).

Olivier (1998) définit l'acidité comme étant l'ensemble de tous les ions hydrogène (H^+) qui peuvent être neutralisés dans une solution lors d'un titrage par une base et l'alcalinité comme étant l'ensemble de tous les ions carbonatés (et hydroxydes) qui peuvent être neutralisés dans une solution lors d'un titrage par un acide. L'alcalinité est souvent considérée comme synonyme de la basicité selon Duval (1978) et Carbonnel (2000). Carbonnel (2000) définit l'alcalinité comme étant la capacité d'un milieu aqueux à réagir quantitativement avec les ions hydrogènes. Les mots alcalinité et basicité sont parfois utilisés de façon inter-échangeable, malgré la nuance dans leur définition (Granderye 1962; Duval 1978; Robert 1984). Dans le cadre de cette étude, le mot alcalinité sera utilisé pour signifier la capacité d'une substance à réagir quantitativement avec les ions hydrogènes.

Sakala et al. (2004) ont subdivisé l'alcalinité des substances organiques en 4 formes: soluble, disponible, non-disponible et potentielle. L'alcalinité soluble est extractible à l'eau, tandis que l'alcalinité disponible correspond à l'alcalinité échangeable par un acide fort dilué. L'alcalinité potentielle est une estimation de l'excès des cations sur les anions inorganiques obtenue en neutralisant les cendres d'une substance organique par un acide fort dilué. L'alcalinité non disponible est obtenue par différence entre l'alcalinité potentielle et l'alcalinité disponible.

L'alcalinité potentielle est déterminée par les cations associés aux anions organiques, alors que l'alcalinité disponible est attribuable aux cations qui se dissocient des anions organiques quand le pH diminue jusqu'à 4 (Sakala et al. 2004). L'application au sol des substances organiques peut provoquer la disponibilité d'une fraction de leur alcalinité non disponible suite au déplacement des bases comme Ca, Mg de la matière organique par $Al(OH)_2^+$, entraînant la formation de complexes organométalliques plus stables (Schnitzer et Skinner 1963; Bessho et Bell 1992; Sakala et al. 2004).

L'acidité des substances organiques est liée à leur teneur en hydrogène et en aluminium (Hargrove et Thomas 1982a). L'aluminium dans les complexes organo-aluminiques semble ne pas réagir avec les bases à cause de la stabilité de ces complexes (Schnitzer et

Skinner 1963; Hargrove et Thomas 1982b). En conséquence, il tend à réduire l'acidité titrable de ces substances (Hargrove et Thomas 1982a, Hargrove et Thomas 1984). Pour tenir compte de l'aluminium dans la prédiction des besoins en chaux des sols avec des teneurs variables en matière organique, Hargrove et Thomas (1984) et Aitken (1992) ont recommandé l'utilisation des solutions de chlorure de lanthane (LaCl_3) ou de cuivre (CuCl_2) pour extraire l'Al échangeable, à la place des solutions de chlorure de potassium (KCl) ou de calcium (CaCl_2). Les cations La^{3+} et Cu^{2+} sont capables d'extraire une grande partie ou la totalité de l'acidité totale échangeable des substances organiques saturées en Al (Hargrove et Thomas 1984).

L'acidité totale échangeable d'une substance peut être estimée par titrage avec NaOH dilué jusqu'à pH 8,2 (Dai et Richter 2000). L'acidité relative à l'hydrogène est obtenue en précipitant d'abord l'aluminium à l'aide du fluor par ajout du fluorure de potassium (KF) et en titrant ensuite la solution jusqu'à pH 8,2. L'acidité relative à l'aluminium est obtenue par différence entre l'acidité totale échangeable et l'acidité relative à l'hydrogène (Dai et Richter 2000). L'aluminium, comme l'eau, peut se comporter comme un acide en milieu alcalin (accepteur de OH^-) ou comme une base en milieu acide (accepteur de H^+) (Havlin et al. 1999).

L'augmentation du pH d'un milieu acide suite à l'apport d'une substance organique pourrait être due: (i) à la chélation de l'Al par les anions organiques et à la formation de complexes organo-aluminique non solubles (Schnitzer et Skinner 1963; Hoyt et Turner 1975; Hue 1992), (ii) à la réduction des oxydes de Mn et de Fe induite par la décomposition rapide de la matière organique créant un environnement riche en électrons (Hue 1992), (iii) aux déplacements des groupements hydroxyles à la surface des sesquioxides par des anions organiques, suivi de la précipitation de l'aluminium par les hydroxyles (Hue et Amien 1989; Hue 1992), (iv) à l'addition des cations basiques suite à la minéralisation de la matière organique (Bessho et Bell 1992) et (v) à la production de NH_3 durant la décomposition (Barrow 1960; Hoyt et Turner 1975). Des études de Litaor et Thurman (1988) et de Fillion et al. (1998) ont montré que l'habilité d'un milieu à neutraliser l'acidité augmentait avec sa teneur en matière organique dissoute. En revanche, l'habilité des anions organiques à augmenter le pH d'un sol acide suite à l'immobilisation de l'aluminium était limitée par la minéralisation (Hoyt et Turner 1975).

La diminution du pH d'un milieu suite à l'ajout d'une substance organique pourrait être due: (i) à la libération des ions hydrogènes suite à la dissociation des groupements fonctionnels acides (Porter et al. 1980; Van Breemen et al. 1983), (ii) à la nitrification de NH_4^+ issu de l'ammonification, particulièrement si elle est suivie d'une perte de NO_3^- (Helyar 1976; Bolan et al. 1991), et (iii) à l'augmentation de H^+ échangeable suite à l'augmentation de la capacité d'échange cationique (Williams et Donald 1957). En revanche, la dissociation des groupements fonctionnels des substances humiques dépend du pH du milieu (Helyar 1976, Ritchie et Dolling 1985).

L'excès des bases (EB) tel que défini par Pierre et Banwart (1973) est déterminé selon l'équation (2.4).

$$\text{EB} = (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}) - (\text{Cl} + \text{S} + \text{P} + \text{NO}_3^- - \text{N}) \quad (2.4)$$

L'EB et le rapport de l'EB sur l'azote organique ($\text{EB}/\text{N}_{\text{org}}$) des substances organiques affectent aussi leur pouvoir tampon (Tang et al. 1999; Sakala et al. 2004). Il est souvent considéré comme une estimation des anions organiques des substances organiques (Kennedy 1992; Noble et al. 1996). Les substances organiques ayant un EB et un rapport $\text{EB}/\text{N}_{\text{org}}$ élevés auraient plus d'habileté à augmenter le pH d'un milieu acide (Tang et al. 1999; Sakala et al. 2004). Ainsi, c'est la nature basique ou acide des substances organiques qui détermine leur effet sur le pH des sols amendés (Wong et al. 1998). En effet, Bessho et Bell (1992) ont trouvé que les résidus des légumineuses avaient un pouvoir tampon à l'acidité plus élevé que les résidus des graminées, à cause de la teneur élevée en Ca et en Mg échangeables des résidus de légumineuses.

2.2.5 Effet du pouvoir tampon des substances organiques sur la fertilité des sols

La disponibilité des éléments nutritifs aux plantes est affectée par le pH. Le pH optimal varie selon que l'on est en sols organiques ou en sols minéraux (Wolf 1999). Dans les sols minéraux, un équilibre global de disponibilité des éléments nutritifs semble être atteint à un pH plus ou moins neutre (Whalen et al. 2000). Les conditions acides entraînent une diminution de la disponibilité du Ca, du Mg, et du Mo, tandis qu'elles causent une augmentation de la disponibilité de l'Al, du Mn et de la plupart des oligo-éléments (Porter et al. 1980). L'intervalle de pH pour une adsorption minimale du P en

sols minéraux est très mince, elle varie de 6,0 à 6,5 (Havlin et al. 1999) ou de 6,5 à 7,0 (Busman et al. 1998). Un pH faible peut causer la réduction de la minéralisation de la matière organique nouvellement incorporée au sol et ainsi induire l'immobilisation des éléments comme N, P, S (Bolan et al. 2003). En revanche, un pH élevé pourrait entraîner l'augmentation de la solubilité de la matière organique et la détérioration de la structure du sol (Chan et Heenan 1999; Andersson et al. 2000). Dans des conditions très acides, la nitrification et la fixation de l'azote par les légumineuses peuvent être aussi réduites suite à l'inhibition de l'activité de certains microorganismes du sol comme les bactéries, les actinomycètes, les champignons, les rhizobiums, etc. (Kennedy 1992).

Les amendements ou les engrais organiques (AEO) utilisés en agriculture peuvent contribuer à améliorer le pH des sols grâce à leur pouvoir tampon (Noble et al. 1996). Là où le chaulage est peu envisageable, ces substances sont de plus en plus utilisées pour corriger l'acidité (Wong et al. 1995, 1998, 2000). De plus, la combinaison du chaulage avec des substances organiques tamponnées pourrait entraîner une réduction des quantités de chaux à appliquer (Ahmad et Tan 1986). Les avantages des substances organiques sur la chaux agricole est le recyclage des éléments nutritifs, l'augmentation de la matière organique du sol et l'amélioration des propriétés physiques du sol (Ahmad et Tan 1986; Wong et al. 2000). Les limites de l'utilisation exclusive de la chaux agricole comprennent la réduction de l'absorption du Mg, du Zn, du B, et du Mn quand le pH augmente jusqu'à la neutralité (cas du maïs, *Zea mays L.*) et le fait que certains sols acides des tropiques semblent ne pas répondre au chaulage (Ahmad et Tan 1986).

Gallardo-Lara et Nogales (1987) ont montré que les boues municipales neutres ou légèrement alcalines pouvaient contribuer à réduire la toxicité de l'Al et du Mn dans les sols acides dont le pH était inférieur à 5, tandis que Obrador et al. (1997) ont trouvé qu'elles étaient capables de baisser le pH des sols calcaires. Hanay et al. (2004) ont montré que la meilleure méthode d'améliorer les sols salins et sodiques était l'application séquentielle du gypse et du compost de boues municipales. Formoli et Prasad (1979) ont aussi réalisé que les engrais de ferme contribuaient à réduire de façon significative le pH d'un sol calcaire. Cependant, il faut déterminer le pouvoir tampon des substances organiques avant de les utiliser, puisque ce ne sont pas toutes les substances qui ont l'habileté d'améliorer le pH du sol (Gagnon 2004; Walker et al. 2004).

2.3 Acidification et alcalinisation des sols par des engrais

L'utilisation des engrais minéraux à caractère acide ou basique (Tableau 2.4) peut provoquer une modification des équilibres chimique, biologique et physique dans la bande d'application, dont la diminution ou l'augmentation du pH (Fan et MacKenzie 1993). Un exemple d'équivalent de gain ou de perte en chaux suite à l'utilisation des engrais acidifiant ou alcalinisant est présenté au tableau 2.5. L'effet négatif de ces engrais sur la fertilité du sol pourrait être minimisé en les combinant avec des substances organiques tamponnées.

Tableau 2.4 Exemples d'engrais minéraux acides et basiques

Engrais	Symbole	pH	Source
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCP	1,48 (1,5)	z, y, (x)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	MAP	3,47 (3,5)	z, y, (x)
KH_2PO_4	MKP	3,99	z, y
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	DAP	7,98 (8,5)	z, y, (x)
K_2HPO_4	DKP	10,1	z, y
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	-	$> 9^w$	x

Adapté de ^zLindsay et al. (1962); ^yHe (1998); ^xHavlin et al. (1999)

^{zy} pH des solutions saturées à 25 °C

^w dans l'environnement des granules de l'urée suite à l'hydrolyse en milieu acide ou neutre.

Tableau 2.5 Action alcalinisante ou acidifiante des engrais minéraux

Action alcalinisante		Action acidifiante	
Engrais	Gain ^z	Engrais	Perte ^z
Cyanamide de chaux	46	Engrais ternaires	21
Scories et amendements sidérurgiques	42	Ammonitrate	33
Nitrate de sodium	17	Phosphate d'ammoniaque	38
Phosphate bicalcique	14	Solution azotée	40
Nitrate de potassium	14	Urée	46
Nitrate de chaux	12	Sulfate d'ammoniaque	61
Phosphates naturels tendres	7		

Adaptée de Hébert (1990)

^z gain ou perte en kg CaO pour 100 kg d'engrais

2.4 Effet de la stabilité biologique et du pouvoir tampon sur l'efficacité des engrais organo-phosphatés

À l'université Laval (Département des sols et de génie agroalimentaire), des chercheurs travaillent à mettre au point des techniques d'optimisation de la formulation des engrais organo-minéraux (Allaire et Parent 2004a,b; Khiari et Parent 2005). Un intérêt particulier est apporté au phosphore. Cet intérêt est essentiellement motivé par son rôle dans la contamination des cours d'eau (Correll 1998) causée par l'emploi parfois excessif des engrais minéraux phosphatés (Giroux 1993; Erich et al. 2002) lié au faible coefficient d'utilisation du P (Hemwall 1957).

Les engrais minéraux phosphatés ont un pourcentage d'efficacité initial qui est généralement supérieur à 95 % en moyenne (Tisdale et al. 1993; Havlin et al. 1999). Toutefois, après leur application au sol seulement 10 à 30 % du P total devient disponible à la plante et 70 à 90 % est immobilisé dans le sol, principalement par adsorption (Prasad et Power 1997). En revanche, l'utilisation des engrais organo-minéraux (EOM) pourrait contribuer à réduire la dose de P appliquée au sol en améliorant sa disponibilité aux cultures en début de saison, à cause de la compétition entre les phosphates et les ligands organiques aux sites d'adsorption du sol (Chen et Aviad 1990; Gatti et al. 1991; Sikora et Enkiri 2000).

Les ligands organiques, principalement les substances humiques (Alianiello et al. 1999) et les acides organiques à faible poids moléculaire (Fox et al. 1990b; Fox 1995; Mu et al. 1995), formeraient des complexes argilo-humiques ou agiraient par chélation des cations polyvalents, comme Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} et Ca^{2+} , pour réduire l'adsorption ou la fixation du phosphore (Iyamuremye et Dick 1996; Havlin et al. 1999). En effet, les ligands organiques contiennent des groupements fonctionnels comme $-OH$, $-COOH$ et $-SO_3H$ qui entrent en compétition avec les phosphates aux sites d'adsorption des colloïdes du sol (Brennan et al. 1994; Subramaniam et Singh 1997).

La compétition entre les phosphates et les ligands organiques aux sites d'adsorption est contrôlée par les conditions de pH du milieu qui déterminent la spéciation des cations (Havlin et al. 1999) et la dissociation des groupements fonctionnels des substances humiques (Stevenson 1994). En revanche, les EOM à base de substances organiques

tamponnées amélioreraient les conditions de pH dans la bande de placement des granules. La demi-vie et le temps de résidence des ligands organiques nouvellement incorporés au sol, comme la durée des effets escomptés sur la fertilité du sol, dépendent de leur stabilité biologique (Hoyt et Turner 1975; Lopez-Hernandez et al. 1986; Brennan et al. 1994; Subramaniam et Singh 1997).

2.5 Problématique de recherche

Il existe plusieurs approches pour déterminer la maturité et la stabilité biologique des substances organiques utilisées en agriculture. Certaines sont plus laborieuses que d'autres. L'établissement d'un lien entre différents indices de C_{org} stable permettrait de se doter d'outils fiables et rapides d'évaluation de la stabilité biologique et du potentiel de minéralisation de l'azote des amendements et des engrais organiques (AEO). En revanche, il s'avère nécessaire d'évaluer l'habilité des AEO à résister au changement brusque de pH en milieu acide et basique, dans la perspective de formulation des engrais organo-minéraux incluant des engrais minéraux acidifiant ou alcalinisant. Les expressions linéaire et ponctuelle du pouvoir tampon pourraient ne pas être applicables à des courbes de titrage d'allure variable. Le développement d'une expression flexible tenant compte de toute l'information apportée par la courbe de titrage, quelle que soit son allure, est souhaitable. L'établissement d'un lien entre le pouvoir tampon et les cations acides et basiques couramment déterminés dans les analyses de routine des AEO permettrait de faire des économies de ressources.

2.5.1 Hypothèses de recherche

Les hypothèses retenues dans le cadre de cette étude étaient les suivantes: (i) la stabilité biologique et le potentiel de minéralisation de l'azote des amendements et des engrais organiques (AEO) pourraient être estimés à l'aide des fractions labiles et stables de la matière organique et des indices spectrofluorimétriques et spectrocolorimétriques d'humification et (ii) l'habilité des amendements et des engrais organiques à résister au changement brusque du pH en milieu acide ou basique, par rapport à l'eau déminéralisée, dépend de leurs propriétés d'acidité et d'alcalinité et pourrait être estimée à l'aide du calcul intégral.

2.5.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques du présent travail étaient les suivants: (i) évaluer les relations entre les indices du carbone organique stable des amendements et des engrais organiques (AEO) couramment utilisés en agriculture au Québec (Canada), (ii) déterminer les indices de carbone organique stable les plus fiables pour prédire le potentiel de minéralisation de l'azote (iii) développer une expression intégrale du pouvoir tampon applicable à des courbes de titrage d'allure variable et (iv) déterminer les cations acides et basiques les plus reliés au pouvoir tampon des AEO.

2.6 Références

- 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.
- Ahmad, F. et Tan, K. H. 1986.** Effect of lime and organic matter on soybean seedlings growth in aluminum-toxic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**: 656-661.
- Aitken, R. L. 1992.** Relationships between extractable Al, selected soil properties, pH buffer capacity and lime requirement in some acidic Queensland soils. *Aust. J. Soil Res.* **30**: 119-130.
- Aitken, R. L., Moody, P. W 1994.** The effect of valence and ionic strength on the measurement of pH buffer capacity. *Aust. J. Soil. Res.* **32**: 975-984.
- Aitken, R. L., Moody, P. W et McKinley, P. G. 1990.** Lime requirement of acidic Queensland soils. I. Relationships between soil properties and pH buffer capacity. *Aust. J. Soil Res.* **28**: 695-701.
- Alianiello, F., Dell'orco, S., Benedetti, A. et Sequi, P. 1999.** Identification of primary substrates in organo-fertilizers by means of isoelectric focusing. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **30**: 2169-2181.
- Allaire, S. E. et Parent, L-E. 2004a.** Physical properties of granular organic-based fertilizers, Part 1: Static properties. *BioSystems Eng.* **87**: 79-87.
- Allaire, S. E. et Parent, L-E. 2004b.** Physical properties of granular organic-based fertilizers. Part 2: Dynamic properties related to water. *BioSystems Eng.* **87**: 225-236.
- Andersson, S., Nilsson, S. I. et Saetre, P. 2000.** Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. *Soil Biol. Biochem.* **32**: 1-10.
- Ashworth, J. et Kirk, R. 1999.** Monitoring soil acid-buffering capacity using a routine method for free lime. *Can. J. Soil Sci.* **79**: 381-384.
- Ayuso, M., Hernandez T., Garcia, C. et Pascual, A. 1996.** Biochemical and chemical structural characterization of different organic materials used as manures. *Biores. Technol.* **57**: 201-207.

- Ayuso, M., Moreno, J. L., Hernandez, T. et Garcia, C. 1997.** Characterization and evaluation of humic acids extracted from urban waste as liquid fertilizers. *J. Sci. Food Agric.* **75**: 481-488.
- Barrow, N. J. 1960.** Stimulated decomposition of soil organic matter during the decomposition of added organic materials. *Aust. J. Agric. Res.* **11**: 331-338.
- Beauchamp, E. G., Reynolds, W. D., Brasche-Villeneuve, D. et Kirby, K. 1986.** Nitrogen mineralization kinetics with different soil pretreatments and cropping histories. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**: 1478-1483.
- Benbi, D. K. et Richter, J. 2002.** A critical review of some approaches to modelling nitrogen mineralization. *Boil. Fertil. Soils* **35**: 168-183.
- Berg, B et McClaugherty, C. 1987.** Nitrogen release from litter in relation to the disappearance of lignin. *Biogeochem.* **4**: 219-224.
- Bessho, T. et Bell, L. C. 1992.** Soil solid and solution phase changes and mung bean response during amelioration of aluminium toxicity with organic matter. *Plant Soil* **140**: 183-196.
- Bipfubusa, M., N'Dayegamiye, A. et Antoun, H. 2005.** Effets de boues mixtes de papetières fraîches et compostées sur l'agrégation du sol, l'inclusion et la minéralisation du C dans les macro-agrégats stables à l'eau. *Can. J. Soil Sci.* **85**: 47-55.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C. et Curtin, D. 2003.** Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability. *Adv. Agron.* **78**: 215-272.
- Bolan, N. S., Hedley, M. J. et White, R. E. 1991.** Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures. *Plant Soil* **134**: 53-63.
- Bonde, T. A. et Rosswall, T. 1987.** Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**: 1508-1514.
- Breland, T. A. et Hansen, S. 1998.** Comparison of the difference method and ¹⁵N technique for studying the fate of nitrogen from plant residue in soil. *Biol. Fertil. Soils* **26**: 164-168.
- Brennan, R.F., Bolland, M.D.A., Jeffery, R.C. et Allen D.G. 1994.** Phosphorus adsorption by a range of western Australian soils related to soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **25**: 2785-2795.

- Broadbent, F. E. 1986.** Empirical modeling of soil nitrogen mineralization. *Soil Sci.* **141**: 208-213.
- Brunner, W. et Focht, D. D. 1984.** Deterministic three-half-order kinetic model for microbial degradation of added carbon substrates in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **47**: 167-172.
- Busman, L., Lamb, J., Randall, G., Rehm, G. et Schmitt, M. 1998.** The nature of phosphorus in soils - Phosphorus in the agricultural environment.
<http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems/DC6795.html>
(date de consultation: 06 octobre 2004).
- Cabrera, M. L. 1993.** Modeling the flush of nitrogen mineralization caused by drying and rewetting soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**: 63-66.
- Cabrera, M. L. et Kissel, D. E. 1988.** Potentially mineralizable nitrogen in disturbed and undisturbed soil samples. *Soil sci. soc. Am. J.* **52**: 1010-1015.
- Cabrera, M. L., Kissel, D. E. et Vigil, M. F. 2005.** Nitrogen mineralization from organic residues: Research opportunities. *J. Environ. Qual.* **34**: 75-79.
- Carbannel, J. P. 2000.** Alcalinité. Comité national français des sciences hydrologiques (CNFSH). <http://www.cig.ensmp.fr/~hubert/glu/FRDIC/DICALCAL.HTM>
(date de consultation: 19 janvier 2006).
- Chan, K. Y. et Heenan, D. P. 1999.** Lime-induced loss of soil organic carbon and effect on aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**: 1981-1844.
- Chantigny, M. 2003.** Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* **113**: 357-380.
- Chaussod, R., Justes, E., Linères, M. et Bourgeois, S. 1997.** Valorisation des déchets urbains et agro-industriels. p. 255-270. *Dans* Lemaire, G. et Nicolardot, B. (eds.) *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*. 10-20 novembre 1996 LES COLLOQUES no. 83 INRA éditions Paris, Reims, France.
- Chefetz, B., Hatcher, P. G., Hadar, Y. et Chen Y. 1996.** Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* **25**: 776-785.

- Chen, Y. et Aviad, T. 1990.** Effects of humic substances on plant growth. p. 161-186. *Dans* MacCarthy, P. et al. (eds.) Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings. ASA, Madison, WI.
- Chen, Y., Senesi, N. et Schnitzer, M. 1977.** Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**: 352-358.
- Chung, Y. R., Hoitink, H. A. J., Dick, W. A. et Herr, L. J. 1988.** Effects of organic matter decomposition level and cellulose amendment on the inoculum potential of *Rhizoctonia solani* in hardwood bark media. *Phytopathology* **78**: 836-840.
- Constantinides, M. et Fownes, J. H. 1994.** Nitrogen mineralization from leaves and litter of tropical plants: Relationship to nitrogen, lignin and soluble polyphenol concentrations. *Soil. Biol. Biochem.* **26**: 49-55.
- Conyers M. K. et Davey, B. G. 1988.** Observations on some routine methods for soil pH determination. *Soil Sci.* **145**: 29-36.
- Corbeels, M., Hofman, G. et Van Cleemput, O. 1999.** Simulation of net N immobilization and mineralization in substrate-amended soil by the NCSOIL computer model. *Biol. Fertil. Soils* **28**: 422-430.
- Correll, D.L. 1998.** The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *J. Environ. Qual.* **27**: 261-266.
- Cox, L., Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, J., Zsolnay, A. et Zeller, K. 2000.** Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**: 4600-4605.
- Cox, L., Fernandes, C. M., Zsolnay, A., Hermosín, M. C. et Cornejo, J. 2004.** Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. *J. Agric. Food Chem.* **52**: 5635-5642.
- Dai, K. H. et Richter, D. D. 2000.** A re-examination of exchangeable acidity as extracted by potassium chloride and potassium fluoride. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **31**: 115-139.
- DeBusk, W. F., White, J. R. et Reddy, K. R. 2001.** Carbon and nitrogen dynamics in wetland soils. p. 27-53. *Dans* Shaffer, M. J., Ma, L. W. et Hansen, S. (eds.) Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management. Lewis Publishers, Boca Raton.

- Domeizel, M., Khalil, A. et Prudent, P. 2004.** UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Biores. Technol.* **94**: 177-184.
- Dou, Z. X., Toth, J. D., Jabro, J. L., Fox, R. H. et Fritton, D. D. 1996.** Soil nitrogen mineralization during laboratory incubation: dynamics and model fitting. *Soil. Boil. Biochem.* **28**: 625-632.
- Drury, C. F., Zhang, T. Q. et Kay, B. D. 2003.** The non-limiting and least limiting water ranges for soil nitrogen mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **67**: 1388-1404.
- Dunn, L. E. 1943.** Lime-requirement determination of soils by means of titration curves. *Soil Sci.* **56**: 341-351.
- Duval, C. 1978.** Dictionnaire de la chimie et de ses applications. Technique et Documentation, Rue Lavoisier, Paris.
- Duval, J. 1993.** Méthodes d'évaluation de la maturité des composts.
<http://www.eap.mcgill.ca/AgroBio/ab310-02.htm> (date de consultation: 11 mai 2003)
- Ellert, B. H. et Bettany, J. R. 1988.** Comparison of kinetic models for describing net sulfur and nitrogen mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**: 1692-1702.
- Erich, M.S., Fitzgerald, C.B. et Porter, G.A. 2002.** The effect of organic amendments on phosphorus chemistry in potato cropping system. *Agric. Ecosyst. Environ.* **88**: 79-88.
- Ewald, M., Berger, P. et Visser, S.A. 1988.** UV-Visible absorption and fluorescence properties of fulvic acids of microbial origin as functions of their molecular weights. *Geoderma* **43**:11-20.
- Fan, M. X. et MacKenzie, A. F. 1993.** A rapid method for measuring dynamic changes in pH of fertilizer microsites. *Can. J. Soil Sci.* **73**: 129-132.
- Fillion, N., Probst, A. et Probst, J. L. 1998.** Natural organic matter contribution to throughfall acidity in french forests. *Environ. Int.* **24**: 547-558.
- Fine, P., Mingelgrin, U. et Yaron, B. 1983.** Nitrogen mineralization in sludge amended soils in relation to soil type and application rate. p. 171-177. *Dans* Schallinger, K. M. (ed.) Proceedings of the second international symposium: Peat in agriculture and horticulture. Rehovot Jérusalem.
- Flavel, T. C. et Murphy, D. V. 2006.** Carbon and nitrogen mineralization rates after application of organic amendments to soil. *J. Environ. Qual.* **35**: 183-193.

- Formoli, G. N. et Prasad, R. 1979.** Effects of farmyard manure and phosphorus and potassium fertilizers on soil properties in rice-wheat rotation. *J. Agric. Sci.* **2**: 359-362.
- Fox, R. H., Myers, R. J. K. et Vallis, I. 1990a.** The nitrogen mineralization rate of legume residues in soil as influenced by their polyphenol, lignin, and nitrogen contents. *Plant Soil* **129**: 251-259.
- Fox, T. N., Comerford, N. B. et Mcfee, W. W. 1990b.** Phosphorus and aluminium release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**: 1763-1767.
- Fox, T. R. 1995.** The influence of low-molecular-weight organic acids on properties and processes in forest soils. p. 43-62. *Dans* McFee, W. W. et Kelly, J.M. (eds.) Carbon forms and functions in forest soils. SSSA Inc, Madison, WI.
- France, J. et Thornley, J. H. M. 1984.** Mathematical models in agriculture. Butterworths, London.
- Gabrielle, B., Da-Silveira, J., Houot, S. et Francou, C. 2004.** Simulating urban waste compost effects on carbon and nitrogen dynamics using a biochemical index. *J. Environ. Qual.* **33**: 2333-2342.
- Gagnon, B. 2004.** Contribution of on-farm and industrial composts to soil pH and enrichment in available nutrients and metals. *Can. J. Soil Sci.* **84**: 439-445.
- Gale, P. M., Mullen, M. D., Cieslik, C., Tyler, D. D., Duck, B. N., Kirchner, M. et McClure, J. 2000.** Phosphorus distribution and availability in response to dairy manure applications. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **31**: 553-565.
- Gallardo-Lara, F. et Nogales, R. 1987.** Effect of the application of town refuse compost on the soil-plant system: A review. *Biol. Wastes* **19**: 35-62.
- Gatti, M, Silva, S et Fontana, P. 1991.** Phosphorus and potassium absorption in *Zea Mays* supplied with organo-mineral fertilizers. *Agrochimica* **35**: 267-274.
- Ghosh, K. et Schnitzer, M. 1980.** Fluorescence excitation spectra of humic substances. *Can. J. Soil Sci.* **60**: 373-379.
- Giardina, C. P., Ryan, M. G. Hubbard, R. M. et Binkley, D. 2001.** Tree species and soil textural controls on carbon and nitrogen mineralization rates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**: 1272-1279.

- Giroux, M. 1993.** Rôle et gestion des fertilisants: azote, phosphore et potassium en relation avec le rendement et la qualité de la pomme de terre. Colloque sur la pomme de terre, novembre 1993, Sainte Foy.
- Gonet, S. S. et Debska, B. 1998.** Properties of humic acids developed during humification process of post-harvest plant residues. *Environ. Int.* **24**: 603-608.
- Gordillo, R. M. et Cabrera, M. L. 1997a.** Mineralizable nitrogen in broiler litter: I. Effect of selected litter chemical characteristics. *J. Environ. Qual.* **26**: 1672-1679.
- Gordillo, R. M. et Cabrera, M. L. 1997b.** Mineralizable nitrogen in broiler litter: II. Effect of selected soil characteristics. *J. Environ. Qual.* **26**: 1679-1686.
- Granderye, L. M. 1962.** Dictionnaire de chimie. Dunod, Paris.
- Grandy, A. S.; Porter, G. A. et Erich M. S. 2002.** Organic amendment and rotation crop effects on the recovery of soil organic matter and aggregation in potato cropping systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**: 1311-1319.
- Gregorich, E. G., Beare, M. H., Stoklas, U. et St-Georges, P. 2003.** Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils. *Geoderma* **113**: 237-252.
- Griffin, G. F. et Laine, A. F. 1983.** Nitrogen mineralization in soils previously amended with organic wastes. *Agron. J.* **75**: 124-129.
- Hanay, A., Büyüksönmez, F., Kızıloğlu, F. M. et Canbolat, M. Y. 2004.** Reclamation of saline-sodic soils with gypsum and MSW compost. *Compost Sci. Util.* **12**: 175-179.
- Haney, R. L., Franzluebbbers, A. J., Porter, E. B., Hons, F. M. et Zuberer, D. A. 2004.** Soil carbon and nitrogen mineralization: Influence of drying temperature. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **68**: 489-492.
- Hargrove, W. L. et Thomas, G. W. 1982a.** Titration properties of Al-organic matter. *Soil Sci.* **134**: 216-225.
- Hargrove, W. L. et Thomas, G. W. 1982b.** Conditional formation constants for aluminium-organic mater complexes. *Can. J. Soil Sci.* **62**: 571-575.
- Hargrove, W. L. et Thomas, G. W. 1984.** Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**: 1458-1460.
- Hart, S. C., Stark, J. M., Davidson, E. A. et Firestone M. K. 1994.** Nitrogen mineralization, immobilization, and nitrification. p. 985-1018. *Dans* Weaver, R. W., Angle,

J. S. et Bottomley, P. S. (eds.) Methods of soil analysis Part 2- Microbiological and biochemical properties. SSSA, Inc. Madison, WI.

Hatcher, P. G., Schnitzer, M., Dennis, L. W. et Maciel, G. E. 1981. Aromaticity of humic substances in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**: 1089 – 1094.

Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L. et Nelson, W. L. 1999. Soil fertility and fertilizers -An introduction to nutrient management. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.

He, N. Z. 1998. Fabrication et amélioration des engrais (*mandarin*). Shanghai Science and Technology, Shanghai.

Hébert, J. 1990. Maîtriser l'acidité des sols - Les amendements calcaires et magnésiens. Encyclopédie agricole pratique, MEAC/AGRI-NATHAN, Paris.

Hébert M. 2004. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes. Critère de référence et normes réglementaires. Ministère de l'environnement.

<http://www.mddep.gouv.qc.ca/publications/2004/ENV20040020.htm> (date de consultation: 27 mai 2005).

Helgason, B. L., Larney, F. J. et Janzen, H. H. 2005. Estimating carbon retention in soils amended with composted beef cattle manure. *Can. J. Soil Sci.* **85**: 39-46.

Helyar, K. R. 1976. Nitrogen cycling and soil acidification. *J. Aust. Inst. Agric. Sci.* **42**: 217-221.

Hemwall, J. B. 1957. The fixation of phosphorus by soils. *Adv. Agron.* **9**: 95-112.

Hénin, S. et Dupuis, M. 1945. Essai de bilan de la matière organique du sol. *Annu. Agron.* **15**:17-29.

Henriksen, T. M. et Breland, T. A. 1999. Decomposition of crop residues in the field: evaluation of a simulation model developed from microcosm studies. *Soil. Biol. Biochem.* **31**: 1423-1434.

Hirai, M. F., Chanyasak, V. et Kubota, H. 1983. A standard measurement for compost maturity. *Biocycle* **24**: 54-56.

Hoyt, P. B. et Turner, R. C. 1975. Effects of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH₄, and crop yields. *Soil Sci.* **119**: 227-237.

Hue, N.V. 1992. Correcting soil acidity of a highly weathered ultisol with chicken manure and sewage sludge. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **23**: 241-264.

- Hue, N. V. et Amien, I. 1989.** Aluminum detoxification with high green manures. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **20**: 1499-1511.
- Iglesias Jimenez, E. et Garcia, V. P. 1989.** Evaluation of city refuse compost maturity: A review. *Biol. Wastes* **27**: 115-142.
- Iglesias Jimenez, E. et Garcia, V. P. 1992.** Determination of maturity indices for city refuse composts. *Agric. Ecosyst. Environ.* **38**: 331-343.
- Ikeya, K. et Watanabe, A. 2003.** Direct expression of an index for the degree of humification of humic acids using organic carbon concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.* **49**: 47-53.
- Inbar, Y., Chen, Y. et Hadar, Y. 1989.** Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**: 1695-1701.
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y. et Hoitink, H. A. J. 1990.** New approaches to compost maturity. *BioCycle* **31**: 64-69.
- Iyamuremye, F. et Dick, R. P. 1996.** Organic amendments and phosphorus sorption by soil. *Adv. Agron.* **56**: 139-185.
- James, B. R et Riha, S. J. 1986.** pH buffering in forest soil organic horizons: Relevance to acid precipitation. *J. Environ. Qual.* **15**: 229-234.
- Jansson, S. L. et Persson, J. 1982.** Mineralization and immobilization of soil nitrogen. p. 229-252. *Dans* Stevenson, F.J. (ed.) *Nitrogen in agricultural soils*. ASA, CSSA, SSSA, Inc. Madison, WI.
- Jedidi, N., Van Cleemput, O. et M'Hill, A. 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.
- Juma, N. G., Paul, E. A. et Mary, B. 1984.** Kinetic analysis of net nitrogen mineralization in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**: 753-757.
- Kalbitz, K., Schmerwitz, D., Schwesig, D. et Matzner, E. 2003.** Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* **113**: 273-291.
- Kennedy, I. R. 1992.** *Acid soil and acid rain*. John Wiley & Sons Inc, New York, NY.
- Kersebaum, K. C. et Bebhlik, A. J. 2001.** Performance of a nitrogen dynamics model applied to evaluate agricultural management practices. p. 549-569. *Dans* Shaffer, M. J.,

Ma, L. W. et Hansen, S. (eds.) Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management. Lewis publishers, Boca Raton.

Khiari, L. et Parent, L. E. 2005. Phosphorus transformations in acid light-textured soils treated with dry swine manure. *Can. J. Soil Sci.* **85**: 75-87.

King, H. G. C. et Heath, G. W. 1967. The chemical analysis of small samples of leaf material and the relationship between the disappearance and composition of leaves. *Pedobiol.* **7**: 192-197.

Konen, M. E., Jacobs, P. M., Burras, C. L., Talaga, B. J., et Mason, J. A. 2002. Equation for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for north central U.S. soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**: 1878-1881.

Kruse, J. S., Kissel, D. E. et Cabrera, M. L. 2004. Effects of drying and rewetting on carbon and nitrogen mineralization in soils and incorporated residues. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* **69**: 247-256.

Kumada, K. 1985. Elementary composition and absorption spectra of humic and fulvic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* **31**: 437-448.

Lindsay, W. L., Frazier, A. W. et Stephenson, H. F. 1962. Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **26**: 446-452.

Linères, M. et Djakovitch, J. L. 1993. Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. p. 159-168. *Dans* Decroux et Ignazi (eds.) *Matières organiques et agriculture. Quatrième journée de l'analyse de terre (Gemmas). Cinquième forum de la fertilisation raisonnée (Comifer) 16-18 novembre 1993.*

Litaor, M. I. et Thurman, E. M. 1988. Acid neutralizing processes in an alpine watershed from Range, Colorado, U.S.A.-1: Buffering capacity of dissolved organic carbon in soil solutions. *Appl. Geochem.* **3**: 645-652.

Lopez-Hernandez, D., Siegert, G. et Rodriguez, J.V. 1986. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**: 1460-1462.

Lupwayi, N. Z., Clayton, G. W., O'Donovan, J. T., Harker, K. N., Turkington, T. K. et Rice, W.A. 2004. Decomposition of crop residues under conventional and zero tillage. *Can. J. Soil Sci.* **84**: 403-410.

Magdoff, F. R. et Bartlett, R. J. 1985. Soil pH buffering revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**: 145-148.

- Magdoff, F. R., Bartlett, R. J. et Ross, D. S. 1987.** Acidification and pH Buffering of Forest Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**: 1384-1386.
- Martinez, F., Casasayas, R., Burés S. et Cañameras, N. 1988.** Titration curves of different organic substrates. *Acta Hortic.* **221**: 105-116.
- Mary, B., Fresneau, C., Morel, J. L. et Mariotti, A. 1993.** C and N cycling during decomposition of root mucilage, roots and glucose in soil. *Soil Biol. Biochem.* **25**: 1005-1014.
- Mary, B. et Rémy, J. C. 1979.** Essai d'appréciation de la capacité de minéralisation de l'azote des sols de grande culture. I- Signification des cinétiques de minéralisation de la matière organique humifiée. *Ann. Agron.* **30**: 513-527.
- MEF 1998.** Plan d'action québécois sur la gestion des matières résiduelles 1998-2008 – J'aime mon environnement, JE JETTE AUTREMENT. Ministère de l'environnement et de la faune. Bibliothèque nationale du Canada.
- Melillo, J. M., Aber, J. D. Linkins, A. E., Ricca, A. Fry, B. et Nadelhoffer, K. J. 1989.** Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: Plant litter to soil organic matter. *Plant Soil* **115**: 189-198.
- MENV 2002.** Règlement sur les exploitations agricoles (15 juin 2002). Ministère de l'environnement. http://www.menv.gouv.qc.ca/milieu_agri/agricole/index.htm (date de consultation: 19 novembre 2002).
- MENV 2003.** Synthèse des informations environnementales disponibles en matière agricole. Direction des politiques du secteur agricole. Ministère de l'environnement, Envirodoq ENV/2003/0025, Québec.
http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_agri/agricole/synthese-info/synthese-info-enviro-agricole.pdf (date de consultation 24 mai 2005).
- Miikki, V., Senesi, N. et Hänninen, K. 1997.** Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. Part 2. Spectroscopic evaluation of humic acid structures. *Chemosphere* **34**:1639-1651.
- Milori, D. M. B. P., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J. et Bagnato, V. S. 2002.** Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* **167**: 739-749.

- Mobed, J. J., Hemmingsen, S. L., Autry, J. L. et McGown, L. B. 1996.** Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ. Sci. Technol.* **30**: 3061-3065.
- Molina, J. A. E., Clapp, C. E. et Larson, W. E. 1980.** Potentially mineralizable nitrogen in soil: The simple exponential model does not apply for the first 12 weeks of incubation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**: 442-443.
- Morel, J. L., Guckert, A., Nicolardot, B., Benistant, D., Catroux, G. et Germon, J. C. 1986.** Étude de l'évolution des caractéristiques physico-chimiques et de la stabilité biologique des ordures ménagères au cours du compostage. *Agronomie* **6**: 693-701.
- Morvan, T., Le Houereau, B., Martinez, J. et Hacala, S. 1997.** La valorisation des effluents d'élevage. p. 233-254. *Dans* Lemaire, G. et Nicolardot, B. (eds.) *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*. 10-20 novembre 1996 LES COLLOQUES no. 83 INRA éditions Paris, Reims, France.
- Mu, L., Comerford, N. B. et Fox, T. R. 1995.** Organic anions' effect on phosphorus release from spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**: 1745-1749.
- Neilsen, D., Hoyt, P. B., Parchomchuk, P., Neilsen, G. H. et Hogue, E. J. 1995.** Measurement of the sensitivity of orchard soils to acidification. *Can. J. Soil Sci.* **75**: 391-395.
- Niemeyer, J., Chen, Y. et Bollag, J. M. 1992.** Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**: 135-140.
- Noble, A. D., Zenneck, I. et Randall, P. J. 1996.** Leaf litter ash alkalinity and neutralisation of soil acidity. *Plant Soil* **179**: 293-302.
- Obrador, A., Rico, M.I., Mingot, J.I. et Alvarez, J.M. 1997.** Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: Effect of soil type and contact time. *Sci.Total Environ.* **206**: 117-126.
- Olivier, M. J. 1998.** *Chimie de l'environnement. Les productions Jacques Bernier enr.* Longueuil, Québec.
- Parkin, T. B. 1987.** Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil Sci. soc. Am. J.* **51**: 1194-1199.

- Peigné, J. et Girardin, P. 2004.** Environmental impacts of farm-scale composting practises. *Water Air Soil Pollut.* **153**: 45-68.
- Pierre, W. H. et Banwart, W. L. 1973.** Excess-base and excess-base/nitrogen ratio of various crop species and parts of plants. *Agron. J.* **65**: 91-96.
- Pocknee, S. et Sumner M. E. 1997.** Cation and nitrogen contents of organic matter determine its liming potential. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**: 86-92.
- Porter, W. M., Cox, W. J. et Wilson, I. 1980.** Soil acidity... Is it a problem in western Australia. *J. Agric. West. Aust.* **21**: 126-133.
- Prasad, R. et Power, J. F. 1997.** Soil fertility management for sustainable agriculture. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Prudent, P., Domeizel, M., Massiani, C. et Thomas, O. 1995.** Gel chromatography separation and UV spectroscopic characterization of humic-like substances in urban composts. *Sci. Total Environ.* **172**: 229-235.
- Pypers, P., Verstraete, S., Thi, C. P. et Merckx, R. 2005.** Changes in mineral nitrogen, phosphorus availability and salt-extractable aluminium following the application of green manure residues in two weathered soils of south Vietnam. *Soil Biol. Biochem.* **37**: 163-172.
- Qafoku, O. S., Cabrera, M. L., Windham, W. R. et Hill, N. S. 2001.** Rapid methods to determine potentially mineralizable nitrogen in broiler litter. *J. Environ. Qual.* **30**: 217-221.
- Recous, S., Robin, D., Darwis, D. et Mary, B. 1995.** Soil inorganic N availability: Effect on maize residue decomposition. *Soil Biol. Biochem.* **27**: 1529-1538.
- Reddy K., R., Overcash, M. R., Khaleel, R. et Westerman, P. W. 1980.** Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes. *J. Environ. Qual.* **9**: 86-92.
- Richards, F. J. 1959.** A flexible growth function for empirical use. *J. Exp. Bot.* **10**: 290-300.
- Ritchie, G. S. P. et Dolling, P. J. 1985.** The role of organic matter in soil acidification. *Aust. J. Soil Res.* **23**: 569-576.
- Rippy, J. F. M. et Nelson, P. V. 2005.** Soilless root substrate pH measurement technique for titration. *HortScience* **40**: 201-204.
- Robert, P. 1984.** Le petit Robert Dictionnaire alphabétique et analogue de la langue française, Le Robert, Avenue Parmentier, Paris.

- 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 organo-minéraux. *Agronomie* **17**: 157-171.
- Robin, D., Baliteau, J. Y. et Faedy, L. 1997.** Caractérisation et valeur agronomique de la partie organique des déchets. *Eau Ind. Nuisances* **198**: 27-30.
- Rosa, A. H., Simões, M. L., De Oliveira, L. C., Rocha, J. C., Martin-Neto, L. et Milori, D. M. B. P. 2005.** Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. *Geoderma*. **127**: 1-10.
- Sakala, G. M., Rowell, D. L. et Pilbeam, C. J. 2004.** Acid-base reactions between an acidic soil and plant residues. *Geoderma* **123**: 219-232.
- Schmidt, E. L. 1982.** Nitrification in soil. p. 253-288. *Dans* Stevenson, F. J. (ed.) *Nitrogen in agricultural soils*. ASA, CSSA, SSSA, Inc. Madison, WI.
- Schnitzer, M. 1967.** Characterization of humic constituents by spectroscopy. p. 60-95. *Dans* McLaren, A. D. et Skujins, J. (eds.) *Soil biochemistry*. Marcel Dekker Inc., NY.
- Schnitzer, M. 1978.** Humic substances: chemistry and reactions. p. 1-64. *Dans* Schnitzer, M. et Khan S. U. (eds.) *Soil organic matter*. Elsevier, Amsterdam.
- Schnitzer, M. et Skinner, S. I. M. 1963.** Organo-metallic interactions in soils: 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.* **96**: 86-93.
- Senesi, N. 1990a.** Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. *Anal. Chim. Acta* **232**: 51-75.
- Senesi, N. 1990b.** Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal. Chim. Acta* **232**: 76-106
- Senesi, N., Miano, T. M., Provenzano, M. R. et Brunetti, G. 1991.** Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* **142**: 259-271.
- Serna, M. D. et Pomares, F. 1992.** Nitrogen mineralization of sludge-amended soil. *Biores. Technol.* **39**: 285-290.

- Shaffer, M. J. et Ma, L. W. 2001.** Carbon and nitrogen dynamics in upland soils. p. 11-26. *Dans* Shaffer, M. J., Ma, L. W. et Hansen, S. (eds.) Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Sierra, J. 1990.** Analysis of soil nitrogen mineralization as estimated by exponential models. *Soil Biol. Biochem.* **22**: 1151-1153.
- Sikora, L. J. et Enkiri, N. K. 2000.** Efficiency of compost-fertilizer blends compared with fertilizer alone. *Soil Sci.* **165**: 444-451.
- Singh, Y. P. et Singh, C. P. 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.
- Six, J., Conant, R. T. Paul, E. A. et Paustian, K. 2002.** Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant Soil* **241**: 155-176.
- Stevenson, F.J. 1994.** Humus chemistry, genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Stanford, G. et Smith, S. J. 1972.** Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **36**: 465-472.
- Subramaniam, V. et Singh, B. R. 1997.** Phosphorus supplying capacity of heavily fertilized soils I- Phosphorus adsorption characteristics and phosphorus fractionation. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* **47**: 115-122.
- Takahashi, S., Ueno, H. et Yamamuro, S. 2004.** Comparison of nitrogen mineralization from ¹⁵N-labeled organic amendments under flooded and upland conditions. *Plant Soil* **259**: 307-314.
- Tang, C., Sparling, G. P., McLay, C. D. A. et Raphael, C. 1999.** Effect of short-term residue decomposition on soil acidity. *Aust. J. Soil Res.* **37**: 561-573.
- Thuriès, L., Pansu, M., Feller, C., Herrmann, P. et Rémy, J. C. 2001.** Kinetics of added organic matter decomposition in a Mediterranean sandy soil. *Soil Biol. Biochem.* **33**: 997-1010.
- Thuriès, L., Pansu, M., Larré-Larrouy, M-C. et Feller, C. 2002.** Biochemical composition and mineralization kinetics of organic inputs in a sandy soil. *Soil Biol. Biochem.* **34**: 239-250.

- Tisdale, S. L., Nelson, W. L., Beaton, J. D. et Havlin, J. L. 1993.** Soil fertility and fertilizers. 5th edition, Macmillan Publishing Company, New York.
- Trinsoutrot, I., Recous, S., Bentz, B., Linères, M., Chèneby, D. et Nicolardot, B. 2000.** Biochemical quality of crop residues and carbon and nitrogen mineralization kinetics under nonlimiting nitrogen conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 918-926.
- Ünver, I., Ataman, Y., Canga, M. R. et Munsuz, N. 1989.** Buffering capacities of some mineral and organic substrates. *Acta Hortic.* **238**: 83-97.
- Vaillancourt, N., Parent, L-E., Buteau, P., Parent, V. et Karam, A. 1999.** Sorption of ammonia and release of humic substances as related to selected peat properties. *Can. J. Soil Sci.* **79**: 311-315.
- Valenzuela-Solano, C. et Crohn, D. M. 2006.** Are decomposition and N release from organic mulches determined mainly by their chemical composition? *Soil Biol. Biochem.* **38**: 377-384.
- Van Breeman, N., Mulder, J., et Driscoll, C. T. 1983.** Acidification and alkalization of soils. *Plant Soil* **75**: 283-308.
- Van Lierop, W. 1990.** Soil pH and lime requirement determination. p. 73-126. *Dans* Westerman, R. L. (ed.) *Soil testing and plant analysis*. SSSA, Inc., Madison, WI.
- Veeken, A., Nierop, K., De Wilde V. et Hamelers, B. 2000.** Characterization of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Biores. Technol.* **72**: 33-41.
- Vinceslas-Akpa, M. et Loquet, M. 1997.** Organic matter transformations in lignocellulosic waste products composted or vermicomposted (*Eisenia fetida andrei*): chemical analysis and ¹³C CPMAS NMR spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.* **29**: 751-758.
- Walker, D. J., Clemente, R. et Bernal, M. P. 2004.** Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album L.* in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere* **57**: 215-224.
- Wang, W. J., Smith, C. J. et Chen, D. 2003a.** Towards a standardised procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. *Biol. Fertil. Soils* **37**: 362-374.
- Wang, H. L., Kimberley, M. O. et Schlegelmilch, M. 2003b.** Biosolids-derived nitrogen mineralization and transformation in forest soils. *J. Environ. Qual.* **32**: 1851-1856.
- Whalen, J.K., Chang, C., Clayton, G.W. et Carefoot, J.P. 2000.** Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 962-966.

- White, C. S. et Marinakis, Y. D. 1991.** A flexible model for quantitative comparisons of nitrogen mineralization patterns. *Biol. Fertil. Soils* **11**: 239-244.
- Whitmore, A. P. 1996.** Modelling the release and loss of nitrogen after vegetable crops. *Neth. J. Agric. Sci.* **44**: 73-86.
- Williams, C. H. et Donald, C. M. 1957.** Changes in organic matter and pH in a podzolic soil as influenced by subterranean clover and superphosphate. *Aust. J. Agric. Res.* **8**: 179-189.
- Wilson, G. C. S. 1983.** The physical-chemical and physical properties of horticultural substrates. *Acta Hort.* **150**: 19-32.
- Wolf, B. 1999.** The fertile triangle – The interrelationship of air, water, and nutrients in maximizing soil productivity. Food products press, Binghamton, NY.
- Wong, M. T. F., Akyeampong, E., Nortcliff, S., Rao, M. R. et Swift, R. S. 1995.** Initial responses of maize and beans to decreased concentration of monomeric inorganic aluminium with application of manure or tree prunings to an oxisol in Burundi. *Plant Soil* **171**: 275-282.
- Wong, M. T. F., Gibbs, P., Nortcliff, S. et Swift, R. S. 2000.** Measurement of acid neutralizing capacity of agroforestry tree prunings added to tropical soils. *J. Agric. Sci.* **134**: 269-276.
- Wong, M. T. F., Nortcliff, S. et Swift, R. S. 1998.** Method for determining the acid ameliorating capacity of plant residue compost, urban waste compost, farmyard manure, and peat applied to tropical soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **29**: 2927-2937.
- Wright, J. R. et Schnitzer, M. 1963.** Metallo-organic interactions associated with podzolization. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **27**: 171-176.
- Yang, Y.H. et Zhang, D.H. 1995.** Concentration effect on the fluorescence spectra of humic substances. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**:2333-2349.
- Yin, X. Y., Goudriaan, J., Lantinga, E. A., Vos, J. et Spiertz, H. J. 2003.** A flexible sigmoid function of determinate growth. *Ann. Bot.* **91**: 361-371.
- Young, J. L. et Aldag, W. 1982.** Inorganic forms of nitrogen in soil. p. 43-66. *Dans* Stevenson, F. J. (ed.) *Nitrogen in agricultural soils*. ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.
- Yuan G. et Lavkulich, L.M. 1995.** Acid-buffering capacity factors of forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**: 51-60.

Zech, W., Senesi, N., Guggenberger, G., Kaiser, K., Lehmann, J., Miano, T. M., Miltner, A. and Schroth, G. 1997. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma* **79**: 117-161.

Zibilske, L. M. 1997. Temperature effects on the decomposition of paper mill sludges in soil. *Soil Sci.* **162**: 198-204.

Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B. et Saccomandi, F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* **38**: 45-50.

CHAPITRE 3

ORGANIC CARBON STABILITY AND NET NITROGEN MINERALIZATION OF ORGANIC AMENDMENTS AND FERTILIZERS

Ce chapitre est constitué d'un manuscrit soumis à la revue scientifique «Journal of Environmental Quality» dont le numéro de référence est Q06-0277

Cargele Nduwamungu¹, Leon.E. Parent^{1,2}, Josée Fortin and Lotfi Khiari¹

¹ Département des sols et de génie agroalimentaire, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4.

² Auteur correspondant

3.1 Résumé

Les effets à long terme de l'apport des amendements et des engrais organiques (AEO) sur la fertilité du sol dépendent de leur stabilité biologique. L'objectif de cette étude était de déterminer le lien entre une sélection d'indices de C organique stable et leur relation avec le potentiel de minéralisation de N. Trente AEO représentatifs couvrant une large gamme de C organique stable furent étudiés. Quatre indices d'humification furent déterminés: (i) le rapport de l'absorbance à 600 nm sur le C organique dissous (A6C), (ii) le logarithme du rapport des absorbances à 400 nm et à 600 nm ($\Delta\log K$), (iii) l'indice pyrophosphate (IP), et (iv) le degré d'humification (DH) obtenu par spectrofluorimétrie. L'indice de stabilité biologique (ISB) et la fraction du carbone résiduel (FCR) ont été calculés à l'aide des fractions organiques des AEO et des coefficients de régression obtenus de la littérature. Quatre AEO, tirés au hasard, dans trois groupes de stabilité ont été incubés dans deux sols de texture différente pour un suivi de nitrification. Les 3 groupes de stabilité du carbone avaient des valeurs limites d'ISB (%) de 56% et 79%. Les indices spectroscopiques A6C et DH étaient plus reliés à l'ISB ($R^2 = 0,96-0,99$) qu'à la FCR. L'A6C, le DH et l'ISB pourraient être utilisés de façon inter-échangeable, mais l'A6C et le DH qui sont faciles à déterminer seraient préférables pour une estimation rapide de la stabilité biologique des AEO. L'azote potentiellement minéralisable était mieux corrélé à l'A6C, au DH et à l'ISB ($r = -0,86$ à $-0,90$) qu'au rapport C/N ($r = -0,63$ et $-0,68$). Toutefois l'A6C était un indice peu fiable pour estimer le potentiel de minéralisation de N pour les AEO peu humifiés. Ainsi, le DH constituait un bon indice d'estimation de la stabilité du carbone et du potentiel de minéralisation des AEO, en plus d'être relativement facile à acquérir par rapport à l'ISB.

Mots clés: Amendement et engrais organique, fractionnement biochimique, indice d'humification, stabilité biologique, stabilité du carbone, azote potentiellement minéralisable

3.2 Abstract

The long-term effect of organic amendments and fertilizers (OAFs) on soil fertility depends largely on their biological stability, i.e. long-term resistance to decomposition. Reliable and routinely determined indices are required to rapidly quantify carbon stability and potential for net N mineralization for quality control. Our objective was to relate spectrometric indices to organic C stability and potentially mineralizable N. Thirty representative OAFs were studied. Four humification indices were determined: (i) ratio of absorbance at 600 nm to organic C content (A6C), (ii) logarithm of the ratio of absorbance at 400 nm to that at 600 nm ($\Delta\log K$), (iii) pyrophosphate index (PI), and (iv) spectrofluorimetric humification degree (HD). The biological stability index (BSI) and the fraction of residual C (FRC) as direct measures of stable C content in OAFs were derived using biochemical analyses and regression coefficients from literature. There were three OAF groups based on BSI thresholds of 56% and 79%. Four OAFs in each BSI group were incubated in two soils differing in texture. Spectroscopic indices were more closely related to BSI ($R^2 = 0.96\sim 0.99$) than FRC, but only A6C and HD could be used interchangeably with BSI. Potentially mineralizable N was more highly correlated to A6C, HD, and BSI ($r = -0.86$ to -0.90) than to C/N ratio ($r = -0.63$ to -0.68). The A6C and HD indices are easier to determine than BSI and could be used preferably to BSI or laboratory incubation methods. However, A6C was a poor predictor of N mineralization from less humified OAFs. The spectrofluorimetric humification degree (HD) provided a reliable index to estimate stable organic C and the potential for net mineralization of organic N.

Keywords: Organic amendment and fertilizer, biochemical fractionation, humification index, biological stability, carbon stability, potentially mineralizable nitrogen

3.3 Introduction

Organic and organo-mineral fertilizers (OAF) must contain at least 7.5 % organic C (Alianiello et al., 1999) and may provide slow-released nutrients and humic substances (HS) (Abbès et al., 1995; Vaillancourt et al., 1999). The degree of humification of OAFs is an important criterion for determining the fertilizer value of organic materials (Alianiello et al., 1999; Vaillancourt et al., 1999). Humification is the process whereby the carbon of organic residues is transformed and converted to HS through biochemical and abiotic processes (<http://www.soils.org/sssagloss/index.php>). The decomposition series of plant residues is generally as follows: protein > carbohydrate > hemicelluloses and cellulose > lignin (Stevenson, 1994). Half-life values for active to more passive organic C vary from 2 d to 8.5 yr (Kalbitz et al., 2003). Hénin and Dupuis (1945) and AFNOR (2005) defined the biological stability of organic materials as a measure of long-term resistance to decomposition that is attained when C mineralization rate reaches 0.01 yr^{-1} in the arable layer of agricultural soils. As immature composts decompose, organic C and the C/N ratio decrease while HS increase at the expense of soluble components like polysaccharides (Iglesias Jimenez and Garcia, 1992). Hence, carbon stability of an organic substrate can be quantified from its biochemical composition or by determining indices of humification.

The van Soest method (Van Soest, 1963) extracts sequentially easily soluble plant components, hemicelluloses, cellulose, lignin and cutin. Linères and Djakovitch (1993) computed a biological stability index (BSI) from the relationship between biochemical fractions and stable organic C as end product. They extrapolated 6-month incubation experiments to $(C_t - C_{t+1}) / C_t < 0.01$, where C_t and C_{t+1} referred to C concentration at time t (yr) and $t+1$, respectively. The BSI was considered by Linères and Djakovitch (1993) as an estimator of the isohumic coefficients (k_1) of organic materials added to soil. The k_1 was computed by Hénin and Dupuis (1945) as the ultimate difference in soil C content, over a ten yr monitoring period, between a C-enriched treatment and a control (no added C) divided by added C. Robin (1997) computed a fraction of residual carbon (FRC) from residual organic C in 40-d incubation tests using a respirometric method and related FRC to

biochemical composition. Robin (1997) pointed out that, due to the short-term incubation period (40days), his model appeared less reliable for organic substances decaying slowly. In any event, organic matter fractionation, field monitoring of C sequestration (determination of isohumic coefficient) or laboratory incubation methods are too laborious for use on a routine basis.

Fluorescence spectroscopy provides rapid tests for quantifying humification level (Senesi et al., 1991) and biodegradability of dissolved organic C (Kalbitz et al., 2003). During humification, the concentration of highly polymerized aromatic compounds increases at the expense of aliphatic ones (Chefetz et al., 1996). As a result, organic residues show higher ratios of integrated fluorescence spectra bands between 435 to 480 nm and 300 to 345 nm, at an excitation wavelength of 254 nm (HD), higher ratios of absorbance at 600 nm to C concentration (mg C ml^{-1}) (A6C), higher pyrophosphate indices (PI), and lower values of the logarithm of absorbance ratios at 400 nm to that at 600 nm ($\Delta\log K$) (Vaillancourt et al., 1999; Cox et al., 2004; Ikeya et al., 2004). Those humification indices must be closely related to BSI and FRC to be considered as indices of biological stability of OAFs.

On the other hand, N mineralization is closely related to $\text{CO}_2\text{-C}$ evolution ($R^2 = 0.95$) (Flavel and Murphy, 2006) since the N and C cycles are linked (Shaffer et al., 2001). Chaussod et al. (1997) and Morvan et al. (1997) found that the N distribution in organic fractions was variable among organic amendments and fertilizers that showed different mineralization patterns. Organic N mineralization rates in cattle, swine and poultry manures were found to decrease with increasing contents in neutral detergent fibres (Morvan et al., 1997). The N mineralization increased in presence of low humified compounds such as sugar, starch, protein, uric acid N, and water soluble organic N (Gordillo and Cabrera, 1997a; Qafoku et al., 2001; Rowell et al., 2001; Valenzuela-Solano and Crohn, 2006) and decreased with recalcitrant compounds such as lignin and polyphenols (Constantinides and Fownes, 1994). Organic C stability indices could thus be used to assess the potential for net N mineralization in organic residues (Gabrielle et al., 2004) in order to improve organic N management in agroecosystems (Eghball, 2000; He et al., 2000; Nguyen et al., 2004).

Kinetic models were used to describe the course of net N mineralization and compute potentially mineralizable N from added organic N (Ellert and Bettany, 1988). The exponential model assumes that N mineralization must proceed at maximum rate as far as mineralizable N remains non-limiting and must stop when mineralizable N is exhausted (France and Thornley, 1984). The sigmoid Gompertz model (Simard and N'dayegamiye, 1993) assumes that (1) the source of mineralizable N is non-limiting, (2) N mineralization rate increases at early stage, and (3) efficiency of the N release process decreases by the proportionality constant h with time due to reduced biological activity or exhaustion of mineralizable N (Simard and N'dayegamiye, 1993). The exponential function is often preferred because the h proportionality constant in the Gompertz model has no defined biological significance (Simard and N'dayegamiye, 1993).

Our objective was to relate the spectrofluorimetric and spectrophotometric tests for organic C and N stability in OAFs to the C/N ratio, the biological stability index, the fraction of residual C, and potentially mineralizable N in an attempt to develop a rapid test for routine analysis of OAFs for their carbon stability and their potential for net N mineralization after incorporation into the soil.

3.4 Material and methods

3.4.1 Organic materials

Thirty OAFs were obtained from the organic amendment and fertilizer industry, the animal farms, market place, and the peat industry in Quebec, Canada. The industry supplied two sources of *Sphagnum* peat moss and the following 12 OAFs: plant residue composts (6 and 12 month old), paper mill sludge composts (6 and 12 month old), manure composts (6 and 12 month old), slaughter-house sludge composts (5 and 10 month old), municipal sewage sludge compost, county organic residue compost, dried and granulated cattle litter, and granulated mix of chicken litter and swine sludge. We obtained chicken, swine, cattle, and hen manures as well as swine sludge from animal farms. On the market place, we obtained 8 composts made from the following inputs: cow manure, chicken manure, sheep manure, a mix of manure, peat moss, crab, and sea algae, a mix of shrimp, manure, and peat moss, a

mix of shrimp residues and peat, a mix of crab residues and sea algae, and forest residues. We also obtained the three following commercial products: 'Bio-plus', and 'Bio-correcteur', and a granulated chicken manure.

Samples were dried at 40°C for 24 to 72 h, ground to < 0.25 mm for elemental analysis to facilitate digestion, to < 1 mm for organic matter fractionation (AFNOR, 2005), and to < 2 mm for nutrient extraction and other analyses, then stored at -4°C in 0.5 L polyethylene sealed container. Samples of OAF were analyzed for total C and N using the CNS 2000 Leco analyzer (Leco Corp., St-Joseph, MI) and for other elements after microwave digestion (Multiwave 3000, Anton Paar® GmbH PerkinElmer, A-8054 Graz, Austria) using a mixture of HNO₃-H₂O₂ followed by filtration (Whatman no. 42) and addition of 15 ml of perchloric acid. Concentrations of Al, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Mo, Co, Ni were determined by atomic absorption spectroscopy (AAAnalyst 200, PerkinElmer, Shelton, CT). The Na and K concentrations were determined by atomic emission spectroscopy. Concentrations of As, B, Cd, Cr and Hg were measured by inductively coupled plasma (OPTIMA 4300DV, PerkinElmer, Wellesley, MA). The P was quantified by the vanadomolybdate colorimetric method (Tandon et al., 1968) using a Spectronic 301 (Milton Roy Company, Pittsburgh, PA). Loss on ignition (LOI) was quantified by ashing (Thermolyne, Barnstead International, Dubuque Iowa) at 550°C during 16 h. Ash content (ASH) in % was computed by difference between 100% and LOI.

3.4.2 Chemical and biochemical analysis of OAFs

Water-extractable organic C (WEOC) was extracted from 5 g of OAF with 200 ml of bi-distilled water. The mixture was shaken for 4 h at 300 rpm, centrifuged for 60 min at 5860 X g and vacuum-filtered at $\leq 3 \mu\text{m}$ (Millipore Corp., Bedford, MA) (Ohno and Crannel, 1996). The filtrate was centrifuged again for 10 min at 5860 X g and vacuum-filtered at $\leq 0.45 \mu\text{m}$ (Ohno and Erich, 1997). The WEOC was quantified on a TOC-V CSN/ASI-V Shimadzu analyzer (Shimadzu corp., Kyoto, Japan) using the non-purgeable organic carbon (NPOC) option and potassium hydrogen phthalate as standard (Ohno and Erich, 1997). The pyrophosphate extractable organic C (PEOC) was extracted using 0.3 g of OAF and 30 ml

of 0.1 *M* sodium pyrophosphate solution (McKeague, 1967), and quantified by TOC analysis as for WEOC.

The NDF (Neutral Detergent Fibre), ADF (Acid Detergent Fibre) and ADL (Acid Detergent Lignin) fractions (Van Soest, 1963) were extracted using an Ankom^{200/220} fibre analyzer (Ankom Technology corp., Macedon, NY) following the procedure of Robin (1997) and the XP U44-162 standard (AFNOR, 2005). The CF (Crude Fibre) fraction was extracted from independent sub-samples using the Wende procedure as NF V03-040 standard (AFNOR, 1993) and the XP U44-162 standard (AFNOR, 2005). The NDF, ADF, and ADL fractions were reported on a LOI basis. According to Sharma (1996), the NDF fraction is made of hemicelluloses, cellulose, and lignin+cutin, the ADF fraction of cellulose and lignin, and the ADL fraction of lignin and cutin. The organic fractions were obtained using the following computations (Eqs. 3.1~3.4):

$$\text{SOL} = \text{LOI}/\text{LOI} - \text{NDF} \quad (3.1)$$

$$\text{HEM} = \text{NDF} - \text{ADF} \quad (3.2)$$

$$\text{CEL} = \text{ADF} - \text{ADL} \quad (3.3)$$

$$\text{LIC} = \text{ADL} \quad (3.4)$$

where SOL, HEM, LIC, and CEL, are soluble, hemicelluloses, lignin+cutin, and cellulose fractions, respectively, and LOI/LOI signifies that all fractions are expressed on a LOI basis. Thereafter, the fractions computed using Eqs. 3.1 to 3.4 were converted into % values relative to LOI by multiplying each fraction by 100 before computing BSI (Linières and Djakovitch, 1993) as follows (Eq. 3.5):

$$\text{BSI} (\%) = 211.2 - 2.009\text{SOL}(\%) - 2.378\text{HEM}(\%) + 0.840\text{LIC}(\%) - 2.216\text{CF}(\%) \quad (3.5)$$

The FRC (Robin, 1997) was computed following equation 3.6, where SOL, HEM, LIC, CEL, and ASH were expressed on a dry matter (DM) basis by replacing LOI/LOI in Eq. 3.1 by LOI/DM, while in this case NDF, ADF, and ADL in Eqs. 3.1 to 3.4 were expressed on DM basis, and each datum was then converted in % value.

$$\text{FRC (\%)} = 0.3221\text{SOL(\%)} - 0.7155\text{HEM(\%)} + 0.6717\text{CEL(\%)} + 1.8919\text{LIC(\%)} + 0.0271\text{ASH(\%)} \quad (3.6)$$

3.4.3 Humification indices of OAFs

The pyrophosphate index (PI) was determined after extracting 0.5 g of OAF with 50 ml of a 0.025 M sodium pyrophosphate solution in 250-mL flasks at 300 rpm for 16 h, filtering through Whatman no. 42 paper, and diluting to 250 ml with distilled water (Parent and Caron, 1993). The HS were extracted by 0.1 M NaOH using the Nagoya method (Kuwatsuka et al., 1992) as modified by Ikeya and Watanabe (2003). Briefly, an OAF sample containing 250 mg total organic C was mixed with 75 ml of a 0.1 M NaOH solution in a 250 ml centrifuge tube and extracted at 300 rpm for 24 h. After adding 2.25 g of Na₂SO₄, the mixture was centrifuged at 10 000 *X* g for 30 min and vacuum-filtered at < 0.45 μm. The filtrate was recovered in 100 ml vial (extract A). Residual sample, including the trace of sample on the filter, was extracted again for 1 h with 75 ml of a 0.1 M NaOH solution in a 250 ml centrifuge tube and processed as above (extract B). Residual material was extracted again with 75 ml of a 0.1 M NaOH solution in a 250 ml centrifuge tube, shaken for 1 h and processed as above (extract C). Twenty ml of each extract were combined for TOC analysis using 1:6 extract to bi-distilled water ratio. Colorimetric determination was conducted at 400 nm and at 600 nm using the 1:6 diluted combined extract. Humification indices A_{6C} and ΔlogK were then computed as follows (Ikeya and Watanabe, 2003) (Eqs. 3.7~3.8):

$$A_{6C} = A_{600}/C \quad (3.7)$$

$$\Delta\log K = \log(A_{400}/A_{600}) \quad (3.8)$$

where C is organic C concentration in the 0.1 M NaOH extract (mg C ml⁻¹) and A₄₀₀ and A₆₀₀ are absorbance readings at 400 and 600 nm, respectively.

Fluorescence spectra between 300 and 480 nm with excitation at 254 nm (Zsolnay et al., 1999) were determined in the 0.1 M NaOH combined extract from the A, B and C extractions using an Aminco-Bowman® series 2 luminescence spectrometer (Thermo

Electron Corp., Waltham, MA) after optimizing conditions for allowing OAF comparisons. Briefly, initial pH was adjusted to 8 using 2 N HCl (Milori et al., 2002). The C concentration was adjusted to 5 mg C L⁻¹ (Yang and Zhang, 1995) for reducing the influence of concentration on spectral quality (Ewald et al., 1988). The influence of absorbance on the fluorescence spectra was corrected by determining the absorbance at 254 nm of the solution (combined A, B, and C extracts) using a UV-visible Lambda40 spectrophotometer (PerkinElmer, Boston, MA) and multiplying the spectra by e^α, where α (cm⁻¹) was the absorbance at 254 nm (Cox et al., 2004). The ratio of integrated fluorescence spectra between 435 to 480 nm and 300 to 345 nm was computed as follows (Zsolnay et al., 1999) (Eq. 3.9):

$$HD = \frac{\int_{435}^{480} f(x) dx}{\int_{300}^{345} f(x) dx} \quad (3.9)$$

where f(x) is the corrected fluorescence spectrum, x the wavelength (nm) and HD the humification degree.

3.4.4 Soil analysis and incubation study

A sand and silty loam were selected for the incubation test. Selected soil properties were determined as follows: pH (H₂O or 0.01 M CaCl₂) in a 1:2 soil:solution ratio, texture using the hydrometer method (Gee and Bauder, 1986), and P, K, Ca and Mg using the Mehlich III method (Mehlich, 1984). Inorganic N was extracted using 0.01 M CaCl₂ at a ratio of 1g soil to 10 ml of solution (Dou et al., 2000). The extracts were refrigerated at 4°C until analysis within 24 h or acidified to pH 3 with H₂SO₄ (2 mol L⁻¹) for longer storage periods (Hofer, 2003; Knepel, 2003). Inorganic N (NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, and NO₂⁻-N) was analyzed with an automated colorimeter (Lachat instruments, Loveland, CO). Total N and C were determined by dry combustion, using a CNS analyzer Leco CNS-2000.

Soil properties and sample preparations are known to influence the quantity of potentially mineralizable N of organic amendments and fertilizers added to soils (Cabrera, 1993;

Gordillo and Cabrera, 1997b). We thus used the following procedure. The two soils were collected in bulk in the field and sieved at < 2 mm just before the beginning of the incubation. Soil water holding capacity was determined according to Klute (1986). Twelve OAF samples covering a large range of BSI values were crushed to < 2 mm and incubated in the sand and the silty loam at 21°C (Kruse et al. 2004) and 75 % of the field water holding capacity (Thuriès et al., 2001) for 26 wk in 1 L unperforated polyethylene containers loosely capped to allow air circulation and minimize evaporation. The OAFs were added to 1 kg of soil in order to provide 45 mg of organic N (N_{org}) per kg of soil or $\approx 100 \text{ kg } N_{org} \text{ ha}^{-1}$, but added organic and inorganic N totalled 104 to 199 $\text{kg } N \text{ ha}^{-1}$ depending on OAFs. Water content was adjusted weekly by weighing and mixing the soil and added water. The 78 experimental units were arranged in a factorial (2 soils times 12 OAFs plus controls) completely randomized design with three replications. We collected 25 g subsamples at 0, 0.42 (72 h), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, and 26 wk for inorganic N analysis. Total N was determined after 0, 4, 8, 12, 16, 20, and 26 wk of incubation.

Cumulative N mineralization rate (NMR) was obtained by monitoring inorganic N (López-Tercero et al., 2005) or from organic N loss (He et al., 2000). Net cumulative N mineralization rate ($NMR_{net-soil}$, $\text{mg } N_{min} \text{ kg}^{-1} \text{ soil}$) was computed as the difference between inorganic N at a given sampling date and that at the beginning of incubation, assuming that no mineralization had occurred at initial time. The apparent cumulative N mineralization rate ($NMR_{app-soil}$, $\text{mg } N_{min} \text{ kg}^{-1} \text{ soil}$) was computed as the difference in organic N content between the start of the incubation and the sampling date. Organic N was computed as the difference between total N and mineral N. Inorganic N loss by volatilization or denitrification was estimated by difference between total N at the beginning and at the end of the incubation. Cumulative N mineralization rates were computed on the basis of added organic N (Preusch et al., 2002; Hanselman et al., 2004) as follows (Eqs. 3.10~3.11):

$$NMR_{net-OAF} (\text{g } N_{min} \text{ kg}^{-1} \text{ } N_{org}^{OAF}) = \frac{NMR_{net-soil}^{OAF} - NMR_{net-soil}^{control}}{N_{org}^{OAF}} \times 1000 \text{ g } \text{kg}^{-1} \quad (3.10)$$

$$NMR_{app-OAF} \text{ (g N}_{min} \text{ kg}^{-1} \text{ N}_{org}^{OAF})} = \frac{NMR_{app-soil}^{OAF} - NMR_{app-soil}^{control}}{N_{org}^{OAF}} \times 1000 \text{ g kg}^{-1} \quad (3.11)$$

where $NMR_{net-soil}^{OAF}$ and $NMR_{app-soil}^{OAF}$ are net and apparent cumulative N mineralization rates, respectively, when an OAF is added to the soil; $NMR_{net-soil}^{control}$ and $NMR_{app-soil}^{control}$ are net and apparent mineralization rates in control (no OAF addition); and N_{org}^{OAF} is the amount of organic N added. The N mineralization data were fitted to the following equations (Eqs. 3.12~3.13):

$$N_{min} = N_e + (N_o - N_e)e^{-he^{-kt}} - (N_o - N_e)e^{-h} \quad (\text{Gompertz model}) \quad (3.12)$$

$$N_{min} = N_e + (N_o - N_e)(1 - e^{-kt}) \quad (\text{One-pool exponential model}) \quad (3.13)$$

where N_{min} is the cumulative mineralized N (g N kg⁻¹); N_e is the N mineralized or immobilized during the first two wk of ‘flush’ mineralization or intensive immobilization (g N kg⁻¹) (Wang et al., 2003); N_o is the potentially mineralizable N (g N kg⁻¹); h (unitless) and k (wk⁻¹) are the proportionality constants (France and Thornley, 1984; Ellert and Bettany, 1988); and t is the time starting at wk 3, thus excluding the first 2 wk from the model.

3.4.5 Statistical and numerical analyses

Numerical spectral analysis was conducted using the trapz(x,y) procedure of Matlab vs. 7.0 for Windows (Mathworks Inc, Natick, MA) (Gilat, 2005). Pearson correlation and stepwise regression analyses were conducted using SPSS vs. 11.5 for Windows (SPSS Inc., 2002, Chicago, IL) and SAS vs. 8.0 for Windows (SAS Institute Inc., 2001, Cary, NC). The SOL, HEM, CEL, LIC, ASH and CF fractions were independent variables in models (Linères and Djakovitch, 1993; Robin, 1997). The OAF samples were classified using the hierarchical cluster analysis procedure of SPSS vs. 11.5. Trend curves were drawn using the Excel software vs. 9 for Windows (Microsoft office, Cambridge, MA). The non-linear regression (NLIN) procedure of SAS was used to generate equation parameters using the Marquardt iterative method. The best fitting model was the one showing the smallest root mean square error (RMSE) (Agbenin et al., 1999) as follows (Eq. 3.14):

$$RMSE = \left(\frac{RSS}{n-p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

where RSS is residual sum of squares, n the number of observations and p the number of estimated parameters in the model. The Pearson correlation must be less than 0.9 between parameters in non linear regressions (Robinson 1985). There were also restrictions on N_e and N_o since N_e had to be equal or slightly larger than the highest value observed during the first 2 wk and N_o had to be close to the observed total cumulative mineralized N and smaller than $1000 \text{ g N}_{\min} \text{ kg}^{-1} \text{ N}_{\text{org}}$ (Dendooven et al., 1995). The GLM procedure of SAS was used to test the interaction between soils and OAFs and the contrasts between the three groups of stable organic C.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Properties of organic amendments and fertilizers

Chemical and biochemical properties of OAFs were in the range of published data (Tables 3.1~3.2). Total C was closely related to LOI with a slope of 0.53 ($R^2 = 0.94$, data not shown) as found by Robin (1997) across the 61 samples (0.53, $R^2 = 0.94$) used to derive Eq. 3.6. The sand and the silty loam showed contrasting chemical and physical properties (Table 3.3), hence their effect on N mineralization after OAF addition must also differ.

3.5.2 Relationships between biochemical composition and indices of stable organic C

The SOL fraction was negatively correlated to LIC (Table 3.4). The cellulose and lignin fractions are relatively stable and provide stable humus to the soil, while SOL and HEM are readily degradable (Robin et al., 1997). The WEOC and PEOC were highly correlated to each other ($r = 0.92$) and similarly correlated to SOL ($r = 0.39$), supporting the idea that SOL was made primarily of non-humic compounds (Linères and Djakovitch, 1993). The CF fraction, made of cellulose and some hemicelluloses and lignin (Linères and Djakovitch, 1993), was highly correlated to CEL.

The BSI was negatively correlated to SOL ($r = -0.56$) and positively correlated to LIC ($r = 0.73$) (Table 3.5). The LIC fraction was the most highly correlated to indices of stable organic C (Table 3.5). Lignin, a source of aromatic compounds easily detected using the HD or A6C tests, appeared to be the main fraction contributing to humification as found by Burdon (2001).

The closest linear relationship among humification indices (Table 3.6) was between HD and A6C (Fig. 3.1). The $\Delta\log K$ index was cubically related to HD and A6C (Fig. 3.2). A non-linear relationship between A6C and $\Delta\log K$ was also observed by Ikeya and Watanabe (2003). The PI was cubically related to $\Delta\log K$, HD, and A6C but showed the smallest coefficient of determination with those humification indices ($R^2 = 0.77$, 0.80 and 0.75, respectively). The HD and A6C indices were more closely correlated to BSI than to FRC (Table 3.6). The HD, A6C, and BSI could be used interchangeably as follows (Eqs. 3.15~3.16):

$$\text{BSI (\%)} = 33.75 \cdot \text{HD} - 8.05 \quad (R^2 = 0.99) \quad (3.15)$$

$$\text{BSI (\%)} = 35.70 \cdot \text{A6C} + 36.59 \quad (R^2 = 0.96) \quad (3.16)$$

However, HD and A6C can be quantified more rapidly than BSI.

3.5.3 Classification of OAFs according to the biological stability index

The 30 OAFs were classified using BSI (AFNOR, 2005) into low (35.9-52.5%), medium (60.2-76.9%) and high (80.7-94.6%) C stability groups (Table 3.7). Median separators were 56% between low and middle C stability groups, and 79% between middle and high stability groups. Non-composted materials were in the low C stability group, and peat materials were in the high stability group. Composted organic amendments provide primarily stable humus to the soil (Chaussod et al. 1997). Composting time and the origin of organic materials also influenced C stability. The BSI values of 5 or 6 months old composts were lower than those of 10 or 12 month old ones for the same OAF (Table 3.7). However, 6 or 12 month old plant residue composts showed higher BSI values than composts from slaughterhouse sludge, paper mill sludge or manure (Table 3.7). Hence, BSI

provided a biochemical classification of composts that included initial composition and degree of maturity.

In this study, the BSI averaged 42% in eight non-composted or granulated manures, similarly to the k_1 value of 40% reported by Soltner (1994) for slightly decomposed manures. The BSI of *Sphagnum* peat moss was 90% in this study, close to the k_1 value of 91% reported by Prats (1970) for peat materials. However, the BSI of 85% for five composted manures largely exceeded the k_1 values of 50-52% reported by Mustin (1987), Soltner (1994) and Prats (1970) for well decomposed manure, likely due to their co-composting materials rich in lignin like forest residues or peat moss. The BSI of 59% across 13 manure types was similar to k_1 value of 47 % for slightly to well decomposed manures (Prats 1970; Mustin 1987; Soltner 1994). The BSI was found to be a generally reliable estimator of the isohumic coefficient k_1 (Linères and Djakovitch, 1993).

3.5.4 Mineralization of organic N incubated in mineral soils

Between the start and the end of the incubation period, we found an average loss of 10% in total N in the silt loam and 13% in the sand compared to up to 50% in Henriksen and Breland (1999). The slopes of the relationships through zero origin between net N mineralization and apparent N mineralization at the end of the incubation period were found to be 0.96 ($R^2 = 0.999$) for the silt loam and 0.94 ($R^2 = 0.997$) for the sand. The incubation conditions were thus unfavourable to ammonia loss or denitrification. López-Tercero et al. (2005) also found that N mineralization determined on basis of organic N loss could overestimate plant available N. Net N mineralization data were thus used thereafter.

The NO_3^- -N was the main form of mineral N (data not shown). After 3 wk of incubation, NH_4^+ -N was under the detection limit of $0.035 \text{ mg N L}^{-1}$ (Hofer, 2003). When nitrification conditions are favourable, the NH_4^+ -N concentration decreases rapidly to trace level (Beauchamp et al., 1986) and NO_3^- -N may describe alone organic N mineralization patterns (Nendel et al., 2004). There was no significant correlation between N_0 and k as in Bonde and Rosswall (1987) in a long-term (> 30 wk) incubation experiment, hence valuable

parameters could be derived from Gompertz and exponential functions. The Gompertz function and the one pool exponential function showed similar values of potentially mineralizable N (Table 3.8) and could be converted to one another as follows (Eqs. 3.17~3.18):

$$N_o \text{ (exponential)} = 0.9996 * (N_o \text{ (Gompertz)}) \quad (R^2 = 0.994) \quad \text{for the sand} \quad (3.17)$$

$$N_o \text{ (exponential)} = 0.9863 * (N_o \text{ (Gompertz)}) \quad (R^2 = 0.993) \quad \text{for the silt loam} \quad (3.18)$$

Positive and negative values of N_e indicated a predominance of net mineralization or net immobilization, respectively. As derived from the exponential function, the potentially mineralizable N ranged from 128 g kg⁻¹ in composts to 749 g kg⁻¹ in granulated chicken manure (Table 3.8). The OAFs of low C stability showed higher levels of N_o compared to middle and high stability groups across soil textures (Table 3. 9). Other studies showed N mineralization potentials varying from net immobilization of up to 700 g kg⁻¹ (Constantinides and Fownes, 1994) to net mineralization of up to 1000 g kg⁻¹ (Bitzer and Sims, 1988). In average, N_o was 16% higher when the organic residue was incubated in the sand compared to the silt loam.

The effects of soil, OAF, and their interaction were highly significant ($P \leq 0.0001 \sim 0.0273$; coefficient of variation = 2.1%). In general, the N_o was more closely related to indices of organic C stability ($r = -0.86 \sim -0.90$) compared to the C/N ratio ($r = -0.63$ to -0.68 , $P \leq 0.05$) (Table 3.10). Jedidi et al. (1995) found significant correlations between N mineralization rate and NDF, ADF, and the C/N ratio of organic amendments. The C/N ratio is widely used as an index of N mineralization (Trinsoutrot et al., 2000). However the C/N ratio appeared to be a poor indicator of mineralization for organic materials with high lignin-like compounds content (Cabrera et al., 2005). Although HD, A6C, and BSI were highly correlated to each other (Table 3.6), the N_o was more closely related to HD and BSI ($R^2 = 0.86$) compared to A6C ($R^2 = 0.70$) after forcing the equation through the coordinates $X = 0$, $Y = 1000$ g kg⁻¹ (Fig. 3.3). The A6C index was a poor predictor when the potential of N mineralization was high (Fig. 3.3). Hence, HD proved to be the most reliable spectroscopic test for carbon stability and N mineralization potential.

3.6 Conclusion

The OAFs contributed to various degrees to soil stable organic C and potential N mineralization depending on humification degree. The humification degree can be determined rapidly using spectrofluorimetric and spectrophotometric humification indexes (HD, A6C, $\Delta\log K$ and PI), or derived from a biochemical extraction procedure as a biological stability index (BSI) or a fraction of residual carbon (FRC). The FRC was poorly correlated to humification indices compared to BSI. Among humification indices, only HD and A6C were more closely related to BSI. Hence, BSI, HD, and A6C could be used interchangeably to classify OAFs into different carbon stability categories for quality control. As routine tests, HD and A6C are more easily determined than BSI.

The BSI was closely related to the net mineralization potential of organic N. The BSI and HD produced similar relationships with potentially mineralizable N and appeared more reliable than the A6C index and the C/N ratio as predictors of net N mineralization in sand and silt loam. Hence, among the spectroscopic tests conducted in this study, HD appeared to be the most reliable estimate of BSI (carbon stability) and net N mineralization of OAFs and could be used as a useful and reliable index for routine quality control on C and N stability in OAFs.

3.7 Acknowledgements

We are grateful to the Fonds Québécois de Recherches sur la Nature et les Technologies (FQRNT industrial fellowship program), the Conseil des recherches en pêche et en agroalimentaire du Québec (CORPAQ 603015), Cultures Dolbec Inc., Ferme Daniel Bolduc et Fils (1980) Inc., and the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC CRDPJ 305166-03) of Canada for financial support.

3.8 References

- Abbès, C., L.E. Parent, A. Karam, and D. Isfan 1995.** Onion response to ammoniated peat and ammonium sulfate in relation to ammonium toxicity. *Can. J. Soil Sci.* **75**:261-272.
- AFNOR 1993.** Détermination de la cellulose brute - Méthode générale. Association Française de Normalisation, Norme NF V03-040.
- 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.
- 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. *Biol. Fertil. Soils* **29**: 408-412.
- Alianiello, F., S. Dell'orco, A. Benedetti, and P. Sequi 1999.** Identification of primary substrates in organo-fertilizers by means of isoelectric focusing. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **30**:2169-2181.
- Ayuso, M., T. Hernandez, C. Garcia, and A. Pascual 1996a.** Biochemical and chemical structural characterization of different organic materials used as manures. *Biores. Technol.* **57**:201-207.
- Ayuso, M., J.A. Pascual, C. Garcia, and T. Hernandez 1996b.** Evaluation of urban wastes for agricultural use. *Soil Sci. Plant Nutr.* **42**:105-111.
- Beauchamp, E.G., W.D. Reynolds, D. Brasche-Villeneuve, and K. Kirby 1986.** Nitrogen mineralization kinetics with different soil pretreatments and cropping histories. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**: 1478-1483.
- Bitzer, C.C., and J. T. Sims 1988.** Estimating the availability of nitrogen in poultry manure through laboratory and field studies. *J. Environ. Qual.* **17**: 47-54.
- Bonde, T.A., and T. Rosswall 1987.** Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **51**: 1508-1514
- Burdon, J. 2001.** Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Sci.* **166**:752-769.
- Cabrera, M.L. 1993.** Modeling the flush of nitrogen mineralization caused by drying and rewetting soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**: 63-66.

- Cabrera, M.L., D.E. Kissel, and M.F. Vigil 2005.** Nitrogen mineralization from organic residues: Research opportunities. *J. Environ. Qual.* **34**: 75-79.
- Chaussod, R., E. Justes, M. Linères, and S Bourgeois 1997.** Valorisation des déchets urbains et agro-industriels. p. 255-270. *In* G. Lemaire, and B. Nicolardot (eds.) *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*. Reims, France.
- Chefetz, B., P.G. Hatcher, Y. Hadar, and Y. Chen 1996.** Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* **25**:776-785.
- Constantinides, M., and J.H. Fownes 1994.** Nitrogen mineralization from leaves and litter of tropical plants: Relationship to nitrogen, lignin and soluble polyphenol concentrations. *Soil. Biol. Biochem.* **26**: 49-55.
- Cox, L., C.M. Fernandes, A. Zsolnay, M.C. Hermosín, and J. Cornejo 2004.** Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: Effect on pesticide adsorption behavior. *J. Agric. Food Chem.* **52**:5635-5642.
- Deiana, S., C. Gessa, B. Manunza, R. Rausa, and R. Seeber 1990.** Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and worm compost. *Soil Sci.* **150**:419-424.
- Dendooven, L., R. Merckx, and K. Vlassak 1995.** Limitations of a calculated N mineralization potential in studies of the N mineralization process. *Plant 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 CaCl₂ extraction methods. *Biol. Fertil. Soils* **30**: 328-332.
- Eghball, B. 2000.** Nitrogen mineralization from field-applied beef cattle feedlot manure or compost. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 2024-2030.
- Ellert, B.H., and J.R. Bettany 1988.** Comparison of kinetic models for describing net sulfur and nitrogen mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**: 1692-1702.
- Elliott, H.A., R.C. Brandt, R.C., and G.A.O'Connor 2005.** Runoff phosphorus losses from surface-applied biosolids. *J. Environ. Qual.* **34**:1632-1639.
- Ewald, M., P. Berger, and S.A.Visser 1988.** UV-Visible absorption and fluorescence properties of fulvic acids of microbial origin as functions of their molecular weights. *Geoderma* **43**:11-20.

- Flavel, T.C., and D.V. Murphy 2006.** Carbon and nitrogen mineralization rates after application of organic amendments to soil. *J. Environ. Qual.* **35**: 183-193.
- 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. *J. Environ. Qual.* **33**: 2333-2342.
- Gee, G.W., and J.W. Bauder 1986.** Particle size analysis. p. 383-411. *In* A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1- Physical and mineralogical methods.* ASA, Madison, Wi.
- Gilat, A. 2005.** *MATLAB - An introduction with applications second edition.* John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Giusquiani, P.L., L. Concezzi, M. Businelli, and A. Macchioni 1998.** Fate of pig sludge fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. *J. Environ. Qual.* **27**:364-371.
- Gordillo, R.M., and M.L. Cabrera 1997a.** Mineralizable nitrogen in broiler litter: I. Effect of selected litter chemical characteristics. *J. Environ. Qual.* **26**: 1672-1679.
- Gordillo, R.M., and M.L. Cabrera 1997b.** Mineralizable nitrogen in broiler litter: II. Effect of selected soil characteristics. *J. Environ. Qual.* **26**: 1679-1686.
- 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. *J. Environ. Qual.* **33**: 1098-1105.
- He, Z.L., A.K. Alva, P. Yan, Y.C. Li, D.V. Calvert, P.J. Stoffella, and D.J. Banks 2000.** Nitrogen mineralization and transformation from composts and biosolids during field incubation in a sandy soil. *Soil Sci.* **165**: 161-169.
- Henriksen, T.M., and T.A. Breland 1999.** Decomposition of crop residues in the field: evaluation of a simulation model developed from microcosm studies. *Soil. Biol. Biochem.* **31**: 1423-1434.
- Hénin, S., and M. Dupuis 1945.** Essai de bilan de la matière organique du sol. *Ann. Agron.* **15**:17-29.
- Hofer, S. 2003.** Determination of ammonia (salicylate) in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis. Lachat instruments. Loveland. CO.

- Iglesias Jimenez, E. and V.P. Garcia 1992.** Determination of maturity indices for city refuse composts. *Agric. Ecosyst. Environ.* **38**: 331-343.
- Ihnat, M., and L. Fernandes 1996.** Trace elemental characterization of composted poultry manure. *Biores. Technol.* **57**:143-156.
- Ikeya, K., and A. Watanabe 2003.** Direct expression of an index for the degree of humification of humic acids using organic carbon concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.* **49**:47-53.
- Ikeya, K., S. Yamamoto, and A. Watanabe 2004.** Semiquantitative GC/MS analysis of thermochemolysis products of soil humic acids with various degrees of humification. *Org. Geochem.* **35**:583-594.
- Jedidi, N., O. Van Cleemput, and A. M'Hill 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.
- Kalbitz, K., D. Schmerwitz, D. Schwesig, and E. Matzner 2003.** Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* **113**:273-291.
- Klute, A. 1986.** Water retention: laboratory methods. p 635-660. *In* A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. I. Physical and mineralogical methods.* ASA, Madison, WI.
- Knepel, K. 2003.** Determination of nitrate in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis. Lachat instruments. Loveland. CO.
- Kruse, J.S., D.E. Kissel, and M.L. Cabrera 2004.** Effets of drying and rewetting on carbon and nitrogen mineralization in soils and incorporated residues. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* **69**: 247-256.
- Kuwatsuka, S., A. Watanabe, K. Itoh, and S. Aria 1992.** Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. *Soil Sci. Plant Nutr.* **38**:23-30.
- Linères, M., and J.L. Djakovitch 1993.** Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. p. 159-168. *In* Decroux and Ignazi (eds.) *Matières organiques et agriculture. Quatrième journée de l'analyse de terre (Gemmas). Cinquième forum de la fertilisation raisonnée (Comifer) 16-18 novembre 1993.*

- López-Tercero, A.M., M.L. Andrade, and P. Marcet 2005.** Organic nitrogen mineralization rate in sewage sludge-amended mine soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **36**: 1005-1019.
- McKeague, J.A. 1967.** An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.* **47**:95-99.
- Mehlich, A. 1984.** Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extract. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **15**: 1409-1416.
- Milori, D.M.B.P., L. Martin-Neto, C. Bayer, J. Mielniczuk, and V.S. Bagnato 2002.** Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* **167**: 739-749.
- Morvan, T., B. Le Houereau, J. Martinez, and S. Hacala 1997.** La valorisation des effluents d'élevage. p. 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 éditions Paris, Reims, France.
- Mustin, M. 1987.** *Le compost-Gestion de la matière organique*. Éditions François Dubusc, Paris, France.
- Nendel, C., S Reuter, R. Kubiak, and R. Nieder 2004.** Nitrogen mineralization from manure bio-waste compost in vineyard soils I. Long-term laboratory incubation experiments. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **167**: 397-407.
- Nguyen, B.V., D.C. Olk, and K.G. Cassman 2004.** Nitrogen mineralization from humic acid fractions in rice soils depends on degree of humification. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **68**: 1278-1284.
- Ohno, T., and B.S. Crannell 1996.** Green and animal manure-derived dissolved organic matter effects on phosphorus sorption. *J. Environ. Qual.* **25**:1137-1143.
- Ohno, T., and M.S. Erich 1997.** Inhibitory effects of crop residue-derived organic ligands on phosphate adsorption kinetics. *J. Environ. Qual.* **26**:889-895.
- Parent, L.E., and J. Caron 1993.** Physical properties of organic soils. p. 441-458. *In* M. R. Carter (ed.) *Soil sampling and methods of analysis*. CSSS, Boca Raton, FL.
- Prats, J. 1970.** *La fertilisation raisonnée*. 2nd Ed., Ministère de l'agriculture, Direction générale. Paris, France.

- Preusch, P.L., P.R. Adler, L.J. Sikora, and T.J. Tworkoski 2002.** Nitrogen and phosphorus availability in composted and uncomposted poultry litter. *J. Environ. Qual.* **31**: 2051-2057.
- Qafoku, O.S., M.L. Cabrera, W.R. Windham, and N. S. Hill 2001.** Rapid methods to determine potentially mineralizable nitrogen in broiler litter. *J. Environ. Qual.* **30**: 217-221.
- 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.
- Robin, D., J.Y. Baliteau, and L. Faedy 1997.** Caractérisation et valeur agronomique de la partie organique des déchets. *Eau Ind. Nuisances* **198**:27-30.
- Robinson, J.A. 1985.** Determining microbial kinetic parameters using nonlinear regression analysis-Advantages and limitations in microbial ecology. *Adv. Microbial Ecol.* **8**: 61-113.
- 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. *J. Environ. Qual.* **30**: 1401-1410.
- Sakala, G. M., D.L. Rowell, and C.J. Pilbeam 2004.** Acid-base reactions between an acidic soil and plant residues. *Geoderma* **123**:219-232.
- SAS Institute Inc. 2001.** Statistical Analysis System (SAS) version 8 for windows, Cary, NC.
- Schumann, A.W., and M.E. Sumner 2000.** Chemical evaluation of nutrient supply from fly ash-biosolids mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**:419-426.
- Senesi, N., T.M. Miano, M.R. Provenzano, and G. Brunetti 1991.** Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* **142**:259-271.
- Shaffer, M.J., L.W. Ma, and S. Hansen 2001.** Introduction to simulation of carbon and nitrogen dynamics in soils p. 1-10. *In* M.J. Shaffer, L.W. Ma, and S. Hansen (eds.) Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Sharma, H.S.S. 1996.** Compositional analysis of neutral detergent, acid detergent, lignin and humus fractions of mushroom compost. *Thermochim.* **285**:211-220.

- Simard, R., and A. N'dayegamiye 1993.** Nitrogen-mineralization potential of meadow soils. *Can. J. Soil Sci.* **73**: 27-38.
- Soltner, D. 1994.** Les bases de la production végétale. Tome I. Le sol. 20^{ième} édition, Collection scientifiques et techniques agricoles. Sainte-Gemmes-sur-Loire, France.
- SPSS Inc. 2002.** Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) version 11.5 for Windows, Chicago, IL.
- Stevenson, F.J. 1994.** Humus chemistry - Genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Tandon, H.L.S., M.P. Cescas, and E.H. Tyner 1968.** An acid-free vanadate-molybdate reagent for the determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **32**:48-51.
- 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 Biol. Biochem.* **33**: 997-1010.
- 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 Sci. Soc. Am. J.* **64**: 918-926.
- Vaillancourt, N., L.E. Parent, P. Buteau, V. Parent, and A. Karam 1999.** Sorption of ammonia and release of humic substances as related to selected peat properties. *Can. J. Soil Sci.* **79**:311-315.
- Valenzuela-Solano, C., and D.M. Crohn 2006.** Are decomposition and N release from organic mulches determined mainly by their chemical composition? *Soil Biol. Biochem.* **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. *J. AOAC. Int.* **46**:829-835.
- Villar, M.C., M.C. Beloso, M.J. Acea, A. Cananeiro, S.J. Gonzalez-Prieto, M. Carballas, M. Diaz-Ravina, and T. Carballas 1993.** Physical and chemical characterization of four composted urban refuses. *Biores. Technol.* **45**:105-113.
- Wang, W.J., C.J. Smith, and D. Chen 2003.** Towards a standardised procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. *Biol. Fertil. Soils* **37**: 362-374.

Yang, Y.H., and D.H. Zhang 1995. Concentration effect on the fluorescence spectra of humic substances. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**:2333-2349.

Yeomans, J.C., and J.M. Bremner 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **19**: 1467-1476.

Zsolnay, A., E. Baigar, M. Jimenez, B. Steinweg, and F. Saccomandi 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* **38**:45-50.

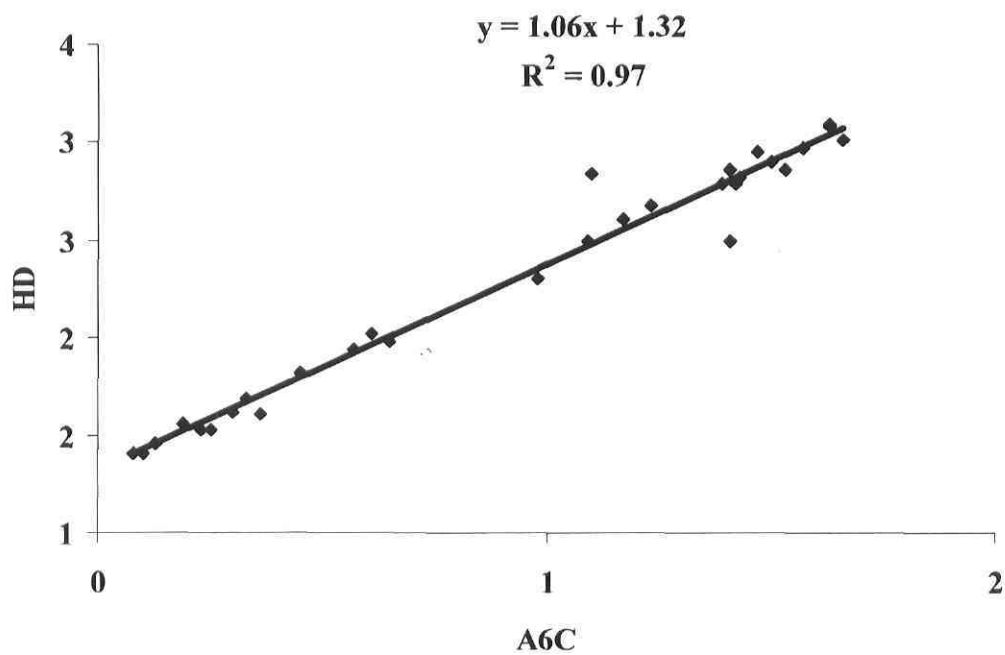


Figure 3.1 Relationship between the spectrofluorimetric (HD) and the spectrocolorimetric (A6C) humification indices.

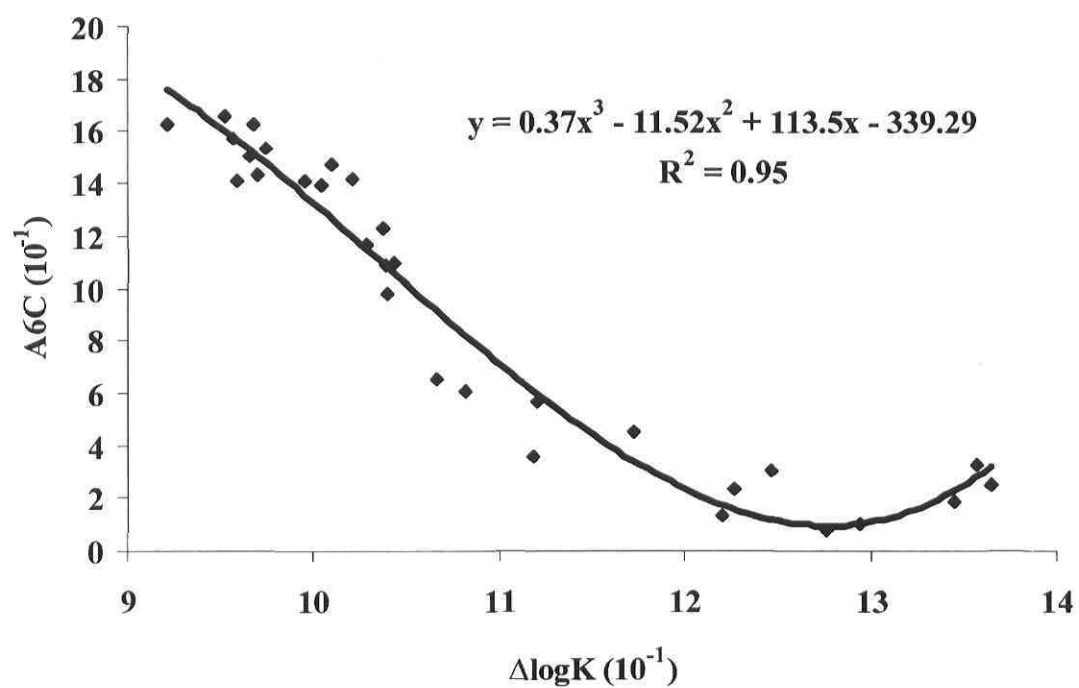
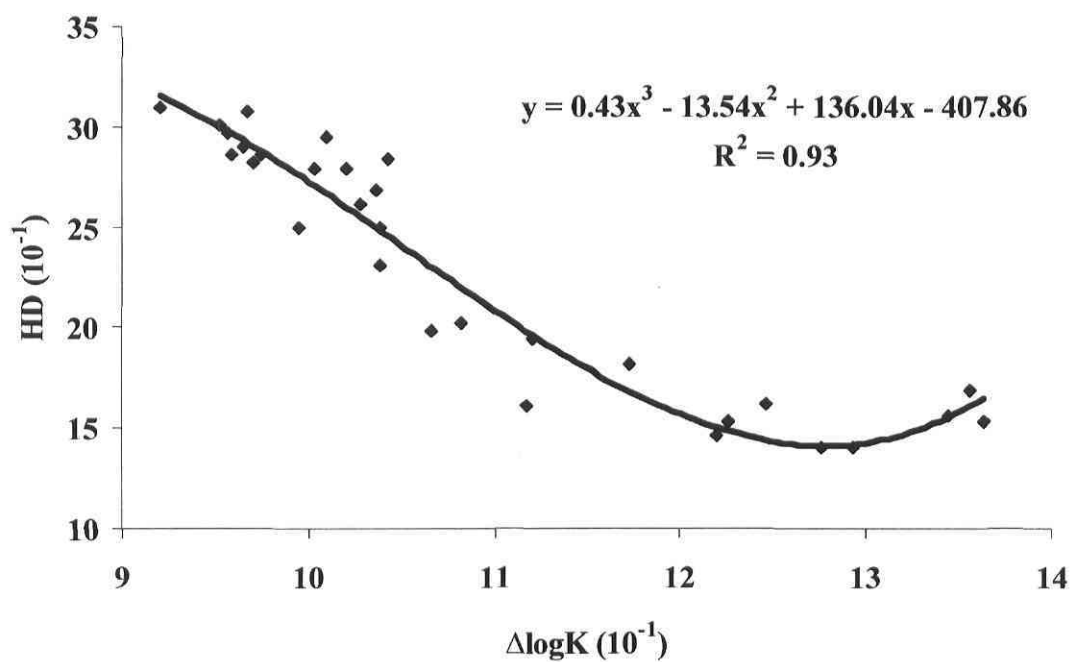


Figure 3.2 Relationship between selected indices of stable organic carbon.

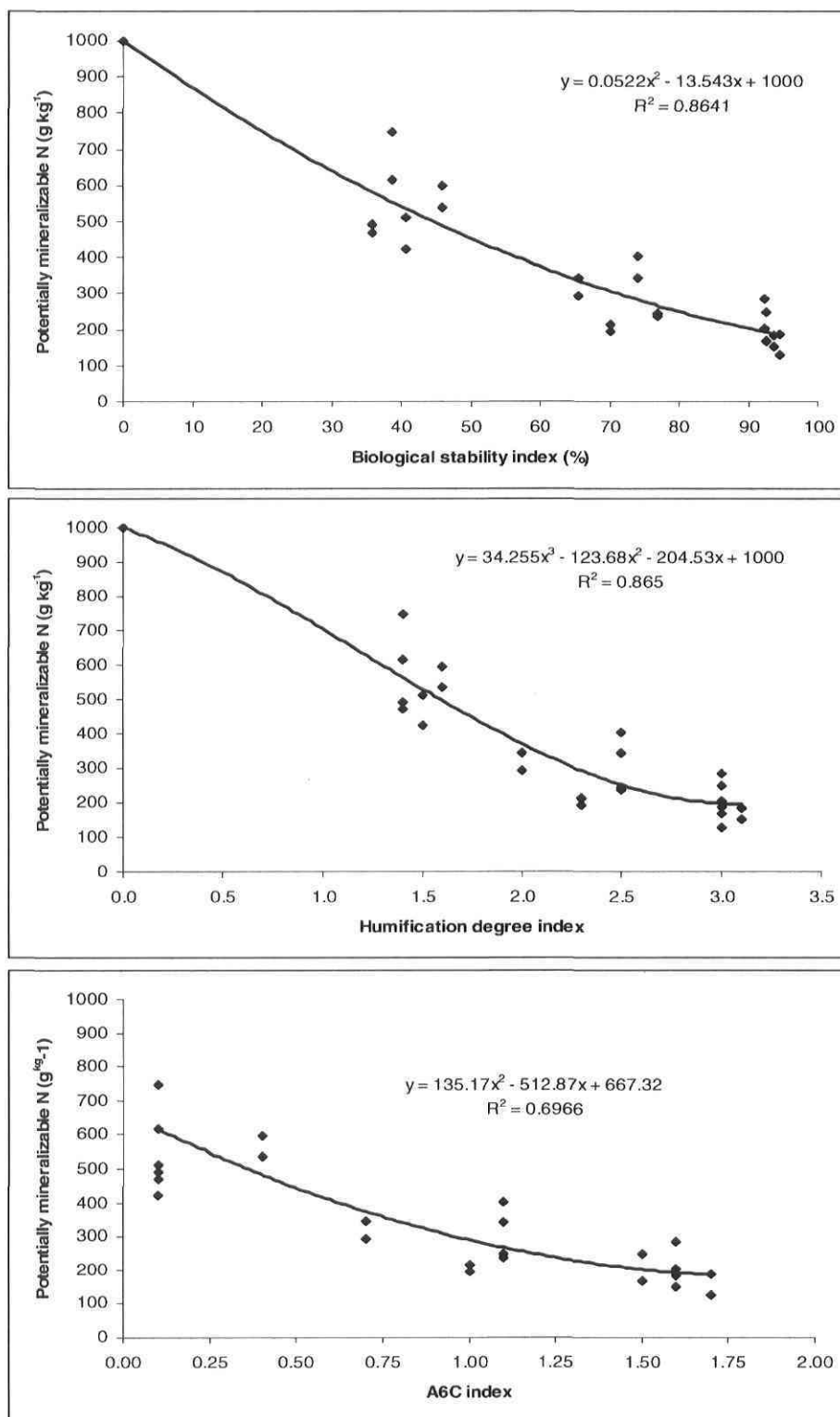


Figure 3.3 Relationships between potentially mineralizable N (g mineral N kg⁻¹ organic N) and three C stability indices.

Table 3.1 Chemical properties of 30 organic amendments and fertilizers from Quebec

Property	Mean	SD [†]	Range	Median	Common range
	Unitless				
C/N ratio	21.5	7.8	6.10-41.8	22.4	1.4-83.8 ^{‡§}
pH (H ₂ O)	7.1	1.1	4.2-9.2	7.2	3.2-12.9 [‡]
	g kg⁻¹				
Total N	19.5	9.2	6.3-50.4	17.7	5.2-160.3 ^{‡§¶}
Total P	8.7	10.6	0.4-55.7	5.1	0.2-34.9 ^{‡##††}
Total S	6.7	4.5	1.8-21.3	5.3	1.1-9.2 ^{‡#}
Total Ca	33.7	27.9	0.8-101.8	24.8	4.8-115.0 ^{‡¶##††}
Total Mg	3.9	2.9	0.2-16.4	3.7	2.3-38.2 ^{‡¶##††}
Total K	12.4	8.4	0.1-33.1	11.8	0.4-123.0 ^{‡¶#}
Total Na	2.8	2.2	0.1-9.1	2.2	0.0-55.0 ^{‡#}
Total Al	8.6	10.7	0.6-35.8	3.9	0.0-25.9 ^{§##††§§}
Total Fe	3.7	3.6	0.5-17.2	2.7	0.3-48.1 ^{‡#}
	mg kg⁻¹				
Total Mn	253	139	10-583	252	8-7533 ^{‡#}
Total Cu	128	255	0-1405	49	1-2750 ^{‡##††}
Total Zn	259	231	19-1165	179	40-4625 ^{‡##††}
Total Mo	23.6	8.3	9.1-40.0	22.3	0.1-17.4 ^{‡#}
Total B	20.7	14.2	2.0-73.8	21.0	9.9-49.6 [‡]
Total Cd	0.5	0.3	0.2-1.3	0.4	0.0-7.0 ^{‡#}
Total Cr	39.9	31.1	4.3-122.1	34.7	0.0-277.0 ^{‡#}
Total Co	16.3	10.9	3.4-54.3	15.1	-
Total Ni	43.5	26.5	8.1-113.5	39.5	0.0-335.0 ^{‡#}
Total Pb	28.6	13.6	8.1-61.9	29.7	1.7-335.0 ^{‡#}
As	Not detected (< 0.053 mg L ⁻¹)				-
Hg	Not detected (< 0.060 mg L ⁻¹)				-
	dS m⁻¹				
Electrical conductivity	2.9	2.2	0.1-8.5	2.3	2.8-56.5 [‡]

[†] Standard deviation

[‡] Sewage sludges, composts, municipal solid wastes, sheep manure, poultry manure, leonardite, commercial humic acids (Deiana et al., 1990; Ayuso et al., 1996a,b; Schumann and Sumner, 2000)

[§] Composts, sawdust, bark, straw, peat (Linères and Djakovitch, 1993; Robin, 1997; Vaillancourt et al., 1999)

[¶] Plant residues (maize, sorghum, groundnut, soybean, leucaena, gliricidia, sesbania (Sakala et al., 2004)

[#] Peat, straw, peat/manure compost, straw-manure compost (Ihnat and Fernandes, 1996)

^{††} Ten biosolids from eight wastewater treatment plants and three dairy manure (Elliott et al., 2005)

^{†††} Pig Sludge (Giusquiani et al., 1998)

§§ Composted urban refuses (Villar et al., 1993)

Table 3.2 Biochemical properties of 30 organic amendments and fertilizers from Quebec

Property	Mean	SD [†]	Range	CV [†]	Published data
		Unitless		%	Unitless
HD	2.3	0.6	1.4-3.1	26.1	0.4-12.3 [‡]
A6C	0.9	0.6	0.1-1.7	66.7	1.3-11.2 [§]
ΔlogK	1.1	0.1	0.9-1.4	9.1	0.5-1.0 [§]
PI	0.2	0.1	0.0-0.4	50.0	0.0-1.1 [¶]
		%		%	%
SOL	30.6	11.3	5.5-53.3	36.9	14.8-60.9 [¶]
HEM	16.5	10.7	0.0-35.4	64.8	0.0-37.0 [¶]
CEL	23.2	11.4	6.9-51.2	49.1	1.2-53.9 [¶]
LIC	29.9	10.6	4.2-49.0	35.5	0.6-49.0 [¶]
CF	30.0	14.2	3.0-55.0	47.3	26.9-69.8 [¶]
BSI	69.7	20.8	35.9-94.6	29.8	6-94 [¶]
FRC	45.6	16.0	7.4-75.5	35.0	2.0-121 [¶]
		g kg ⁻¹		%	g kg ⁻¹
TOC	369.9	93.3	80.0-557.6	25.2	128.6-531.3 [¶]
LOI	696.5	172.7	147.0-984.2	24.8	318.0-831.0 [¶]
Ash content	361.8	161.1	38.6-862.2	44.5	2.9-807.9 [¶]
WEOC	11.8	17.4	1.1-59.8	147.5	0.0-30.3 [#]
PEOC	35.5	23.1	12.8-98.3	65.1	-

[†] Standard deviation (SD) and coefficient of variation (CV)

[‡] Soil (3 samples) and organic amendment (3 samples) dissolved organic carbon (Cox et al., 2004)

[§] Soil humic acids (36 and 18 samples, respectively) (Ikeya and Watanabe, 2003; Ikeya et al., 2004)

[¶] Samples including composts, sawdust, bark, straw, peat, plant residues, etc. (Linères et Djakovitch, 1993; Robin, 1997; Vaillancourt et al., 1999; Sakala et al., 2004)

[#] WEOC in sewage sludges, composts, municipal solid wastes, sheep manure, poultry manure, leonardite, commercial humic acids (Ayuso et al., 1996a,b) determined using the method of Yeomans and Bremner (1988)

Table 3.3 Selected physical and chemical properties of the soils used in the nitrogen mineralization test on the selected OAFs

Properties	Sandy soil	Silty loam soil
	g kg^{-1}	
Sand	930	241
Silt	45	502
Clay	25	257
Water holding capacity	75	436
Total C	6.92	39.60
Total N	0.23	2.47
	mg kg^{-1}	
$\text{NH}_4^+\text{-N (0.01 M CaCl}_2\text{)}$	3	72
$\text{NO}_3^-\text{-N (0.01 M CaCl}_2\text{)}$	29	172
P (Mehlich 3)	129	34
K (Mehlich 3)	84	225
Ca (Mehlich 3)	230	2124
Mg (Mehlich 3)	34	218
	Unitless	
pH_{water}	6.4	5.9
$\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	5.2	5.6

Table 3.4 Correlation between organic fractions of 30 Quebec OAFs

Property	SOL	HEM	CEL	LIC	CF	WEOC	PEOC
correlation coefficient							
SOL	1.00						
HEM	-0.30ns	1.00					
CEL	-0.27ns	-0.52**	1.00				
LIC	-0.50**	-0.13ns	-0.26ns	1.00			
CF	-0.22ns	-0.78**	0.74**	0.25ns	1.00		
WEOC	0.39*	-0.28ns	0.25ns	-0.42**	0.22ns	1.00	
PEOC	0.39*	-0.11ns	0.02ns	-0.34ns	0.00	0.92**	1.00

ns, *, **: non significant and significant at the 0.05 and 0.01 levels, respectively

Table 3.5 Correlation between humification indices and organic fractions of 30 Quebec OAFs

Property	Humification index					
	HD	A6C	$\Delta\log K$	PI	BSI	FRC
	correlation coefficient					
SOL	-0.58**	-0.55**	0.41*	-0.47**	-0.56**	-0.43*
HEM	0.29ns	0.25ns	-0.14ns	0.21ns	0.26ns	-0.40*
CEL	-0.33ns	-0.31ns	0.36*	-0.23ns	-0.33ns	0.21ns
LIC	0.71**	0.70**	-0.72**	0.56**	0.73**	0.69**
CF	-0.28ns	-0.26ns	0.21ns	-0.23ns	-0.26ns	0.48**

ns, *, **: non significant and significant at the 0.05 and 0.01 levels, respectively

Table 3.6 Correlation among stable organic carbon indices across 30 Quebec OAFs

Humification index	HD	A6C	$\Delta\log K$	PI	BSI
correlation coefficient					
A6C	0.987**	-			
$\Delta\log K$	-0.912**	-0.923**	-		
PI	0.844**	0.837**	-0.777**	-	
BSI	0.994**	0.980**	-0.919**	0.832**	-
FRC	0.497**	0.504**	-0.447*	0.393*	0.493**

*, **: significant at the 0.05 and 0.01 levels, respectively

Table 3.7 Cluster analysis across 30 Quebec OAFs varying in Biological stability index

Description of the OAFs ^{††}	BSI (%)	HD	A6C	Group [§]
	Mean±Standard deviation			
Raw swine sludge (K)	35.9±1.2	1.4±0.0	0.1±0.0	low
Granulated chicken manure (J)	38.6±1.3	1.4±0.0	0.1±0.0	low
Raw hen manure (L)	40.7±2.2	1.5±0.0	0.1±0.0	low
Raw chicken litter	43.1±2.6	1.5±0.0	0.2±0.0	low
Raw swine litter	44.2±2.1	1.6±0.1	0.2±0.0	low
Dried and granulated cattle litter	44.4±1.9	1.5±0.0	0.2±0.0	low
G. mix of chicken litter and swine sludge (I)	45.9±1.7	1.6±0.1	0.4±0.0	low
Municipal sewage sludge compost	46.2±1.4	1.6±0.1	0.3±0.0	low
Raw cattle litter	46.9±2.0	1.7±0.1	0.3±0.0	low
SI-house sludge compost (age: 5 months)	52.5±1.6	1.8±0.1	0.5±0.0	low
Paper mill sludge compost (age: 6 months)	60.2±2.3	2.0±0.1	0.6±0.0	medium
SI-house sludge compost (age: 10 months)	62.6±3.6	1.9±0.0	0.6±0.0	medium
Paper mill sludge compost (age: 12 months) (F)	65.4±2.2	2.0±0.1	0.7±0.0	medium
County organic residue compost (H)	70.2±1.4	2.3±0.1	1.0±0.0	medium
Manure compost (age: 6 months) (E)	74.0±3.3	2.5±0.1	1.1±0.0	medium
Compost made of cow manure (G)	76.9±2.4	2.5±0.1	1.1±0.0	medium
Compost made of a mix of SMPM	80.7±4.4	2.6±0.0	1.2±0.0	high
Compost made of a mix of MPCA	83.1±4.2	2.7±0.1	1.2±0.0	high
Unspecified compost named Bio-correcteur	84.0±2.8	2.9±0.1	1.4±0.0	high
Sphagnum peat moss (St-Henri de Lévis)	86.9±4.2	2.8±0.1	1.4±0.0	high
Compost made of a mix of CSA	87.0±3.0	2.8±0.1	1.4±0.0	high
Compost made of forest residues	87.9±3.8	2.9±0.2	1.5±0.0	high
Manure compost (age: 12 months)	88.7±4.0	2.8±0.1	1.4±0.0	high
Plant residue compost (age: 6 months)	90.3±3.1	2.8±0.1	1.4±0.1	high
Unspecified compost named Bio-plus	90.8±2.1	2.9±0.1	1.5±0.0	high
Compost made of chicken manure (D)	92.3±2.5	3.0±0.2	1.6±0.1	high
Plant residue compost (age: 12 months) (A)	92.5±3.9	3.0±0.1	1.5±0.1	high
Sphagnum peat moss (St-Lambert, Quebec)	92.8±4.7	3.1±0.1	1.6±0.1	high
Compost made of a mix of shrimp and peat (B)	93.7±1.3	3.1±0.1	1.6±0.0	high
Compost made of sheep manure (C)	94.6±4.7	3.0±0.1	1.7±0.0	high

[†] Letters in parentheses are reference for identifying OAFs in table 8

^{††} G. = Granulated ; SI-house= Slaughter-house; SMPM = Shrimp, manure, and peat moss; MPCA = Manure, peat moss, crab, and sea algae; CSA = Crab and sea algae

[§] Carbon stability group

Table 3.8 Organic N mineralization of 12 organic amendments and fertilizers (OAFs) added to two soils of contrasting texture

OAF [†]	Gompertz function					One pool exponential function			
	N _e	N ₀	h	k	RMSE	N _e	N ₀	k	RMSE
	g kg ⁻¹		unitless	wk ⁻¹		g kg ⁻¹		wk ⁻¹	
	Sandy Soil								
A	-29	227	3.31	0.20	26.84	-13	249	0.07	35.50
B	-58	162	4.15	0.23	18.88	-29	184	0.07	37.45
C	-28	179	5.00	0.25	15.81	-14	188	0.08	31.55
D	-25	286	2.60	0.16	21.84	-5	285	0.07	28.71
E	-5	439	4.58	0.15	7.63	12	404	0.06	58.45
F	30	291	2.05	0.14	14.97	57	293	0.06	20.44
G	-2	237	2.80	0.18	9.11	19	246	0.07	19.43
H	32	215	2.26	0.14	15.61	18	214	0.08	13.19
I	68	593	6.92	0.17	23.52	52	598	0.05	77.90
J	206	748	3.25	0.16	31.79	192	749	0.07	47.62
K	70	491	3.94	0.16	16.89	74	492	0.06	45.92
L	63	516	2.20	0.14	36.13	111	512	0.06	38.97
	Silty loam soil								
A	28	180	3.19	0.13	4.85	32	167	0.06	14.91
B	28	185	3.84	0.11	2.18	21	152	0.06	13.87
C	40	124	5.23	0.13	5.26	24	128	0.05	7.06
D	23	220	3.28	0.14	5.10	28	204	0.07	19.58
E	40	341	2.82	0.14	17.52	27	343	0.07	21.60
F	87	348	3.65	0.14	8.91	82	345	0.06	24.33
G	21	234	2.39	0.14	14.25	21	237	0.06	16.50
H	34	224	3.34	0.11	8.78	36	194	0.06	19.24
I	86	535	3.69	0.16	12.14	70	537	0.07	38.90
J	108	620	5.27	0.17	12.68	93	616	0.06	63.80
K	120	475	8.76	0.17	18.91	72	471	0.06	49.20
L	75	424	5.90	0.17	11.34	49	424	0.06	42.83

[†] OAFs specified in table 7

Table 3.9 Net N mineralization of 12 organic fertilizers and amendments (4 per C stability group) after a 26 wk incubation period in a sand or a silt loam

Carbon stability group	Biological stability index (BSI, %)	Net N mineralization [†]	
		Sand	Silt loam
		g mineralized N kg ⁻¹ organic N	
1	< 56	588a	512b
2	56-79	289c	280c
3	> 79	227d	163e
l.s.d. (0.05) = 38			

[†] Means with the same letter are not significantly different at the 0.05 level using the l.s.d. comparison test across lines and columns

Table 3.10 Correlation between potentially mineralizable N and indices of organic C stability in 12 Quebec OAFs

Indices of organic carbon stability	Sandy soil		Silt loam soil	
	N_o (g kg ⁻¹)	k (wk ⁻¹)	N_o (g kg ⁻¹)	k (wk ⁻¹)
	Correlation coefficient			
HD	-0.865**	0.509ns	-0.893**	-0.110ns
A6C	-0.874**	0.537ns	-0.904**	-0.129ns
BSI	-0.858**	0.506ns	-0.888**	-0.102ns
C/N	-0.678*	0.108ns	-0.631*ns	-0.037ns

*, **: significant at the 0.05 and 0.01 levels, respectively

ns: non significant

CHAPITRE 4

EXPRESSIONS ET MODÈLES DE PRÉDICTION DU POUVOIR TAMPON DES AMENDEMENTS ET DES ENGRAIS ORGANIQUES

Ce chapitre est constitué d'un manuscrit en préparation qui sera soumis à la revue scientifique «Canadian Journal of Soil Science».

Cargèle Nduwamungu¹, Lotfi Khiari^{1,2} et Léon.E. Parent¹

¹ Département des sols et de génie agroalimentaire, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4.

² Auteur correspondant

4.1 Résumé

Le pouvoir tampon (PT) des substances organiques utilisées en agriculture est déterminant dans l'optimisation de la formulation des engrais organo-minéraux, incluant des engrais minéraux acidifiants ou alcalinisants. En revanche, on observe un manque de méthode standard de quantification du PT. Cette étude visait à développer une expression du pouvoir tampon applicable à des courbes de titrage d'allure variable et de relier le pouvoir tampon respectivement à l'acidité et à l'alcalinité des substances étudiées. Trente amendements et engrais organiques (AEO) représentatifs de ceux qui sont couramment utilisés au Québec (Canada) ont été mis en équilibre avec des quantités croissantes de H₂SO₄ ou NaOH dilué. L'expression intégrale du pouvoir tampon développée par rapport à la référence qui était de l'eau déminéralisée dont le pouvoir tampon est de 0% s'est avérée applicable à des courbes de titrage d'allure variable sur tout l'intervalle de définition du pouvoir tampon. En moyenne, le pouvoir tampon à l'acidité (34,9 cmol H⁺ kg⁻¹ pH⁻¹) déterminé avec l'expression linéaire était plus élevé que le pouvoir tampon à l'alcalinité (20,7 cmol OH⁻ kg⁻¹ pH⁻¹). Le pouvoir tampon à l'acidité selon l'expression intégrale peut aussi être estimé à l'aide des cations acides et basiques déterminés dans les analyses courantes des AEO (R² = 0,78). La séparation médiane pour les 3 groupes de PT à l'acidité (expression intégrale) faible, moyen, et élevé pour les 30 AEO était respectivement de 58% et de 73%. Dix-neuf des 30 AEO étudiés avaient un PT à l'acidité supérieur à 73%, ainsi ils seraient plus propices à entrer en formulation avec des engrais minéraux à caractère acide.

Mots clés: Amendement et engrais organiques, pouvoir tampon, alcalinité, acidité

4.2 Abstract

Buffering capacity (BC) of organic materials used in agriculture is an important property in the formulation of organo-mineral fertilizers comprising acidifying or alkalinizing mineral fertilizers. However, there is a lack of a standard method to quantify the BC. This study aimed to develop a mathematical approach to titration curves and to relate the BC to the acidity and the alkalinity of organic materials. Thirty organic amendments and fertilizers (OAFs) representative of the organic materials commonly used in Quebec (Canada) were titrated after equilibration with increasing quantities of diluted H_2SO_4 or NaOH . An integral method developed in reference to a BC of 0% for demineralized water was applied to titration curves across the BC interval. The mean BC relative to acidity ($34.9 \text{ cmol H}^+ \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$) determined with the linear method was larger than BC relative to alkalinity ($20.7 \text{ cmol OH}^- \text{ kg}^{-1} \text{ pH}^{-1}$). The BC relative to acidity computed with the integral method could be estimated as a function of commonly analyzed acid and basic cations in OAFs ($R^2 = 0.78$). The median separators for the 3 groups of low, mean and high BC (integral method) for the 30 OAFs were respectively 58% and 73%. Nineteen OAFs had a BC relative to acidity higher than 73%, and were thus appropriate to enter into a formulation with acidifying mineral fertilizers.

Keywords: Organic amendment and fertilizer, buffering capacity, alkalinity, acidity

4.3 Introduction

L'utilisation des engrais minéraux acidifiants ou alcalinisants affecte parfois de façon négative les conditions de pH dans la bande d'application (Lindsay et al. 1962; Havlin et al. 1999). Les engrais organo-minéraux (EOM) pourraient réduire l'effet négatif des engrais minéraux sur le pH du sol (Alianiello et al. 1999). Une des qualités des substances organiques entrant dans la formulation des EOM devrait être ainsi leur habilité à résister à tout changement brusque de pH. La détermination du pouvoir tampon (PT) des substances organiques permettrait de prédire leur aptitude à résister au changement brusque du pH en milieu acide ou basique (Wilson 1983). La résistance d'une substance au changement de pH dépend de sa composition chimique et biochimique (Helyar 1976; Porter et al. 1980; Pocknee et Sumner 1997). Elle est généralement estimée à l'aide de courbes de titrage traduisant l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide (pouvoir tampon à l'acidité) ou de base (pouvoir tampon à l'alcalinité) ajoutée (Magdoff et Bartlett 1985; Magdoff et al. 1987; Ünver et al. 1989; Aitken et Moody 1994).

Le pouvoir tampon à l'acidité des substances organiques s'expliquerait par le déplacement des cations liés aux anions organiques par H^+ (Hoyt et Turner 1975; Hargrove et Thomas 1984; James et Riha 1986), entraînant la formation de complexes organiques moins solubles (Hayes 1985). Le pouvoir tampon à l'acidité d'une substance est affecté d'une part par la teneur en alcalinité potentielle (Noble et al. 1996) et d'autre part par la teneur en acidité totale échangeable (Williams et Donald 1957; Porter et al. 1980). Le pouvoir tampon à l'alcalinité s'expliquerait par la libération de protons (H^+) des groupements fonctionnels (essentiellement les groupements carboxyliques et phénoliques) qui neutraliseraient les anions OH^- (Williams et Donald 1957; Porter et al. 1980). La dissociation de H^+ est favorisée par le pH élevé de la solution basique et la présence de cations monovalents fortement hydratés, comme Na^+ (Hayes 1985; Stevenson 1994). Un degré d'humification élevé des substances organiques pourrait entraîner une diminution du pouvoir tampon à l'alcalinité, vu que le rapport de la fraction fulvique (acides fulviques et substances non humiques) sur la fraction des acides humiques diminue avec l'évolution du processus d'humification (Chefetz et al. 1996; Domeizel et al. 2004), alors qu'en moyenne

l'acidité totale des acides fulviques (640 à 1420 cmol kg⁻¹) est plus élevée que celle des acides humiques (560 à 890 cmol kg⁻¹) (Stevenson 1994).

Plusieurs approches de détermination du pouvoir tampon (PT) ont été utilisées. En revanche, on observe l'absence de méthode standard de quantification du PT (Yuan et Lavkulich 1995). Les sources d'alcalinité couramment utilisées sont CaCO₃, Ca(OH)₂ et NaOH (Magdoff et Bartlett 1985; Magdoff et al. 1987; Martinez et al. 1988; Ünver et al. 1989; Aitken et al. 1990; Neilsen et al. 1995). Les sources d'acidité sont essentiellement HNO₃, H₂SO₄ et FeSO₄ (Magdoff et Bartlett 1985; James et Riha 1986; Magdoff et al. 1987; Martinez et al. 1988; Ünver et al. 1989; Neilsen et al. 1995; Ashworth et Kirk 1999).

Dans les études de James et Riha (1986), de Magdoff et al. (1987), de Aitken et al. (1990), et de Neilsen et al. (1995), une expression linéaire a été utilisée pour calculer le pouvoir tampon en considérant la partie linéaire de la courbe de titrage. Dans cette approche, le pouvoir tampon est l'inverse de la pente de la droite de tendance [cmol (H⁺ ou OH⁻) kg⁻¹ pH⁻¹]. En utilisant uniquement la partie linéaire, on perd l'information concernant la réaction à des quantités importantes d'acide ou de base. La variation du pH est proportionnelle aux quantités d'acide ou de base ajoutées (tendance linéaire) à de faibles concentrations et moins que proportionnelle (tendance sigmoïdale) à de concentrations élevées (Magdoff et Bartlett 1985). Le choix de la portion linéaire à utiliser devient ainsi problématique.

Une expression ponctuelle du pouvoir tampon a été proposée par Ashworth et Kirk (1999), où le pouvoir tampon équivaut à la quantité d'acide ou de base nécessaire pour faire varier le pH à l'eau d'une unité pour 1 kg de substance [cmol (H⁺ ou OH⁻) kg⁻¹ pH⁻¹]. Dans cette approche, l'utilisation de concentrations très élevées d'acide ou de base pour faire varier le pH d'une unité pourrait entraîner une confusion entre le pouvoir tampon intrinsèque des substances et l'augmentation du pouvoir tampon liée à la force ionique de la solution (Dunn 1943; Aitken et Moody 1994).

La représentation des courbes de titrage sur un même graphique est aussi utilisée pour comparer le pouvoir tampon de différentes substances (Magdoff et Bartlett 1985; Martinez et al. 1988; Ünver et al. 1989). Cette approche est peu pratique dans le cas d'une comparaison de plusieurs substances.

La mesure distinctive du PT à l'acidité et du PT à l'alcalinité serait un atout lors du choix d'amendements ou d'engrais organiques à combiner avec des engrais minéraux à caractère acide ou basique ou à utiliser dans l'amélioration des conditions de pH des sols comme l'ont montré Ahmad et Tan (1986), Noble et al. (1996), Obrador et al. (1997), Pocknee et Sumner (1997), et Hanay et al. (2004). Une substance tamponnée aura tendance à ramener le pH d'un milieu moins tamponné vers son propre pH selon Shoemaker et al. (1961), Wilson (1983), et Van Lierop (1990). En revanche, la détermination d'un pouvoir tampon global, incluant à la fois les traitements acides et basiques, serait un atout lors de la formulation d'engrais organo-minéraux contenant des engrais acides et basiques.

L'objectif de cette étude est de développer une expression intégrale du pouvoir tampon applicable à des courbes de titrage d'allure variable et de déterminer le pouvoir tampon à l'acidité et à l'alcalinité des amendements et des engrais organiques couramment utilisés en agriculture au Québec (Canada).

4.4 Théorie sur la quantification du pouvoir tampon

4.4.1 Expressions linéaire, ponctuelle, et intégrale du pouvoir tampon

En général, le pouvoir tampon d'une substance est considéré comme sa capacité de résister à tout changement brusque de pH. Il est estimé à l'aide de courbes de titrage décrivant l'évolution du pH en fonction de quantités croissantes d'acide ou de base. Soit x la quantité d'acide ou de base ajoutée, à chaque valeur de x correspond une lecture de pH que l'on note $f(x)$. En prenant comme repère le pH obtenu en l'absence d'acide ou de base [$f(x = 0)$], on définit la variation du pH (ΔpH) comme étant la différence entre le pH observé en présence d'une quantité x d'acide ou de base (où x peut être égale à zéro ou différente de zéro) et le

pH observé en l'absence d'acide ou de base ($x = 0$). Les valeurs de ΔpH sont obtenues à l'aide de l'équation 4.1. En l'absence d'acide ou de base, le ΔpH est égal à zéro.

$$\Delta\text{pH} = f(x) - f(x=0) \quad (4.1)$$

La figure 4.1 présente une courbe d'évolution du ΔpH d'une substance hypothétique [$f(x)$] en fonction de la quantité d'acide ou de base employée, où les valeurs négatives à l'abscisse correspondent à l'ajout d'un acide (H^+) et les valeurs positives correspondent à l'ajout d'une base (OH^-), afin d'avoir une appellation identique des valeurs de x . Le pouvoir tampon est couramment quantifié à l'aide d'une expression linéaire (James et Riha 1986). Cette expression consiste à déterminer l'équation de la droite de tendance (équation 4.2) correspondant à la portion linéaire de la courbe de titrage, partie pour laquelle la variation du pH (ΔpH) est proportionnelle à la quantité d'acide ou de base ajoutée. Le pouvoir tampon exprimé en $\text{cmol} (\text{H}^+ \text{ou} \text{OH}^-) \text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$, soit la quantité d'acide ou de base nécessaire pour faire varier le pH d'une unité pour 1 kg de substance, est équivalent à l'inverse de la pente (équation 4.3) de la droite de tendance. Le pouvoir tampon selon l'expression linéaire pourrait varier selon la portion utilisée de la courbe pour déterminer l'équation de la droite de tendance. En effet, deux droites non confondues ont des pentes différentes.

$$Y = a + bx \quad (4.2)$$

$$\text{PT}_L = b^{-1} \quad (4.3)$$

où Y est une ordonnée correspondant à ΔpH , a est l'ordonnée à l'origine pour $x = 0$ ($a = 0$ car pour $x = 0$, $\Delta\text{pH} = 0$), b est la pente de la droite de tendance, x est l'abscisse correspondant à la quantité d'acide ou de base ajoutée, et PT_L est le pouvoir tampon selon l'expression linéaire.

Ashworth et Kirk (1999) ont simplifié cette approche en déterminant directement la quantité d'acide nécessaire pour faire baisser le pH d'une unité pour un kg de sol. Dans notre étude, cette approche est dénommée pouvoir tampon selon l'expression ponctuelle. Comme le pouvoir tampon selon l'expression linéaire, il est exprimé en $\text{cmol} \text{H}^+ \text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$. On pourrait extrapoler cette procédure à des traitements avec une base où le pouvoir

tampon serait exprimé en $\text{cmol OH}^- \text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$. Les droites d'équation $Y = -1$ et $Y = 1$ coupent la courbe $f(x)$ respectivement aux points de coordonnées $(p, -1)$ et $(q, 1)$ (Figure 4.1). Ainsi, le pouvoir tampon selon l'expression ponctuelle en présence d'un acide ou de base serait respectivement de $p \text{ cmol H}^+ \text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$ et de $q \text{ cmol OH}^- \text{kg}^{-1} \text{pH}^{-1}$. Pour une substance où l'on n'observerait pas d'intersection entre la courbe $f(x)$ et les droites $Y = -1$ ou $Y = 1$ dans l'intervalle des traitements acide ou basique de la figure 4.1, des quantités additionnelles d'acide ou de base seraient requises pour induire une variation d'une unité de pH. En revanche, l'utilisation des solutions d'acide ou de base dont la force ionique dépasse celles des solutions généralement employées dans les mesures de pH, comme l'eau déminéralisée, CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ou KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pourrait entraîner une confusion entre le pouvoir tampon intrinsèque de la substance et l'augmentation du pouvoir tampon liée à une force ionique élevée de la solution.

En admettant que le pouvoir tampon de l'eau déminéralisée est nul, on peut développer un modèle intégral décrivant la résistance d'une substance à tout changement brusque de son pH par rapport à l'eau déminéralisée (Figure 4.2). Le principe consiste à confronter les deux courbes d'évolution du pH, absence (eau déminéralisée seulement) $[f(x)]$ ou présence de la substance $[g(x)]$, en fonction des concentrations d'acide et de base (-25 à $25 \text{ mmol OH}^- \text{L}^{-1}$), où les valeurs négatives ou positives indiquent un apport respectivement d'acide ou de base afin d'avoir une appellation identique des valeurs de x . On en déduit l'expression intégrale traduisant la résistance de la substance à la variation du pH, $\text{EIR}_{\Delta\text{pH}}$ (équation 4.4).

$$\text{EIR}_{\Delta\text{pH}} = \int f(x)dx - \int g(x)dx \quad (4.4)$$

Quand la substance a un pouvoir tampon identique à celui de l'eau déminéralisée (pouvoir tampon nul), la courbe de l'évolution du pH de la substance en présence d'un acide et d'une base $[g(x)]$ tend vers celle de l'eau déminéralisée (absence de la substance) $[f(x)]$ et $\text{EIR}_{\Delta\text{pH}}$ tend vers zéro. En revanche, plus la substance résiste au changement de pH en présence d'un acide et d'une base, plus $g(x)$ tend à s'éloigner de $f(x)$ et tend vers l'axe des x (droite d'équation $Y = 0$) et la valeur de $\text{EIR}_{\Delta\text{pH}}$ augmente en conséquence. Ici, on admet que pour

toute substance différence de l'eau la valeur de l'intégrale de $f(x)$ est supérieure ou égale à celle de $g(x)$ (inéquation 4.5).

$$\int f(x)dx - \int g(x)dx \geq 0 \quad (4.5)$$

Quand on considère d'une part le traitement avec un acide et d'autre part le traitement avec une base, on va parler de pouvoir tampon respectivement à l'acidité et à l'alcalinité, tandis que l'on va parler de pouvoir tampon global quand on considère à la fois les traitements acide et basique.

4.4.2 Forme de l'expression intégrale du pouvoir tampon des AEO

Dans notre intervalle de définition du pH (-25 à 25 mmol OH⁻ L⁻¹), en relativisant l'expression intégrale traduisant la résistance des AEO à la variation du pH, $EIR_{\Delta pH}$ (équation 4.4) à l'intégrale de la courbe d'évolution du pH de l'eau déminéralisée, nous avons obtenu la forme suivante de l'expression intégrale du pouvoir tampon global (équation 4.6).

$$PT_I(\%) = \left(1 - \frac{\int_{|-25|}^{|25|} g(x)dx}{\int_{|-25|}^{|25|} f(x)dx} \right) * 100\% \quad (4.6)$$

où PT_I est le pouvoir tampon global (expression intégrale) incluant à la fois les traitements acide (0 à 25 mmol H⁺ L⁻¹) et basique (0 à 25 mmol OH⁻ L⁻¹) et x est la concentration de l'acide ou de la base (mmol H⁺ ou OH⁻ L⁻¹).

Les limites de l'intégrale de $|-25|$ à $|25|$ pourraient être variées (élargissement ou réduction de l'intervalle) en fonction de l'acidité totale échangeable et de l'alcalinité potentielle observées dans les échantillons étudiés, pour autant que la force ionique des solutions ne soit pas excessive. Ainsi, d'une façon générale, ces limites varieraient de $|-a|$ à $|a|$, où a est la limite supérieure des concentrations respectivement de H⁺ et OH⁻, dans le cas où on

adopte le même intervalle de traitement pour H^+ et OH^- . Deux corollaires pourraient être déduits de l'équation 4.6, soit le pouvoir tampon (PT) à l'acidité et à l'alcalinité en considérant l'intervalle de traitement respectivement avec H_2SO_4 (0 à a mmol $H^+ L^{-1}$) et $NaOH$ (0 à a mmol $OH^- L^{-1}$).

L'expression intégrale du pouvoir tampon selon l'équation 4.6 vérifie bien les conditions aux limites. Pour un AEO dont la résistance au changement de pH est négligeable voire nulle, la courbe $g(x)$ tend vers $f(x)$ et le rapport des intégrales de $g(x)$ et de $f(x)$ se rapproche de 1, ce qui correspond à un PT nul ou presque nul. En revanche, pour un AEO qui n'est pas affecté par les conditions acides ou basiques du milieu, la courbe $g(x)$ a tendance à s'éloigner au maximum de $f(x)$ tout en s'approchant de l'axe des x et le rapport des intégrales de $g(x)$ et $f(x)$ se rapproche de 0, ce qui correspond à un PT de 100 % ou presque de 100 %. Cette observation est valide quelle que soit l'allure d'une courbe de titrage d'un AEO.

Le niveau de réponse à un traitement par rapport à une référence est généralement exprimé en pourcentage, comme dans le cas du pouvoir salinisant des engrais minéraux où la référence est la pression osmotique produite par une quantité équivalente de nitrate de sodium (Rader et al. 1943) ou du pouvoir neutralisant (PN) des amendements organiques où la référence est le PN d'une quantité équivalente de carbonate de calcium pur à 100 % sec (BNQ 1997), voire dans le cas de l'habilité d'amendement des matériaux utilisés en agriculture pour corriger le pH du sol (Martinez et al. 1988).

4.5 Matériel et méthodes

4.5.1 Amendements et engrais organiques

Nous avons étudié 30 AEO représentatifs de ceux qui sont couramment utilisés au Québec (Canada) en provenance de l'industrie des AEO, des centres jardin, des fermes d'élevage et des tourbières. Les 12 échantillons issus de l'industrie des AEO comprenaient: des composts de résidus de plantes âgés de 6 mois et de 12 mois, de boues de papetières de 6

mois et de 12 mois, de fumier de 6 mois et de 12 mois, de boues d'abattoir de 5 mois et de 10 mois, de boues municipales, de résidus organiques de Comté, et deux engrais organiques granulés composés respectivement d'un mélange de litières de bétail et d'un mélange de litières de poule et de fumier de porc. Les 11 échantillons des centres jardins englobaient: des composts de fumier de vache, de fumier de poulet, de fumier de mouton, d'un mélange de fumier, de mousse de tourbe, de farine de crustacés et d'algues marines, d'un mélange de farines de crevettes, de fumier et de mousse de tourbe, d'un mélange de tourbe et crevette, d'un mélange de farine de crabe et d'algues marines, de résidus forestiers, un engrais organique composé de fumier de volaille granulé, et deux composts dénommés respectivement bio-plus et bio-correcteur. Les 5 échantillons non compostés, en provenance de fermes d'élevage, incluaient de la litière brute de volaille, de porc et de bovin, respectivement, des boues brutes de lisier, et du fumier brut de pondeuses. Les 2 échantillons issus des tourbières étaient constitués de tourbes de sphaigne de St-Henri de Lévis et de St-Lambert, respectivement. Les échantillons étaient séchés à 45 °C de 24 h à 72 h, broyés et tamisés à travers un tamis en tungstène de 0,25 mm pour l'analyse des éléments totaux et à 2 mm pour les autres analyses, et ensuite conservés au froid (-4 °C) dans des contenants en polyéthylène fermés, de 0,5 L. Les différentes propriétés des AEO sont présentées au tableau 4.1.

Les éléments totaux ont été extraits par digestion acide, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Hödrejärsv et Vaarmann 1999) à l'aide d'un four micro-ondes (Multiwave 3000, Anton Paar® GmbH PerkinElmer A-8054 Graz, Autriche) (Mossop et Davidson 2003). Le C, le N, et le S totaux ont été déterminés par combustion à l'aide d'un CNS-2000 (Leco corp., St Joseph, MI) et la matière organique a été estimée par perte au feu (Thermolyne, Barnstead International, Dubuque, Iowa). Les extractions des bases et de l'Al échangeables ont été faites respectivement avec la méthode de l'acétate d'ammonium 1 N pH 7 (McKeague, 1978) et avec CuCl_2 0,5 M (Hargrove et Thomas, 1984). Les concentrations de l'Al, du Ca, du Co, du Cu, du Fe, du Mg, du Mn, du Mo, du Ni, du Pb et du Zn ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique (AAAnalyst 200, PerkinElmer, Shelton, CT). Le K et le Na ont été dosés par spectroscopie d'émission atomique et l'As, le B, le Cd, le Cr et le Hg ont été dosés par plasma inductivement couplé à un détecteur d'émission optique (ICP-OE,

OPTIMA 4300DV, PerkinElmer, Wellesley, MA) et le P a été dosé par spectrophotométrie (Spectronic 301, Milton Roy Company, Pittsburgh, PA) avec la méthode jaune au vanadomolybdate (Tandon et al. 1968).

L'alcalinité potentielle a été déterminée suivant la méthode de Jarvis et Robson (1983). Un échantillon de 0,5 g d'AEO a été calciné progressivement jusqu'à 550 °C et puis maintenu à cette température pendant 16 h. Les cendres ont été ensuite traitées avec 5 ml de HCl 1 N. L'excès d'acide a été déterminé par titrage en retour avec NaOH 0,25 N à l'aide d'un auto-titreur (DL58 Titrator, Mettler Toledo GmbH, CH-8606 Greifensee, Suisse). Le couvercle du contenant de NaOH était muni d'un accessoire, contenant des granules de KOH et de drierites, pour le piégeage du CO₂ et de l'humidité de l'air.

L'alcalinité disponible a été déterminée suivant la méthode de Wong et al. (1998). Une suspension de 0,5 g d'AEO dans 50 ml de CaCl₂ 10 mM laissée au repos pendant 15 min a été titrée avec H₂SO₄ 50 mM jusqu'à pH 4 à l'aide d'un auto-titreur. Un temps d'équilibre d'au moins 90 sec (90 - 120 sec) a été respecté entre deux injections du titrant (Sakala et al. 2004).

L'alcalinité non disponible a été obtenue par différence entre l'alcalinité potentielle et l'alcalinité disponible (Sakala et al. 2004). Les différentes formes d'alcalinité ont été exprimées en équivalent de carbonate de calcium (g kg⁻¹) (Noble et al. 1996).

L'acidité relative à H⁺, l'acidité relative à Al³⁺, et l'acidité totale échangeable ont été déterminées selon la procédure de Yuan (1959, 1963) modifiée par Dai et Richter (2000). Quatre suspensions respectivement de 2 g d'AEO dans 50 ml de KCl 1 M laissées au repos pendant 30 minutes ont été préparées. A un duplicata, on a ajouté 3,34 ml de KF 1 M (pH 8,2) (1:15 (v:v) - KF:Suspension) et dans l'autre on a omis l'ajout de KF. Les suspensions ont été ensuite titrées avec NaOH 0,02 M jusqu'à pH 8,2 à l'aide d'un auto-titreur. L'acidité obtenue en présence de KF correspond à l'acidité relative à H⁺ et celle obtenue en l'absence de KF correspond à l'acidité totale échangeable. La différence entre les deux représente l'acidité relative à Al³⁺.

Le pH_{eau} , le $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ (CaCl_2 10 mM) et la conductivité électrique ont été déterminés respectivement par potentiomètre (pH/Ion Analyzer 250, Corning, NY) et par conductimètre (YSI model 32, Yellow springs, Ohio) sur le surnageant d'une suspension de 3 g d'AEO dans 50 ml de solution (AOAC 2000).

4.5.2 Courbe d'évolution du pH des AEO

Les AEO ont été équilibrés avec des solutions diluées de H_2SO_4 ou de NaOH (Ünver et al. 1989) dont les concentrations variaient de -25 à 25 mmol $\text{OH}^- \text{L}^{-1}$. H_2SO_4 est couramment utilisé et NaOH a l'avantage d'une part d'être très soluble (solution homogène) et d'autre part de solubiliser les substances humiques (Hayes 1985). Afin de pouvoir comparer le comportement des substances en présence des quantités équivalentes d'acide et de base, on a adopté le même intervalle de traitements pour H_2SO_4 (0 à 25 mmol $\text{H}^+ \text{L}^{-1}$) et NaOH (0 à 25 mmol $\text{OH}^- \text{L}^{-1}$).

Brièvement, des flacons en polypropylène contenant 0 ou 1 g d'un AEO dans 25 ml de H_2SO_4 ou NaOH (0, 5, 10, 15, 20 et 25 mmol H^+ ou $\text{OH}^- \text{L}^{-1}$, respectivement) ont été agités bout à bout (Innova 2100, New Brunswick Scientific Co. Inc., Edison, NJ) pendant 22 h à 110 rpm et ensuite centrifugés (Sorvall RC 5C Plus, Newtown, CT) à 35 500 $X g$ pendant 20 min. La force ionique des suspensions n'a pas été ajustée. Toutefois, les solutions titrantes ont été préparées dans l'eau déminéralisée pour minimiser la force ionique (Dunn 1943; Aitken et Moody 1994). Le temps d'agitation, de centrifugation, et la force gravitationnelle (rpm et $X g$) ont été adoptés de James et Riha (1986). Après la centrifugation, le surnageant a été récupéré et on a mesuré le pH de la solution d'équilibre par potentiomètre (pH/Ion Analyzer 250, Corning, NY). En présence d'un AEO, les différents apports de H_2SO_4 ou de NaOH correspondaient à 0, 12,5, 25, 37,5, 50 et 62,5 cmol (H^+ ou OH^-) kg^{-1} , respectivement. Cet intervalle de traitement couvrait celui de la teneur en acidité totale échangeable observée dans les 30 AEO (Tableau 4.1). La plage des traitements acide et basique (-25 à 25 mmol $\text{OH}^- \text{L}^{-1}$) ou (-62,5 à 62,5 cmol $\text{OH}^- \text{kg}^{-1}$ d'AEO) a été ici dénommée intervalle de définition du pouvoir tampon (Figures 4.1 et 4.2).

Un intervalle de traitement acide ou basique au-delà des limites observées pour l'acidité totale échangeable ou l'alcalinité potentielle risquerait d'entraîner le même comportement qu'en absence d'AEO (présence de l'eau déminéralisée seulement).

4.5.3 Quantification du pouvoir tampon des AEO

Trois procédures de calcul du PT ont été testées: (i) une expression linéaire (James et Riha 1986; Magdoff et al. 1987; Aitken et al. 1990; Neilsen et al. 1995), (ii) une expression ponctuelle (Ashworth et Kirk 1999), et (iii) une expression intégrale développée dans le cadre de cette étude. Pour l'expression linéaire du pouvoir tampon, nous avons considéré la portion de 0 à 37,5 cmol (H^+ ou OH^-) kg^{-1} (4 points incluant l'origine) pour tous les 30 AEO étudiés. Dans le cas de l'expression ponctuelle du pouvoir tampon, on admettait que la variation du pH entre deux doses consécutives était linéairement proportionnelle à la quantité d'acide ou de base ajoutée. Là où une variation d'une unité de pH n'était pas observée à l'intérieur de l'intervalle de définition du pouvoir tampon, des doses additionnelles ont été apportées pour faire varier le pH d'au moins une unité. L'expression intégrale développée dans le cadre de ce travail tenait compte de tout l'intervalle de définition du pouvoir tampon (toute la courbe d'évolution du pH) incluant les traitements acide et basique.

4.5.4 Analyse numérique et statistique

L'aire sous les courbes de tendance de l'évolution du pH en fonction de la concentration de H_2SO_4 ou de NaOH a été déterminée par analyse numérique en utilisant la procédure trapz(x,y) du progiciel Matlab version 7.0 pour Windows (Mathworks Inc, Natick, MA). Les valeurs absolues ont été utilisées pour les limites des intégrales suite à la spécificité du progiciel Matlab pour l'intégration par l'analyse numérique trapézoïdale. Les analyses de corrélation, de régression (procédure pas à pas, avec des probabilités d'entrer et de sortir dans le modèle respectivement de < 5 % et de > 10 %), et de regroupement (méthode du chaînage moyen selon la distance moyenne entre classes avec le carré de la distance Euclidienne comme indice de distance) ont été effectuées avec le progiciel SPSS version

11.5 pour windows (SPSS Inc. 2002, Chicago, IL). Des courbes de tendance ont été déterminées en utilisant le progiciel Excel version 9 pour Windows (Microsoft Corporation. 2000, Cambridge, MA). La force ionique (I) des solutions employées pour déterminer les courbes d'évolution du pH des AEO et celles couramment utilisées pour mesurer le pH des sols ou des AEO a été estimée à l'aide de la conductivité électrique spécifique à 25 °C selon l'équation (4.7) de Griffin et Jurinak (1973).

$$I = 0,013 * CES_{25^{\circ}C} \quad (4.7)$$

Les différentes analyses ont été réalisées en duplicata et le coefficient de variation (CV) a été obtenu en multipliant par cent le rapport de l'écart-type par les moyennes entre les répétitions ou entre les 30 AEO.

4.6 Résultats et discussion

4.6.1 Acidité totale échangeable et alcalinité potentielle des AEO

Les valeurs moyennes des propriétés des amendements et des engrais organiques étaient dans l'ensemble à l'intérieur des intervalles de valeurs observées dans la littérature (Tableau 4.1). On observait une grande variabilité des propriétés (coefficients de variation élevés entre les 30 AEO) en lien avec la diversité de l'origine des AEO. En revanche, la variabilité du pH (eau et CaCl₂) était faible comparativement aux autres propriétés. En outre, la valeur maximale de l'acidité totale échangeable était plus faible par rapport à celle observée dans la littérature, tandis que celle de l'alcalinité potentielle était plus élevée.

L'acidité totale échangeable observée dans cette étude était nettement inférieure à celle observée par Hargrove et Thomas (1984) pour des substances humiques préalablement saturées en H⁺ à l'aide de HCl 2 mol L⁻¹ et dont la fraction minérale était négligeable. La teneur en cendres des 30 AEO étudiés était relativement élevée. De plus, dans cette étude, l'acidité totale échangeable était déterminée par titrage potentiométrique avec NaOH dilué jusqu'à pH 8.2 selon la méthode de Yuan (1963) modifiée par Dai et Richter (2000), tandis

que dans l'étude de Hargrove et Thomas (1984), elle a été déterminée par titrage conductivimétrique avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dilué. Dans le cas des sols, l'étude de Aitken et Moody (1994) a montré que Ca^{2+} était capable d'extraire plus d'acidité que Na^+ . En revanche, dans le cas des substances organiques, les cations monovalents fortement hydratés comme Na^+ sont plus propices à solubiliser les substances humiques par rapport aux cations divalents ou polyvalents (Hayes 1985). La couleur des suspensions d'amendements et d'engrais organiques en présence de NaOH , comme dans le cas des extraits de substances humiques (Stevenson 1994; Ikeya et Watanabe 2003), montrait bien que le NaOH a entraîné la solubilisation des substances humiques et, par conséquent, la dissociation de H^+ .

Pour l'ensemble des 30 AEO, les valeurs de l'alcalinité potentielle variaient de 20,5 à 358,0 g kg^{-1} (moyenne = 119,3 g kg^{-1}) (Tableau 4.1). Sept AEO montraient une alcalinité potentielle (159,5 à 358,0 g kg^{-1}) supérieure à la plus grande valeur observée par Kennedy (1992), Tang et al. (1999) et Sakala et al. (2004) sur des déjections animales et des résidus de plantes (133,6 g kg^{-1}). Les sept AEO se classaient comme suit dans l'ordre croissant d'importance de l'alcalinité potentielle: deux composts de boues d'abattoir âgés respectivement de 5 mois et 10 mois, un mélange de litières de poule et de fumier de porc granulé, un mélange de litières de bétail granulé, un fumier de volaille granulé, des boues brutes de lisier et un fumier brut de poudeuses. L'ajout de carbonate de calcium dans les rations alimentaires du bétail ou de volaille ou dans les composts pour minimiser la présence des pathogènes augmenterait leur alcalinité (Eghball 1999; Whalen et al. 2000; et Elliot et al. 2005).

Une relation quadratique était observée entre le $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ et le pH_{eau} (équation 4.8).

$$\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = -0,1134 * (\text{pH}_{\text{eau}})^2 + 2,4393 * \text{pH}_{\text{eau}} - 5,0774 \quad (R^2 = 0,9425) \quad (4.8)$$

En revanche, Parent et Tremblay (2003) ont trouvé une relation linéaire entre le pH_{eau} et le $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ dans les sols organiques ($R^2 = 0,98$). Le pH_{eau} moyen des amendements étudiés était de 7,1 (Tableau 4.1). Dix-huit des 30 AEO étudiés avaient un pH_{eau} au-delà de la moyenne et ces 18 AEO avaient une acidité totale échangeable très faible ($\leq 100 \text{ mmol kg}^{-1}$

¹) voire nulle. En revanche, 83 % de l'acidité totale échangeable était expliquée par l'acidité relative à H^+ , en moyenne (Tableau 4.1).

4.6.2 Avantages de l'expression intégrale du pouvoir tampon

Les variations du pH étaient moins que proportionnelles à mesure que les quantités d'acide ou de base augmentaient (Figure 4.3). De telles variations ont aussi été observées par Magdoff et Bartlett (1985) et Magdoff et al. (1987) sur des échantillons de sol. Le pouvoir tampon déterminé selon l'expression linéaire variait en fonction de la portion de la courbe utilisée, comme le montre l'exemple du compost de boues de papetière âgé de 6 mois et du fumier de volaille granulé (Tableau 4.2).

Dans le cas de l'expression ponctuelle du pouvoir tampon, on n'observait pas de variation d'une unité de pH pour le fumier de poule granulé en présence de H_2SO_4 [courbe h(x)], dans l'intervalle de 0 à 25 mmol H^+ L^{-1} (Figure 4.3). Des doses additionnelles ont été utilisées pour arriver à une variation d'une unité de pH (Tableau 4.3). En utilisant des doses additionnelles, la distinction entre l'augmentation du pouvoir tampon induite par la force ionique (I) de la solution et le pouvoir tampon intrinsèque des substances étudiées devient problématique. La force ionique des solutions de H_2SO_4 et de NaOH utilisées dans cette étude (0 à 25 mmol H^+ ou OH^- L^{-1}) variaient respectivement de $6 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} (eau déminéralisée) à 0.09 mol L^{-1} et de $6 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} à 0.07 mol L^{-1} . Les valeurs de I pour les solutions de H_2SO_4 dont la concentration était supérieure à 5 mmol L^{-1} et celles des solutions de NaOH au delà de 10 mmol L^{-1} étaient supérieures à celle de la solution de $CaCl_2$ 10 mmol L^{-1} ($I = 0.03$ mol L^{-1}) et inférieures à celle de la solution de KCl 100 mmol L^{-1} ($I = 0.16$ mol L^{-1}), qui sont couramment utilisées dans les mesures de pH dans les sols (Conyers et Davey 1988).

Pour les sols, Dunn (1943) et Aitken et Moody (1994) ont respectivement suggéré l'utilisation des solutions dont la force ionique était équivalente à celle de la solution de $CaCl_2$ 10 mmol L^{-1} ou à la moyenne observée dans les sols acides australiens ($I = 0.005$ mol L^{-1}). En revanche, en utilisant des solutions de H_2SO_4 variant de 0 à 150 mmol H^+ kg^{-1} de

sol, correspondant à un intervalle de concentrations de 0 à 6 mmol H⁺ L⁻¹ (I = 6.10⁻⁵ à 0.03 mol L⁻¹) dans notre étude, Ashworth et Kirk (1999) ont observé que pour 8 des 30 sols étudiés, le pH ne diminuait pas d'une unité. Ils ont rapporté le pouvoir tampon de ces 8 sols comme étant > 150 mmol (H⁺) kg⁻¹ pH⁻¹, sans valeur précise. Neilsen et al. (1995) ont utilisé des solutions de H₂SO₄ variant respectivement de 0 à 300 mmol H⁺ kg⁻¹ de sol, correspondant dans notre étude à un intervalle de concentrations de 0 à 12 mmol H⁺ L⁻¹ (I = 6.10⁻⁵ à 0,05 mol L⁻¹). Notre intervalle de définition du pouvoir tampon était ainsi deux fois plus large que le plus grand intervalle observé dans la littérature, mais elle s'avérait appropriée, car les forces ioniques étaient inférieures à celle de la solution de KCl 100 mmol L⁻¹, qui est une des solutions utilisées dans les mesures courantes de pH des sols et des AEO. Il couvrait aussi l'intervalle de valeurs observées pour l'acidité totale échangeable des 30 AEO, une des 2 propriétés déterminantes du pouvoir tampon, en plus de l'alcalinité potentielle. De plus, la forte tendance linéaire entre les concentrations de H₂SO₄ et de NaOH avec leur force ionique respective (R² = 0,9953 et 0,9994 respectivement), indiquait que les solutions utilisées dans cette étude étaient assez diluées.

L'expression intégrale était aussi la seule des 3 expressions du pouvoir tampon testées qui permettait de déterminer un pouvoir tampon global, incluant à la fois les traitements acides et basiques, quelle que soit l'allure des courbes d'évolution du pH. Le pouvoir tampon global pourrait constituer un bon indicateur de la formulation des engrais organo-minéraux incluant à la fois des engrais minéraux à caractère acide comme NH₄H₂PO₄ (pH = 3,47) et à caractère basique comme (NH₄)₂HPO₄ (pH = 7,98) (Lindsay et al. 1962).

4.6.3 Pouvoir tampon des AEO

En moyenne, selon les expressions linéaire et ponctuelle du pouvoir tampon, la quantité de OH⁻ nécessaire pour augmenter le pH d'une unité pour 1 kg d'AEO était inférieure à celle de H⁺ pour le diminuer d'une unité (Tableau 4.3). La faible teneur en acidité totale échangeable expliquerait le faible pouvoir tampon à l'alcalinité observé. La valeur du pouvoir tampon global était plus proche de celle du pouvoir tampon à l'alcalinité qu'à celle du pouvoir tampon à l'acidité, déterminés selon l'expression intégrale. Cela était

essentiellement lié à la variation asymétrique du pH en présence de H_2SO_4 ou NaOH, avec des variations plus importantes en présence de NaOH qu'en présence de H_2SO_4 (Figure 4.3).

L'analyse de corrélation des pouvoirs tampons (PT), déterminés selon les 3 expressions, indiquait une corrélation positive des PT à l'acidité entre eux et des PT à l'alcalinité entre eux, respectivement (Tableau 4.4). En revanche, on n'observait pas de corrélation entre les pouvoirs tampons à l'acidité et à l'alcalinité, à l'exception du pouvoir tampon selon l'expression ponctuelle. L'habilité des AEO à résister au changement de leur pH varierait en fonction de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu.

Par rapport à l'eau déminéralisée dont le pouvoir tampon est de 0%, l'analyse de regroupement des 30 AEO en 3 classes de pouvoir tampon faible, moyen et élevé, selon l'expression intégrale, a abouti à la séparation médiane respectivement de 58% et de 73% (Tableau 4.5). Dix-neuf des 30 AEO testés avaient un pouvoir tampon à l'acidité élevé et ils seraient plus propices à entrer dans des formulations d'engrais organo-minéraux contenant des engrais minéraux acidifiants. Le pouvoir tampon à l'acidité et le pH_{eau} des AEO étaient faiblement corrélés ($r = 0,41$, $p < 0,05$). Van Lierop et Tran (1983) ont montré que le pH_{eau} des sols minéraux et organiques n'était pas toujours significativement corrélé au pH tampon. Ainsi on ne pourrait pas se fier uniquement au pH d'un AEO pour estimer son pouvoir tampon à l'acidité.

4.6.4 Relation entre le pouvoir tampon, l'acidité et l'alcalinité des AEO

Le modèle de prédiction du pouvoir tampon à l'acidité déterminé à l'aide de l'expression intégrale incluait à la fois l'alcalinité potentielle et l'acidité totale échangeable (Tableau 4.6). Le PT à l'acidité augmentait avec l'alcalinité potentielle (coefficient de régression positif) et diminuait avec l'acidité totale échangeable (coefficient de régression négatif). L'alcalinité potentielle et l'acidité totale échangeable sont les principaux paramètres affectant le pouvoir tampon comme l'ont montré Helyar (1976), Porter et al. (1980), et Wong et al. (1998).

L'alcalinité potentielle était corrélée aux cations basiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+) (Tableau 4.7). Pierre et Banwart (1973) et Sakala et al. (2004) ont montré que l'alcalinité potentielle était une estimation de l'excès des cations sur les anions inorganiques [$\Sigma(\text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} , K^+ et $\text{Na}^+) - \Sigma(\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-)$] et Kennedy (1992) et Noble et al. (1996) ont montré qu'elle était équivalente aux anions organiques présents dans les substances organiques (excès des bases/ $\Sigma(\text{anions organiques}) \approx 1$). Le pouvoir tampon à l'acidité des substances organiques est principalement relié à la substitution des cations basiques par les protons aux sites d'adsorption des anions organiques selon Hoyt et Turner (1975).

L'acidité totale échangeable était corrélée aux cations acides exprimés en terme de Al^{3+} et d'acidité active (pH_{eau} et $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$) (Tableau 4.7). Le pouvoir tampon à l'alcalinité est essentiellement relié à la neutralisation des ions hydroxydes (OH^-) par les cations acides libérés par les groupements fonctionnels, essentiellement les groupements carboxyliques et phénoliques d'après Williams et Donald (1957) et Porter et al. (1980).

En substituant l'alcalinité potentielle et l'acidité totale échangeable dans les modèles de prédiction du pouvoir tampon à l'acidité par les caractéristiques présentées dans le tableau 4.7, nous avons amélioré la précision des prédictions (augmentation de R^2) (Tableau 4.8). Le modèle de prédiction du PT déterminé selon l'expression intégrale incluait des variables représentatives de l'alcalinité (Ca^{2+}) et de l'acidité (Al^{3+} ou $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$). Le pouvoir tampon global augmentait avec l'augmentation des teneurs en Ca total et échangeable (coefficients de régression positifs) et diminuait avec l'augmentation de l'Al total (coefficient de régression négatif). Le pouvoir tampon à l'acidité augmentait avec l'augmentation du Ca total et échangeable et du $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$. Bien que le Ca échangeable n'était pas corrélé à l'alcalinité potentielle (tableau 4.7), il était corrélé au pouvoir tampon global ($r = 0,53$, $p < 0,01$) et à au pouvoir tampon à l'acidité ($r = 0,36$, $p < 0,05$). L'absence de corrélation entre l'alcalinité potentielle et le Ca échangeable serait liée à la forte affinité entre le Ca et les polyanions organiques (Hayes 1985). Lors de l'extraction des éléments échangeables avec l'acétate d'ammonium neutre, le Ca se dissocierait difficilement des polyanions organiques,

alors qu'il pourrait se dissocier de ces polyanions dans des conditions très acides (Hargrove et Thomas 1984).

Dans le modèle de prédiction du pouvoir tampon à l'acidité selon l'expression intégrale (Tableau 4.8), nous avons observé un coefficient de détermination de 0,78, qui était comparable au coefficient de détermination observé par Neilsen et al. (1995) pour un modèle de prédiction de l'indice de résistance à l'acidification des sols en fonction des cations extractibles et du pH de départ des sols ($R^2 = 0,79$). Le pouvoir tampon à l'acidité des AEO étudiés pourrait être estimé avec une assez bonne précision à l'aide des cations acides et basiques déterminés dans les analyses courantes des AEO.

La diminution du pouvoir tampon global avec l'augmentation de la teneur en Al total serait liée à la réduction de l'acidité totale échangeable. En effet, quand la teneur en Al total augmentait, l'acidité totale échangeable diminuait (Tableau 4.7). Hargrove et Thomas (1982) ont observé que l' Al^{3+} lié aux substances humiques était non titrable par une base. Ce comportement de Al^{3+} dans les substances humiques contraste avec celui de Al^{3+} dans le sol, où Al^{3+} , comme l'eau, peut se comporter comme un acide (acceptation de OH^-) en milieu basique ou comme une base (acceptation de H^+ par les formes hydrolysées de Al^{3+}) en milieu acide, contribuant ainsi à tamponner le pH du sol (Havlin et al. 1999).

Dans le cas de l'estimation du PT à l'acidité et du PT global, à l'aide d'une part de l'acidité totale échangeable et de l'alcalinité potentielle (Tableau 4.6) et d'autre part à l'aide des cations acides et basiques (Tableau 4.8) des AEO, les meilleurs R^2 obtenus étaient respectivement de 0.78 pour le PT à l'acidité et de 0.79 pour le PT global pour les modèles de prédiction avec des cations acides et basiques. Cela indiquait qu'environ 21-22% de la variance n'était pas expliquée et cela pourrait être attribuable à la nature des anions organiques des AEO et à la stabilité de leurs complexes avec des cations acides ou basiques, conformément à l'étude de Hayes (1985).

4.7 Conclusion

Une expression intégrale de calcul du pouvoir tampon des amendements et des engrais organiques (AEO) a été développée dans cette étude et comparée à deux expressions linéaire et ponctuelle. L'expression intégrale était applicable à des courbes de titrage d'allure variable sur tout l'intervalle de définition du pouvoir tampon (PT). Le PT_I était le plus relié à l'alcalinité et à l'acidité des AEO étudiés. En conséquence, le pouvoir tampon global déterminé à l'aide de l'expression intégrale serait très utile lors de la formulation des engrais organo-minéraux incluant à la fois des engrais minéraux acides et basiques.

Le pouvoir tampon à l'acidité des AEO étudiés était plus important que le PT à l'alcalinité et 19 des 30 AEO avaient un pouvoir tampon à l'acidité élevé. Ces 19 AEO seraient plus propices à entrer dans des formulations d'engrais organo-minéraux à base d'engrais minéraux à caractère acide.

Le pouvoir tampon à l'acidité pourrait être estimé en fonction des cations acides (pH_{CaCl_2}) et basiques (Ca total et échangeable) déterminés dans les analyses courantes des AEO, permettant ainsi de faire des économies de ressources.

4.8 Remerciements

Les auteurs remercient le Fonds québécois en recherches sur la nature et les technologies (FQRNT), le Conseil de recherches en pêche et en agroalimentaire du Québec (CORPAQ), le Conseil de recherches en sciences naturelles et génie du Canada (CRSNG), Cultures H. Dolbec Inc. et la Ferme Daniel Bolduc et Fils (1980) Inc. pour leur soutien financier.

4.9 Références

- Ahmad, F. et Tan, K. H. 1986.** Effect of lime and organic matter on soybean seedlings growth in aluminum-toxic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**: 656-661.
- Aitken, R. L. et Moody, P. W 1994.** The effect of valence and ionic strength on the measurement of pH buffer capacity. *Aust. J. Soil. Res.* **32**: 975-984.
- Aitken, R. L., Moody, P. W et McKinley, P. G. 1990.** Lime requirement of acidic Queensland soils. I. Relationships between soil properties and pH buffer capacity. *Aust. J. Soil Res.* **28**: 695-701.
- Alianiello, F., Dell'orco, S., Benedetti, A. et Sequi, P. 1999.** Identification of primary substrates in organo-fertilizers by means of isoelectric focusing. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **30**: 2169-2181.
- AOAC 2000.** AOAC official method 973.04: pH of Peat. p. (Chapter 2) 37. *Dans* Horwitz, W (éd.) Official methods of analysis of AOAC (Association of Official Analytical Chemists) international. Gaithersburg, MD.
- Ashworth, J. et Kirk, R. 1999.** Monitoring soil acid-buffering capacity using a routine method for free lime. *Can. J. Soil Sci.* **79**: 381-384.
- Ayuso, M., Hernandez, T., Garcia, C. et Pascual, J. A. 1996a.** Biochemical and chemical structural characterization of different organic materials used as manures. *Biores. Technol.* **57**:201-207.
- Ayuso, M., Pascual, J. A., Garcia, C. et Hernandez, T. 1996b.** Evaluation of urban wastes for agricultural use. *Soil Sci. Plant Nutr.* **42**:105-111.
- BNQ 1997.** Amendements calciques ou magnésiens provenant de procédés industriels. Bureau de normalisation du Québec, BNQ 0419-090.
- Chefetz, B., Hatcher, P. G., Hadar, Y. et Chen Y. 1996.** Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* **25**: 776-785.
- Dai, K. H. et Richter, D. D. 2000.** A re-examination of exchangeable acidity as extracted by potassium chloride and potassium fluoride. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **31**: 115-139.

- Deiana, S., Gessa, C., Manunza, B., Rausa, R. et Seeber, R. 1990.** Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and worm compost. *Soil Sci.* **150**:419-424.
- Domeizel, M., Khalil, A. et Prudent, P. 2004.** UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Biores. Technol.* **94**: 177-184.
- Dunn, L. E. 1943.** Lime-requirement determination of soils by means of titration curves. *Soil Sci.* **56**: 341-351.
- Eghball, B. 1999.** Liming effects of beef cattle feedlot manure or compost. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **30**: 2563-2570.
- Elliot, H. A., Brandt, R. C. et O'Connor, G. A. 2005.** Runoff phosphorus losses from surface-applied biosolids. *J. Environ. Qual.* **34**: 1632-1639.
- Griffin, R. A. et Jurinak, J. J. 1973.** Estimation of the activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soils extracts. *Soil Sci.* **116**: 26-30.
- Hanay, A., Büyüksönmez, F, Kızıloğlu, F. M. et Canbolat, M. Y. 2004.** Reclamation of saline-sodic soils with gypsum and MSW compost. *Compost Sci. Util.* **12**: 175-179.
- Hargrove, W. L. et Thomas, G. W. 1982.** Titration properties of Al-organic matter. *Soil Sci.* **134**: 216-225.
- Hargrove, W. L. et Thomas, G. W. 1984.** Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**: 1458-1460.
- Havlin, J. L., Beaton, J., Tisdale, S. L. et Nelson W. L. 1999.** Soil fertility and fertilizers An introduction to nutrient management. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.
- Hayes, M. H. B. 1985.** Extraction of humic substances from soils. p. 329-362. *Dans Aiken G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. et MacCarthy, P. (eds.) Humic substances in soil, sediment, and water.* John Wiley and Sons New York.
- Helyar, K. R. 1976.** Nitrogen cycling and soil acidification. *J. Aust. Inst. Agric. Sci.* **42**: 217-221.
- Hödrejärv, H. et Vaarmann, A .1999.** Pseudo-total analysis for metallic elements in siliceous soil by acid digestion and flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **396**:293-301.

- Hoyt, P. B. et Turner, R. C. 1975.** Effects of organic materials added to very acid soils on pH, aluminum, exchangeable NH_4 , and crop yields. *Soil Sci.* **119**: 227-237.
- Ihnat, M. et Fernandes, L. 1996.** Trace elemental characterization of composted poultry manure. *Biores. Technol.* **57**:143-156.
- Ikeya, K. et Watanabe, A. 2003.** Direct expression of an index for the degree of humification of humic acids using organic carbon concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.* **49**: 47-53.
- James, B. R et Riha, S. J. 1986.** pH buffering in forest soil organic horizons: Relevance to acid precipitation. *J. Environ. Qual.* **15**: 229-234.
- Jarvis, S. C., et Robson, A. D. 1983.** The effects of nitrogen nutrition of plants on the development of acidity in western australian soils. I Effects with subterranean clover grown under leaching conditions. *Aust. J. Agric. Res.* **34**: 341-353.
- Kennedy, I. R. 1992.** Acid soil and acid rain. John Wiley & Sons Inc, New York, NY.
- Lindsay, W. L., Frazier, A. et Stephenson, H. F. 1962.** Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **26**: 446-452.
- Magdoff, F. R. et Bartlett, R. J. 1985.** Soil pH buffering revisited. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**: 145-148.
- Magdoff, F. R., Bartlett, R. J. et Ross, D. S. 1987.** Acidification and pH buffering of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**: 1384-1386.
- Martinez, F., Casasayas, R., Burés S. et Cañameras, N. 1988.** Titration curves of different organic substrates. *Acta Hortic.* **221**: 105-116.
- McKeague, J. A. 1978.** Cations extractibles à l'acétate d'ammonium. p. 210-212. *Dans* Comité canadien de pédologie (éd.) Manuel de méthodes d'échantillonnage et d'analyse des sols. Ottawa, ON.
- MacLean, A. J., Halstead, R. L. et Mack, A. R. 1964.** Comparison of procedures for estimating exchange properties and availability of phosphorus and potassium in some eastern Canada organic soils. *Can. J. Soil Sci.* **44**: 66-75.
- Microsoft Corporation. 2000.** Excel version 9 for Windows. Microsoft Corp., Cambridge, MA.

- Mossop, K. F. et Davidson, C. M. 2003.** Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta* **478**:111-118.
- Neilsen, D., Hoyt, P. B., Parchomchuk, P., Neilsen, G. H. et Hogue, E. J. 1995.** Measurement of the sensitivity of orchard soils to acidification. *Can. J. Soil Sci.* **75**: 391-395.
- Noble, A. D., Zenneck, I. et Randall, P. J. 1996.** Leaf litter ash alkalinity and neutralisation of soil acidity. *Plant Soil* **179**: 293-302.
- Obrador, A., Rico, M. I., Mingot, J. I. et Alvarez, J. M. 1997.** Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: Effect of soil type and contact time. *Sci.Total Environ.* **206**: 117-126.
- Parent, L. E. et Tremblay, C. 2003.** Conversion equations among organic soil pH determinations methods. p 93-104. *In* Parent L. E. et Ilnicki P. (eds.) *Organic soils and peat materials for sustainable agriculture*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Pierre, W. H. et Banwart, W. L. 1973.** Excess-base and excess-base/nitrogen ratio of various crop species and parts of plants. *Agron. J.* **65**: 91-96.
- Pocknee, S. et Sumner M. E. 1997.** Cation and nitrogen contents of organic matter determine its liming potential. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**: 86-92.
- Porter, W. M., Cox, W. J. et Wilson, I. 1980.** Soil acidity... Is it a problem in western Australia. *J. Agric. West. Aust.* **21**: 126-133.
- Rader Jr, L. F., White, L. M. et Whittaker, C. W. 1943.** The salt index – A measure of the effect of fertilizers on the concentration of soil solution. *Soil Sci.* **55**: 201-218.
- 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.
- Sakala, G. M., Rowell, D. L. et Pilbeam, C. J. 2004.** Acid-base reactions between an acidic soil and plant residues. *Geoderma* **123**: 219-232.
- Schumann, A. W. et Sumner, M. E. 2000.** Chemical evaluation of nutrient supply from fly ash-biosolids mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**:419-426.

- Shoemaker, H. E., McLean, E. O. et Pratt, P. F. 1961.** Buffer methods for determining lime requirements of soil with appreciable amounts of extractible aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **25**: 274-277.
- SPSS Inc. 2002.** Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) version 11.5 for Windows, Chicago, IL.
- Stevenson, F.J. 1994.** Humus chemistry, genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Tandon, H. L. S., Cescas, M. P. et Tyner, E. H. 1968.** An acid-free vanadate-molybdate reagent for the determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **32**:48-51.
- Tang, C., Sparling, G. P., McLay, C. D. A. et Raphael, C. 1999.** Effect of short-term residue decomposition on soil acidity. *Aust. J. Soil Res.* **37**: 561-573.
- Ünver, I., Ataman, Y., Çanga, M. R. et Munsuz, N. 1989.** Buffering capacities of some mineral and organic substrates. *Acta Hort.* **238**: 83-97.
- Van Lierop, W. et Tran, T. S. 1983.** Détermination du besoin en chaux des sols minéraux et organiques par la méthode SMP. Agdex 534, n° 36, 3p. Conseil des recherches et services agricoles du Québec, MAPAQ.
- Van Lierop, W. 1990.** Soil pH and lime requirement determination. p. 73-126. *Dans* Westerman, R. L. (ed.) Soil testing and plant analysis. SSSA, Inc., Madison, WI.
- Whalen, J. K., Chang, C., Clayton, G. W. et Carefoot, J. P. 2000.** Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 962-966.
- Williams, C. H. et Donald, C. M. 1957.** Changes in organic matter and pH in a podzolic soil as influenced by subterranean clover and superphosphate. *Aust. J. Agric. Res.* **8**: 179-189.
- Wilson, G. C. S. 1983.** The physical-chemical and physical properties of horticultural substrates. *Acta Hort.* **150**: 19-32.
- Wong, M. T. F., Nortcliff, S. et Swift, R. S. 1998.** Method for determining the acid ameliorating capacity of plant residue compost, urban waste compost, farmyard manure, and peat applied to tropical soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **29**: 2927-2937.
- Yuan G. et Lavkulich, L. M. 1995.** Acid-buffering capacity factors of forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **26**: 51-60.

- Yuan, T. L. 1959.** Determination of exchangeable hydrogen in soils by a titration method. *Soil Sci.* **88**: 164-167.
- Yuan, T. L. 1963.** Some relationships among hydrogen, aluminium, and pH in solution and soil systems. *Soil Sci.* **95**: 155-163.

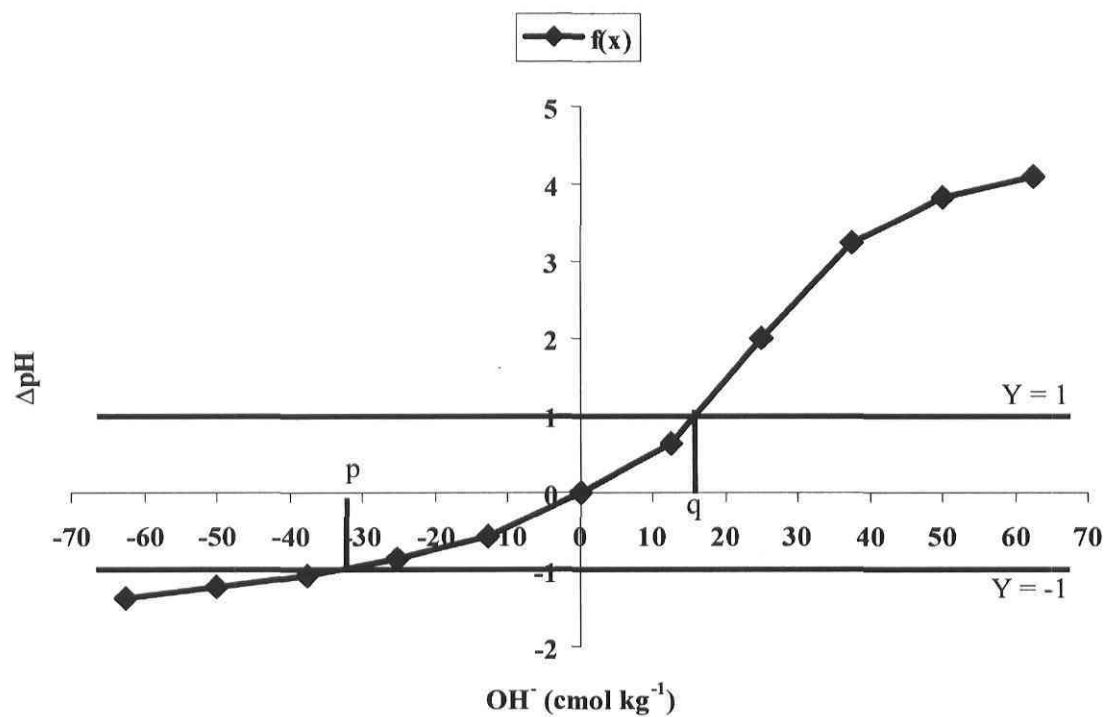


Figure 4.1 Évolution du pH d'une substance hypothétique $[f(x)]$ en présence d'un acide et d'une base

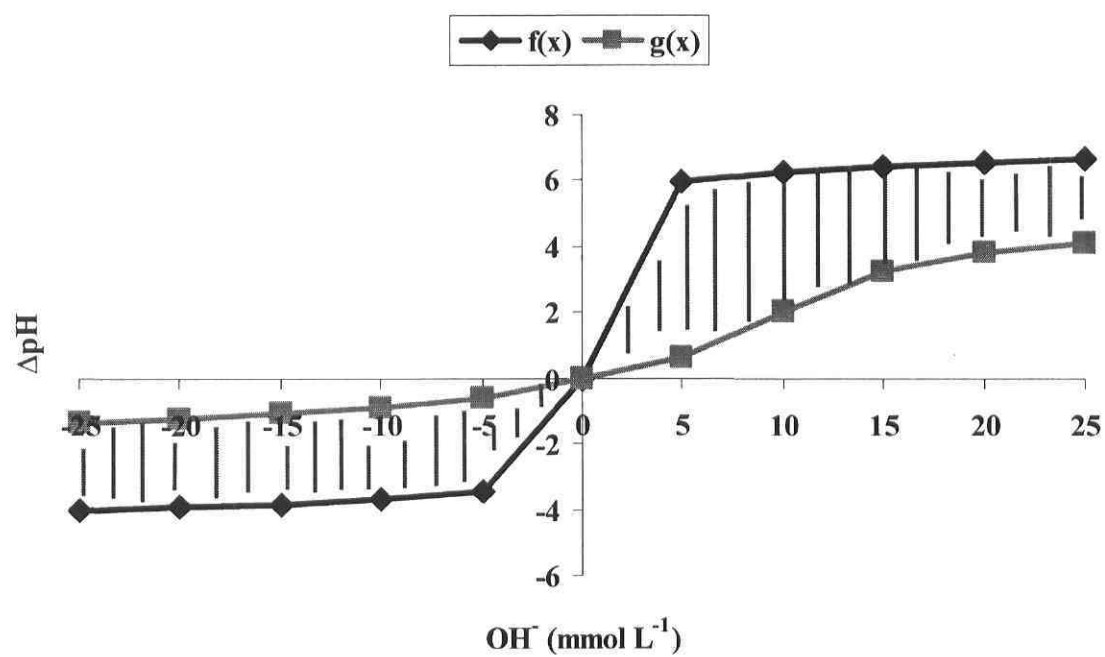


Figure 4.2 Évolution du pH de l'eau déminéralisée [f(x)] et d'une substance hypothétique [g(x)] en présence d'un acide et d'une base

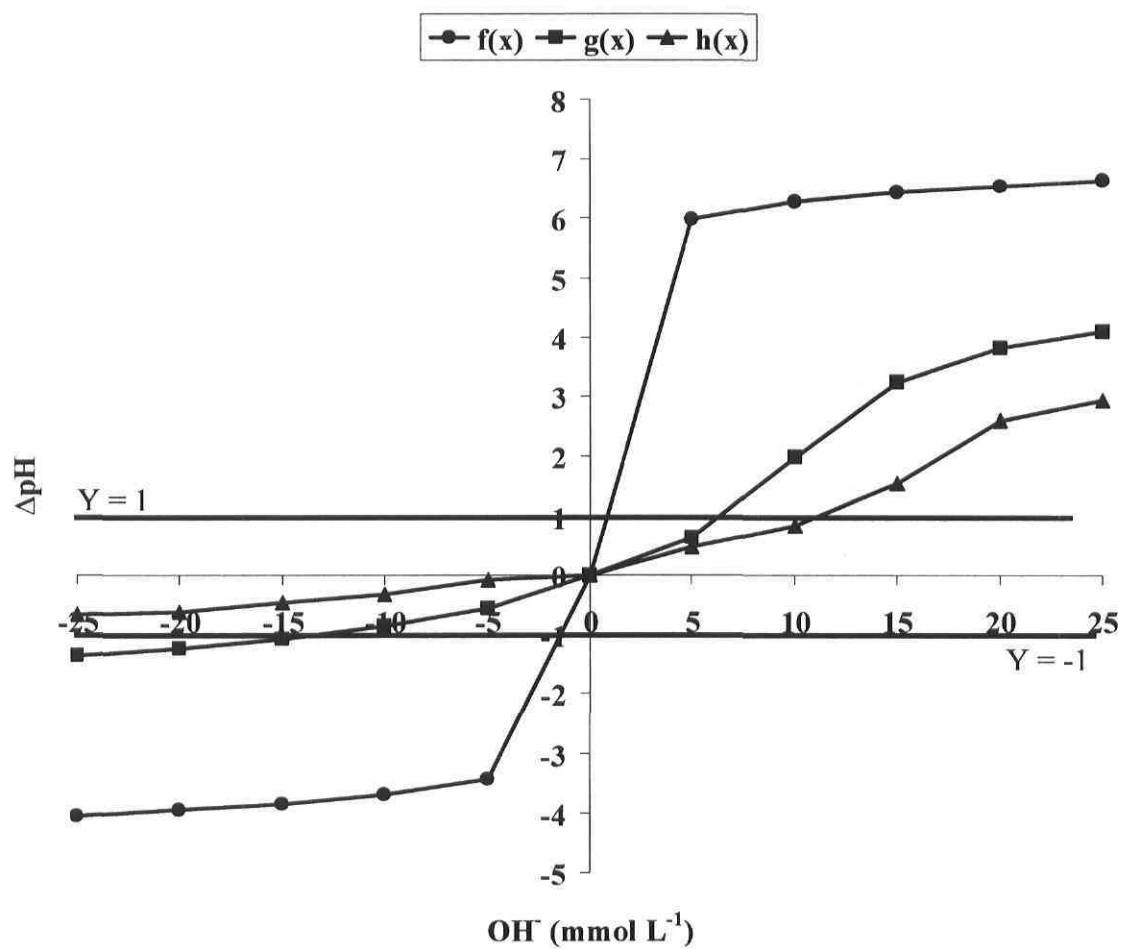


Figure 4.3 Évolution du pH de l'eau déminéralisée [f(x)], du compost de boues de papeteries âgé de 6 mois [g(x)] et du fumier de volaille granulé [h(x)] en présence de H₂SO₄ et de NaOH

Tableau 4.1 Propriétés des amendements et des engrais organiques (AEO)

Propriété	Moyenne	Intervalle	IC	CV ^z (%)
	Sans unité			
pH _{eau}	7,1	4,2-9,21	3,2-12,9 ^y	15,5
pH _{CaCl2}	6,4	3,2-8,1	-	15,6
Rapport C/N	21,5	6,1-41,8	1,4-83,8 ^x	36,3
	mmol H ⁺ kg ⁻¹			
Acidité totale échangeable	93	0-578	960-2800 ^w	138,7
Acidité relative à H ⁺	77	0-556	1024-2800 ^w	162,3
Acidité relative à Al ³⁺	20	0-120	0-1776 ^w	130,0
	g kg ⁻¹			
Alcalinité potentielle	119,3	20,5-358,0	3,0-133,6 ^{vuf}	65,0
Alcalinité disponible	50,6	0,0-186,0	18,1-57,7 ^t	87,7
Alcalinité non disponible	64,2	20,5-172,0	9,7-94,4 ^t	49,4
Carbone organique total	370	80-558	129-531 ^{yt}	25,1
Perte au feu	697	147-984	318-831 ^y	24,8
N total	19,5	6,3-50,4	5,2-160,3 ^{yx}	47,2
P total	8,7	0,4-55,7	0,2-34,9 ^{ys}	121,8
S total	6,7	1,8-21,3	1,1-9,2 ^{ys}	67,2
Ca total	33,7	0,8-101,8	4,8-115,0 ^{ys}	82,8
Ca échangeable	6,9	0,4-17,7	11,4-32,0 ^r	62,3
Mg total	3,9	0,2-16,4	2,3-38,2 ^{ys}	74,4
Mg échangeable	1,0	0,1-2,4	0,6-3,7 ^r	60,0
K total	12,4	0,1-33,1	0,4-123,0 ^{ys}	67,7
K échangeable	10,3	0,0-30,1	0,2-1,2 ^r	87,4
Na total	2,8	0,1-9,1	0-55,0 ^{ys}	78,6
Al total	8,6	0,6-35,8	0,0-25,9 ^s	124,4
Fe total	3,7	0,5-17,2	0,3-48,1 ^{ys}	97,3
	mg kg ⁻¹			
Al échangeable	533	34-2922	1274-15551 ^w	112,0
Na échangeable	2139	44-7917	-	88,7
Mn total	253	10-583	34-7533 ^{ys}	54,9
Cu total	128	0-1405	1-2750 ^{ys}	199,2
Zn total	259	19-1165	40-4625 ^{ys}	89,2
Mo total	23,6	9,1-40,0	0,1-17,4 ^{ys}	35,4
B total	20,7	2,0-73,8	9,9-49,6 ^y	68,6
Cd total	0,5	0,2-1,3	0,0-7,0 ^{ys}	60,0
Cr total	39,9	4,3-122,1	0,0-277,0 ^{ys}	77,9
Co total	16,3	3,4-54,3	-	66,9
Ni total	43,5	8,1-113,5	0,0-335,0 ^{ys}	60,9
Pb total	28,6	8,1-61,9	1,7-335,0 ^{ys}	47,5
As total	Non détectable (< 0,053 mg L ⁻¹)		-	
Hg total	Non détectable (< 0,060 mg L ⁻¹)		-	
	dS m ⁻¹			
Conductivité électrique	2,9	0,1-8,5	2,8-56,5 ^y	75,9

IC : Intervalle courant établi selon des valeurs obtenues de la littérature nationale et internationale

^z CV = Coefficient de variation sur l'ensemble des 30 AEO étudiés

^y Boues municipales, composts, déchets solides municipaux, fumier de mouton, fumier de volaille, acides humiques commerciaux (Deiana et al. 1990; Ayuso et al. 1996a,b; Schumann et Sumner 2000)

^x Composts, sciure, écorce, paille, tourbe (Robin 1997)

^w Substances humiques préalablement saturées en H^+ et en Al^{3+} respectivement (Hargrove et Thomas 1984)

^v Fumier d'agneau, déjections liquides d'ovin, déchets de lait, mélange d'herbes, résidus de laine, de dactyle, de trèfle, de blé, de lupin et d'orge (Kennedy 1992)

^u Pousses de trèfle, racines de trèfle, feuille de lupin (Tang et al. 1999)

^t Résidus de plante (maïs, sorgho, arachide, soya) (Sakala et al. 2004)

^s Tourbe, paille, compost d'un mélange de tourbe et de fumier, compost d'un mélange de paille et de fumier (Ihnat et Fernandes 1996)

^r Dix-et-sept sols organiques (MacLean et al. 1964)

Tableau 4.2 Variation du pouvoir tampon (PT) déterminé selon l'expression linéaire en fonction de la portion de la courbe considérée

PT	Partie linéaire considérée (nombre de points incluant l'origine)				Moyenne	^z CV	^y R ²
	3	4	5	6			
Compost de boues de papetières âgé de 6 mois							
À l'acidité ^x	27,3	31,9	36,0	40,0	33,8	16,1	0,86-0,96
À l'alcalinité ^w	13,5	12,2	12,6	13,7	13,0	5,6	0,95-0,98
Fumier de volaille granulé							
À l'acidité	87,0	83,3	82,0	87,7	85,0	3,3	0,90-0,98
À l'alcalinité	29,1	25,7	21,7	21,5	24,5	14,7	0,94-0,99

^z CV: Coefficient de variation du pouvoir tampon pour les 4 parties linéaires considérées

^y R² = Coefficients de détermination des modèles de régression linéaire (intervalle)

^x Unité: cmol H⁺ kg⁻¹ pH⁻¹

^w Unité: (cmol OH⁻ kg⁻¹ pH⁻¹)

Tableau 4.3 Pouvoirs tampons des AEO déterminés avec les 3 expressions

Pouvoir tampon	Moyenne	Minimum	Maximum	CV^z
	Expression ponctuelle (cmol (H⁺ ou OH⁻) kg⁻¹ pH⁻¹)			(%)
À l'acidité^y	41,4	9,2	101,9	53,4
À l'alcalinité^x	23,7	8,3	47,1	40,5
	Expression linéaire (cmol (H⁺ ou OH⁻) kg⁻¹ pH⁻¹)			
À l'acidité	34,9	9,2	82	49,6
À l'alcalinité	20,7	10,1	44,8	37,2
	Expression intégrale (%)			
global^{yx}	72,8	60,2	86,4	10,7
À l'acidité	74,1	50,9	89,8	13,8
À l'alcalinité	72,1	53,3	87,7	13,2

^z CV = Coefficient de variation sur l'ensemble des 30 AEO étudiés (%)

^y Présence de H₂SO₄

^x Présence de NaOH

Tableau 4.4 Corrélation entre les pouvoirs tampons des 30 AEO déterminés avec les 3 expressions

Expression du PT	Pouvoir tampon (PT)					
	global	À l'acidité ^z			À l'alcalinité ^y	
	I ^{zy}	I ^z	L ^z	P ^z	I ^y	L ^y
I ^z	0,68**					
L ^z	0,70**	0,86**				
P ^z	0,63**	0,88**	0,93**			
I ^y	0,87**	0,23ns	0,36ns	0,26ns		
L ^y	0,81**	0,23ns	0,26ns	0,26ns	0,92**	1
P ^y	0,91**	0,50**	0,55**	0,47**	0,88**	0,88**

I = Intégrale, L = linéaire, P = ponctuelle

^z Présence de H₂SO₄

^y Présence de NaOH

ns: non significatif

*, **: significatif respectivement à 5 % et à 1 %

Tableau 4.5 Classification des AEO selon le pouvoir tampon à l'acidité déterminé à l'aide de l'expression intégrale

Description des amendements et des engrais organiques	pH _{eau}	PT _I ^z	Groupe ^y
Tourbe de Sphaigne de St-Henri de Lévis	4,2	50,9	faible
^x Compost d'un mélange de FCAM	6	54,3	faible
Tourbe de Sphaigne de St-Lambert	4,5	56,1	faible
Compost de résidus forestiers	6,8	60,4	moyen
Compost bio-correcteur	6,4	63,8	moyen
Compost de résidus organiques de Comté	7,4	66,8	moyen
Litière brute de bovin	8,8	67,2	moyen
Compost de fumier de mouton	7,2	67,7	moyen
Compost d'un mélange de tourbe et de crevette	6,8	68,1	moyen
Compost bio-plus	6,2	70	moyen
Compost de fumier de 6 mois	8,2	71,2	moyen
Compost d'abattoir de 10 mois	8	73,8	élevé
Litière brute de porc	9,2	73,9	élevé
Compost de fumier de poulet	7,2	74,5	élevé
Compost de boues de papetières de 6 mois	7,4	75	élevé
Compost de boues de papetières de 12 mois	7,4	75,3	élevé
Compost de fumier de 12 mois	8	76,3	élevé
Litière brute de volaille	7,6	77,1	élevé
Compost de boues municipales	7,1	78,5	élevé
Mélange de litière de poule et de fumier de porc granulé	7	79,5	élevé
Compost de résidus de plantes de 12 mois	8	79,9	élevé
Compost de résidus de plantes de 6 mois	8	80,2	élevé
^w Compost d'un mélange de CFT	7,5	81,6	élevé
^v Compost d'un mélange de FTCA	6,5	81,7	élevé
Compost de fumier de vache	6,4	83,2	élevé
Boues brutes de lisier	7,7	83,9	élevé
Compost de boues d'abattoir de 5 mois	7,3	84,9	élevé
Fumier brut de poudeuses	6,4	88,9	élevé
Mélange de litière de bétail granulé	6,4	89,2	élevé
Fumier de volaille granulé	7,2	89,8	élevé

^z Pouvoir tampon à l'acidité déterminé à l'aide de l'expression intégrale

^y Groupe de pouvoir tampon

^x Compost d'un mélange de FCAM (farine de crabe et d'algues marines)

^w Compost d'un mélange de CFT (crevette, fumier et mousse de tourbe)

^v Compost d'un mélange de FTCA (fumier, mousse de tourbe, farine de crustacés et d'algues marines)

Tableau 4.6 Relation entre le pouvoir tampon, l'alcalinité potentielle et l'acidité totale échangeable des AEO selon la procédure de régression linéaire multiple

PT	Variables indépendantes	Coefficients ^z	R ² du modèle	R ² partiel
Global				
PT _I ^y	Constante	65,79***	0,35**	0,35**
	Alcalinité potentielle	0,06**		
	Acidité totale échangeable	Exclu		
À l'acidité				
PT _I ^y	Constante	67,20***	0,73***	0,59***
	Alcalinité potentielle	0,08***		
	Acidité totale échangeable	-0,03**		
PT _L ^w	Constante	13,07**	0,67***	0,67***
	Alcalinité potentielle	0,18***		
	Acidité totale échangeable	Exclu		
PT _P ^v	Constante	17,30**	0,50***	0,50***
	Alcalinité potentielle	0,20***		
	Acidité totale échangeable	Exclu		

Nombre d'échantillons = 30

*, **, ***: significatif respectivement à 5 %, à 1 %, et à 0,1 %

^z Coefficients de régression non standardisés

^y PT_I = pouvoir tampon selon l'expression intégrale

^x ns = non significatif

^w PT_L = pouvoir tampon selon l'expression linéaire

^v PT_P = pouvoir tampon selon l'expression ponctuelle

Tableau 4.7 Corrélation entre les propriétés chimiques relatives à l'alcalinité et à l'acidité des amendements et des engrais organiques

Propriétés	Alcalinité potentielle	Acidité totale échangeable
Ca total	0,97**	-0,31ns ^z
Ca échangeable	0,02ns	-0,17ns
Mg total	0,56**	-0,37*
Mg échangeable	0,30ns	-0,22ns
K total	0,62**	-0,29ns
K échangeable	0,51**	-0,23ns
Na total	0,43*	-0,27ns
Na échangeable	0,31ns	-0,22ns
Al total	-0,04ns	-0,36*
Al échangeable	-0,42*	0,19ns
pH_{eau}	0,19ns	-0,86**
pH_{CaCl2}	0,32ns	-0,92**

Nombre d'échantillons = 30

^z ns = non significatif

*, **: significatif respectivement à 5 % et à 1 %

Tableau 4.8 Relation entre le pouvoir tampon, les cations acides et basiques des AEO selon la procédure de régression linéaire multiple

PT	Variabiles indépendantes	Coefficients ^z	R ² du modèle	R ² partiel
Global				
PT _I ^y			0,79***	
	Constante	65,31***		
	Ca total	0,16***		0,32**
	Al total	-0,35***		0,3***
	Ca échangeable	0,76***		0,17***
À l'acidité				
PT _I ^y			0,78***	
	Constante	39,55***		
	Ca total	0,24***		0,57***
	pH _{CaCl2}	3,51**		0,14**
	Ca échangeable	0,62**		0,07**
PT _L ^x			0,78***	
	Constante	12,95***		
	Ca total	0,40***		0,69***
	K total	0,63**		0,09**
PT _P ^w			0,56***	
	Constante	21,35***		
	Ca total	0,60***		0,56***

Nombre d'échantillons = 30

*, **, ***: significatif respectivement à 5 %, à 1 %, et à 0,1 %

^z Coefficients de régression non standardisés

^y PT_I = pouvoir tampon selon l'expression intégrale

^x PT_L = pouvoir tampon selon l'expression linéaire

^w PT_P = pouvoir tampon selon l'expression ponctuelle

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

5.1 Conclusions générales

Au Québec, les amendements et les engrais organiques (AEO) couramment utilisés en agriculture sont de différentes origines. Les effets escomptés de ces AEO sur la fertilité du sol et leur habilité à entrer dans la formulation des engrais organo-minéraux (EOM) sont *a priori* variables. Dans la perspective d'améliorer la formulation des EOM, la stabilité biologique et le pouvoir tampon des AEO à utiliser devraient être considérés, en plus des critères courants de qualité.

La stabilité biologique détermine le devenir de la matière organique nouvellement incorporée au sol et elle peut servir d'outil pour distinguer les engrais organiques des amendements organiques. Le pouvoir tampon, qui est un indice de l'habilité d'une substance à résister à tout changement brusque de pH en milieu acide ou basique, est aussi une propriété déterminante pour les AEO qui entrent dans la formulation des EOM incluant des engrais minéraux à caractère acide ou basique.

La stabilité biologique d'un AEO est souvent estimée à l'aide de tests d'incubation de longue durée permettant de déterminer le taux de carbone résiduel, qui dépend du niveau d'humification, comme l'indice de stabilité biologique (ISB) et la fraction de carbone résiduelle (FCR). En revanche, une approche qui permettrait de déduire ce taux des indices d'humification faciliterait l'estimation rapide de la stabilité biologique des AEO utilisés dans l'industrie des engrais organo-minéraux. Parmi les indices relativement faciles à acquérir, par rapport aux tests d'incubation utilisés pour déterminer l'ISB et la FCR, il y a le degré d'humification (DH), le rapport de l'absorbance à 600 nm sur le C organique

soluble (A6C), le logarithme du rapport des absorbances à 400 nm et à 600 nm ($\Delta\log K$) et l'indice pyrophosphate (IP). La stabilité biologique pourrait servir d'outil pour prédire le potentiel de minéralisation des AEO. Cela est particulièrement intéressant en agriculture biologique pour choisir les engrais organiques capables de relâcher les éléments nutritifs qu'ils contiennent au cours de la saison culturale. En revanche, dans l'industrie des engrais organo-minéraux le matériel organique est généralement mélangé avec des engrais minéraux acides (comme le phosphate ammoniacal) et alcalinisant (comme le phosphate biammoniacal). Il est intéressant de connaître l'habilité des AEO à résister à tout changement brusque de leur pH en présence d'engrais acide et/ou basique et de se doter d'outil fiable pour quantifier le niveau de cette résistance. Au terme de notre étude qui portait sur cette problématique nous avons tiré les conclusions suivantes.

Plus la teneur en lignine et cutine d'un AEO était élevée, plus sa stabilité biologique était aussi élevée. Les indices DH, A6C, et ISB pourraient être utilisés de façon interchangeable pour estimer la stabilité du carbone organique (C_{org}). A6C et DH ont l'avantage d'être faciles à déterminer par rapport à l'ISB, ils seraient ainsi beaucoup préférables pour l'estimation rapide de la stabilité du C_{org} . Bien que les substances non compostées étaient dans l'ensemble moins stables que les substances compostées ou la tourbe, l'effet du compostage sur la stabilité biologique variait avec la nature des substances et la durée du compostage.

L'azote potentiellement minéralisable était plus relié aux indices de carbone organique stable (A6C, DH et ISB) qu'au rapport C/N. Plus la stabilité biologique était élevée, plus faible était le potentiel de minéralisation de l'azote des AEO. Cependant l'A6C s'est avéré peu fiable pour les AEO peu humifiés. Ainsi, le DH s'est avéré plus fiable pour l'estimation rapide de la stabilité du C_{org} et le potentiel de minéralisation de l'azote des AEO. En revanche, le potentiel de minéralisation de l'azote était plus élevé dans le sol sableux que dans le sol loam limoneux.

L'expression intégrale du pouvoir tampon des AEO était plus applicable à des courbes de titrage d'allure variable que les expressions linéaire et ponctuelle et elle était la seule

capable de déterminer un pouvoir tampon global incluant à la fois les traitements acides et basiques. Le pouvoir tampon global est important lors de la formulation des engrais organo-minéraux incluant à la fois des engrais acides et basiques. Dans l'ensemble, la résistance des AEO au changement brusque de pH était plus importante en milieu acide qu'en milieu basique. Cela les apprête un peu plus à entrer en formulation avec des engrais minéraux à caractère acide. Le pouvoir tampon à l'acidité pourrait être prédit à l'aide du Ca total et échangeable et du $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ (CaCl_2 0,01 M), des données que l'on trouve en général dans les analyses courantes des AEO, permettant en conséquence de faire des économies de ressources.

5.2 Recommandations d'application

La distinction des substances organiques utilisées en agriculture en amendements ou en engrais organiques selon la stabilité biologique faciliterait leur utilisation rationnelle. Les amendements humigènes sont plus propices à améliorer les sols dont la structure se détériore suite à la perte excessive de la matière organique. En revanche, les engrais organiques sont plus appropriés à apporter des éléments nutritifs aux cultures. De plus, les engrais organiques seraient plus propices à entrer dans la formulation des engrais organo-minéraux, afin de répondre aux besoins des cultures tout en minimisant N et P résiduels.

Une analyse de regroupement des 30 AEO, en fonction de l'indice de stabilité biologique (ISB) et du pouvoir tampon à l'acidité selon l'expression intégrale, a généré une classe (A) de 10 AEO de stabilité biologique faible et de pouvoir tampon élevé, à l'exception d'un seul AEO et une autre classe (B) de 20 AEO de stabilité biologique moyenne ou élevée et de pouvoir tampon allant de faible à élevé. La classe (A) pourrait être particulièrement intéressante pour la formulation d'engrais organo-minéraux incluant des engrais minéraux acides parce que le potentiel de minéralisation de ces AEO est aussi élevé. Les AEO de la classe (A) comprenaient du fumier de volaille granulé, du fumier brut de poules, un mélange de litière de poule et du fumier de porc granulé, des boues de lisier brutes, du compost de boues d'épuration municipales, un mélange de litière de bétail granulé, de la litière brute de porc, de la litière brute de volaille, de la litière brute de bovin (pouvoir

tampon à l'acidité moyen) et un compost de boues d'abattoir de 5 mois. Au cours de l'évolution du compostage, on observe en général une augmentation des acides humiques au détriment des acides fulviques, alors que ce sont les acides fulviques qui sont plus riches en groupements fonctionnels qui contrôlent les échanges entre les cations acides et basiques. En conséquence, une période de compostage qui permettrait de minimiser les odeurs et les pathogènes, mais où l'évolution des acides fulviques en acides humiques ne serait pas à l'état avancé, serait idéal dans la perspective de fabrication des engrais organiques entrant dans la formulation des engrais organo-minéraux.

Dix-neuf AEO sur les 30 étudiés avaient un pouvoir tampon à l'acidité élevé. Ces AEO seraient plus propices à entrer en formulation avec des engrais minéraux à caractère acide ou à être associés aux techniques conventionnelles de chaulage des sols. Une combinaison des méthodes courantes de chaulage et des AEO tamponnés réduirait les effets néfastes de la chaux agricole, grâce à la réduction des doses et à l'amélioration de l'équilibre entre les éléments nutritifs en solution. De plus, ces AEO seraient un atout là où le chaulage est peu envisageable, comme au Burundi, en Afrique tropicale, où les résidus de culture sont souvent utilisés pour améliorer les conditions de pH des terres agricoles. Des études ont montré que certains sols acides des tropiques ne répondaient pas au chaulage. Une bonne connaissance des outils de quantification du pouvoir tampon pourraient aider dans la sélection des AEO propices à réduire l'impact négatif du pH sur la fertilité des sols, comme ceux des tropiques. Le pouvoir tampon global déterminé selon l'expression intégrale sera particulièrement intéressant pour l'optimisation de nos formulations d'engrais organo-minéraux incluant à la fois le phosphate monoammoniacal (engrais acide) et le phosphate biammoniacal (engrais basiques).

5.3 Recommandations d'étude

Notre équipe de recherche est pionnière au Québec (Canada) en ce qui a trait à la prise en considération de la stabilité biologique et du pouvoir tampon dans la perspective d'améliorer la formulation des amendements organiques, des engrais organiques et des

engrais organo-minéraux. L'étude a porté sur 30 AEO parmi les plus couramment utilisés au Québec.

Pour appuyer les principales conclusions et permettre l'usage courant des outils ou des relations développés dans cette étude, il pourrait s'avérer nécessaire d'accroître le nombre des AEO à utiliser dans les modèles de prédiction afin de les rendre plus robustes. En France, le groupe de travail AFNOR U44 E est déjà à l'étude de plusieurs centaines de substances organiques afin de générer un seul indice de stabilité du carbone organique en remplacement à l'indice de stabilité biologique et à la fraction de carbone organique résiduel. De plus, les AEO testés dans cette étude étaient sous forme de mélange dont tous les ingrédients initiaux et leurs proportions n'étaient pas disponibles. Dans le contexte du Québec, voire du Canada, il importe d'évaluer les substances de base des AEO afin d'améliorer les procédés de formulation des AEO ou des engrais organo-minéraux, selon les critères de qualité visés.

La connaissance de la relation entre la minéralisation de N et la stabilité biologique des AEO pourrait être améliorée par la détermination de la répartition de l'azote dans les différentes fractions organiques obtenues par solubilisation; une approche qui n'est pas beaucoup utilisée au Québec. De plus, le phosphore est un des éléments d'intérêt dans la formulation des engrais organo-minéraux au Québec. Il s'avère nécessaire d'évaluer son potentiel de minéralisation, plus particulièrement pour les composts de déjections animales mélangées avec des résidus ligneux, où il pourrait varier en fonction des proportions des ingrédients dans le mélange.

Les engrais organo-minéraux sont réputés pour être plus efficaces que les engrais minéraux correspondant, à cause des substances apparentées à l'humus qu'ils contiennent. En revanche, la combinaison des engrais minéraux à caractère acide ou basique avec des AEO pourrait altérer la distribution des fractions organiques. En conséquence, il est intéressant d'évaluer l'effet des procédés de formulation sur la stabilité biologique de la matière organique des engrais organo-minéraux.

ANNEXE A

DONNÉES SUR LA CARACTÉRISATION GÉNÉRALE DES 30 AMENDEMENTS ET ENGRAIS ORGANIQUES TESTÉS

Toutes les analyses ont été faites en duplicata et les données présentées sont des moyennes de 2 valeurs. De plus, elles sont présentées sur base de la matière sèche, sauf si autrement spécifié.

Tableau A.1 Codes d'identification des 30 amendements et engrais organiques testés

Description des amendements et des engrais organiques (AEO)	Code
Compost de résidus de plantes de 6 mois	AEO01
Compost de résidus de plantes de 12 mois	AEO02
Compost de boues de papetières de 6 mois	AEO03
Compost de boues de papetières de 12 mois	AEO04
Compost de fumier de 6 mois	AEO05
Compost de fumier de 12 mois	AEO06
Compost de boues d'abattoir de 5 mois	AEO07
Compost de boues d'abattoir de 10 mois	AEO08
Compost de boues municipales	AEO09
Mélange de litière de bétail granulé	AEO10
Tourbe de Sphaigne de St-Henri de Lévis	AEO11
Mélange de litière de poule et de fumier de porc granulé	AEO12
Tourbe de Sphaigne de St-Lambert	AEO13
Compost de résidus forestiers	AEO14
Compost d'un mélange de tourbe et de crevette	AEO15
Compost d'un mélange de FTCA	AEO16
Compost de fumier de mouton	AEO17
Fumier de volaille granulé	AEO18
Compost de fumier de poulet	AEO19
Compost d'un mélange de crevette, de fumier et de mousse de tourbe	AEO20
Compost bio-plus	AEO21
Compost bio-correcteur	AEO22
Compost d'un mélange de farine de crabe et d'algues marines	AEO23
Compost de fumier de vache	AEO24
Boues brutes de lisier	AEO25
Litière brute de porc	AEO26
Fumier brut de pondeuses	AEO27
Litière brute de bovin	AEO28
Litière brute de volaille	AEO29
Compost de résidus organiques de Comté	AEO30

FTCA = fumier, mousse de tourbe, farines de crustacés et d'algues marines

Tableau A.2 Fractionnement des 30 amendements et engrais organiques (AEO) par solubilisation et par perte au feu

AEO	SOL	HEM	CEL	LIC	CF	MO	Cendres
	g kg ⁻¹ (base MO)					%	
AEO01	237,8	252,9	85,3	424,0	219,4	483,4	516,6
AEO02	214,6	280,2	99,8	405,4	194,1	432,0	568,0
AEO03	356,6	0,0	303,3	340,1	463,6	538,2	461,8
AEO04	233,2	198,8	198,0	370,0	397,1	536,5	463,5
AEO05	312,9	21,0	340,2	325,9	436,5	651,7	348,3
AEO06	158,8	145,2	366,1	329,9	378,2	685,9	314,1
AEO07	339,2	17,7	246,5	396,6	539,9	543,4	456,6
AEO08	426,8	0,0	160,1	413,1	440,4	463,0	537,0
AEO09	277,9	242,2	329,6	150,3	289,6	590,0	410,0
AEO10	361,7	47,0	420,0	171,3	439,5	556,3	443,7
AEO11	194,6	271,2	179,6	354,6	227,7	926,3	73,7
AEO12	360,5	45,0	355,1	239,4	461,6	611,3	388,7
AEO13	225,6	281,5	135,9	357,0	163,2	961,4	38,6
AEO14	243,4	236,3	186,3	334,0	208,6	677,6	322,4
AEO15	232,6	173,6	203,8	390,0	318,8	664,2	335,8
AEO16	191,0	353,5	111,2	344,3	156,1	770,9	229,1
AEO17	257,0	0,0	357,1	385,9	439,5	654,7	345,3
AEO18	533,2	92,8	154,2	219,8	279,3	565,8	434,2
AEO19	250,1	38,5	287,0	424,4	429,4	712,3	287,7
AEO20	440,2	149,0	105,0	305,8	145,9	795,9	204,1
AEO21	293,0	312,8	85,8	308,4	59,0	753,6	246,4
AEO22	218,3	214,9	179,1	387,7	292,6	746,8	253,2
AEO23	199,8	218,6	322,5	259,1	243,2	705,5	294,5
AEO24	458,9	280,8	69,3	191,0	38,7	772,5	227,5
AEO25	499,7	301,5	157,2	41,6	30,3	456,4	543,6
AEO26	425,3	110,3	361,9	102,5	288,7	724,4	275,6
AEO27	429,4	183,2	203,8	183,6	253,2	545,6	454,4
AEO28	54,9	210,6	512,3	222,2	550,0	777,6	222,4
AEO29	414,9	135,1	204,5	245,5	330,5	704,1	295,9
AEO30	353,2	132,2	258,9	255,7	271,0	137,8	862,2

SOL = Fraction soluble, HEM = Hemicelluloses, CEL = Cellulose, LIC = Lignine + cutine, CF = Cellulose brute, MO = Matière organique estimée par perte au feu

Tableau A.3 Sélection d'indices d'humification et de carbone organique résiduel des
30 AEO

AEO	FCR	$\Delta\log K$	IP	C/N	COEE	COEP
	% (base C_{org})	Sans unité			g kg ⁻¹	
AEO01	37,9	0,97	0,25	15,96	4,2	36,7
AEO02	31,9	1,01	0,27	17,98	3,3	38,3
AEO03	53,0	1,07	0,08	31,07	1,7	12,8
AEO04	42,3	1,08	0,06	31,86	2,1	15,1
AEO05	61,6	0,99	0,17	26,32	5,7	20,8
AEO06	56,9	1,04	0,21	23,37	3,9	16,0
AEO07	56,3	1,17	0,06	31,26	2,1	18,0
AEO08	49,0	1,12	0,08	27,87	2,4	21,1
AEO09	26,0	1,25	0,10	15,29	12,8	39,4
AEO10	39,5	1,23	0,13	17,58	48,7	82,8
AEO11	61,3	1,02	0,14	41,79	3,4	21,9
AEO12	48,5	1,12	0,08	15,40	53,9	78,4
AEO13	61,4	0,92	0,36	32,34	3,6	52,2
AEO14	46,0	0,97	0,18	22,65	3,5	25,7
AEO15	68,3	0,97	0,22	23,21	5,8	27,6
AEO16	41,8	1,04	0,12	20,95	2,6	25,4
AEO17	69,9	0,95	0,23	22,70	6,5	27,8
AEO18	36,5	1,28	0,09	6,52	51,5	98,3
AEO19	75,5	0,96	0,28	15,42	9,3	47,6
AEO20	55,0	1,03	0,15	22,19	3,8	26,9
AEO21	39,2	0,97	0,21	23,62	4,2	30,0
AEO22	58,2	0,96	0,14	22,70	2,0	15,0
AEO23	44,2	1,00	0,19	20,52	2,5	26,2
AEO24	28,0	1,04	0,13	20,99	2,5	27,4
AEO25	7,4	1,29	0,05	6,11	5,6	36,3
AEO26	36,6	1,34	0,02	18,84	5,9	14,8
AEO27	28,0	1,22	0,06	9,89	50,8	85,1
AEO28	49,7	1,36	0,07	25,19	14,1	27,4
AEO29	45,8	1,36	0,06	23,92	26,7	55,3
AEO30	11,7	1,04	0,16	12,75	1,1	15,6

FCR = Fraction du C organique (C_{org}) résiduel, **$\Delta\log K$** = logarithme du rapport des absorbances à 400 nm et à 600 nm des extraits de NaOH 0,1 mol L⁻¹, **IP** = Indice pyrophosphate, **C/N** = rapport du carbone organique (obtenu par LECO CNS-2000) sur l'azote total, **COEE** = Carbone organique extractible à l'eau désionisée, **COEP** = Carbone organique extractible au pyrophosphate

Tableau A.4 Teneur en éléments totaux des 30 AEO

AEO	C	N	S	P	Ca	Mg	K	Na	Al	Fe
	Teneur totale en g kg ⁻¹									
AEO01	280,4	17,6	4,2	2,6	27,0	3,8	13,7	0,6	10,5	8,9
AEO02	250,6	13,9	2,8	2,6	32,4	3,8	11,5	0,9	10,2	8,5
AEO03	312,2	10,0	3,3	1,8	29,5	1,9	3,4	0,9	28,6	4,7
AEO04	311,2	9,8	2,8	1,8	26,9	2,0	3,4	0,7	28,6	4,6
AEO05	378,0	14,4	4,3	8,1	20,3	3,6	15,7	3,4	5,1	4,2
AEO06	397,8	17,0	5,3	9,9	21,6	3,9	16,0	3,2	5,5	3,5
AEO07	315,2	10,1	2,3	2,6	60,0	1,6	3,6	1,4	35,2	6,6
AEO08	268,6	9,6	2,3	3,5	60,9	2,4	5,0	1,5	35,8	8,4
AEO09	342,2	22,4	10,1	11,4	31,3	3,8	3,0	0,9	10,5	4,5
AEO10	322,7	18,4	3,5	17,1	89,1	4,5	23,1	5,8	5,0	6,8
AEO11	537,3	12,9	1,8	0,4	2,2	0,4	0,1	0,1	0,6	0,5
AEO12	354,6	23,0	4,9	15,3	62,3	4,2	25,3	4,1	1,7	1,8
AEO13	557,6	17,2	2,7	0,6	0,8	0,2	0,2	0,1	1,1	0,4
AEO14	393,0	17,4	7,1	3,5	15,0	2,5	7,7	2,2	2,9	2,6
AEO15	385,3	16,6	5,2	7,0	17,2	3,7	14,7	3,1	5,5	2,9
AEO16	447,2	21,3	12,4	3,5	31,1	2,0	11,9	2,2	1,7	1,2
AEO17	379,7	16,7	5,2	6,4	17,7	3,6	14,2	2,7	6,2	3,7
AEO18	328,2	50,4	4,2	18,2	77,8	4,3	33,1	7,0	0,7	1,4
AEO19	413,2	26,8	8,2	12,2	22,6	4,4	17,7	5,1	2,4	2,2
AEO20	461,6	20,8	13,4	3,2	28,1	2,1	12,4	2,6	1,6	1,1
AEO21	437,1	18,5	6,0	4,2	19,5	2,3	8,5	1,8	2,5	2,0
AEO22	425,8	18,8	6,3	4,3	15,9	4,8	6,9	1,0	8,7	3,5
AEO23	409,2	19,9	6,9	6,4	10,6	2,4	3,5	1,1	15,0	2,7
AEO24	448,1	21,4	15,5	3,0	31,6	2,2	11,7	1,9	1,9	1,3
AEO25	264,7	43,4	21,3	55,7	101,8	16,4	11,3	2,5	1,6	0,9
AEO26	420,2	22,3	10,9	11,0	12,7	5,3	25,2	9,1	0,8	0,9
AEO27	316,5	32,0	6,9	23,8	25,5	6,7	26,8	5,5	1,0	1,2
AEO28	451,0	17,9	8,4	5,9	7,8	3,0	16,1	4,4	0,7	0,6
AEO29	408,4	17,1	10,0	12,9	20,0	6,8	17,4	3,6	2,2	1,0
AEO30	80,0	6,3	2,6	2,9	16,2	7,1	8,7	1,4	24,1	17,2

Tableau A.4 Teneur en éléments totaux des 30 AEO (suite)

AEO	Mn	Cu	Zn	Mo	B	Cd	Cr	Co	Ni	Pb
Teneur totale en mg kg ⁻¹										
AEO01	352	32	176	15,7	27,9	0,9	122,1	32,4	113,5	40,1
AEO02	421	46	174	15,9	27,7	0,8	96,2	54,3	107,3	44,0
AEO03	155	103	179	12,4	11,3	0,6	61,1	19,0	48,5	35,9
AEO04	148	93	178	16,1	9,3	0,6	66,6	28,7	56,7	36,7
AEO05	353	117	271	17,5	21,2	0,4	70,4	25,8	68,4	25,2
AEO06	370	120	351	16,0	23,3	0,4	28,3	18,5	41,1	33,1
AEO07	191	186	182	21,8	7,7	0,5	44,0	21,1	38,5	45,6
AEO08	214	183	195	23,3	9,2	0,3	52,9	25,6	58,8	44,6
AEO09	126	252	320	29,0	11,3	1,3	40,7	17,9	28,1	61,9
AEO10	439	116	481	33,1	32,1	0,6	28,6	29,1	33,1	45,1
AEO11	11	0	19	29,9	2,0	0,4	5,6	10,4	8,1	24,2
AEO12	385	102	412	36,3	32,5	0,3	22,0	16,5	24,6	34,8
AEO13	10	0	84	9,1	2,1	0,4	4,3	13,6	8,2	30,7
AEO14	269	23	77	13,0	9,4	0,4	63,1	22,0	66,7	29,4
AEO15	277	91	249	13,1	21,3	0,5	41,6	20,5	40,5	34,3
AEO16	169	20	67	15,6	11,9	0,4	12,9	14,6	42,5	35,1
AEO17	305	87	261	19,5	22,0	0,6	37,9	3,5	58,2	17,9
AEO18	291	46	486	21,9	29,0	0,3	13,8	6,4	46,9	36,0
AEO19	243	49	161	22,5	21,4	0,6	31,6	8,5	32,9	11,9
AEO20	211	19	60	21,2	13,7	0,3	10,0	5,5	15,6	14,1
AEO21	55	23	100	23,8	12,1	0,4	45,0	10,6	46,8	11,0
AEO22	383	31	155	22,1	20,8	0,4	26,2	10,8	26,3	9,5
AEO23	583	38	152	26,1	14,9	0,9	47,5	4,0	38,1	16,2
AEO24	85	18	57	26,1	11,0	0,3	16,8	6,7	22,2	8,1
AEO25	415	1405	1165	40,0	73,8	1,2	41,5	16,3	51,7	38,7
AEO26	173	363	539	32,2	35,6	0,3	9,2	4,4	20,1	9,8
AEO27	377	50	418	34,7	43,5	0,2	11,0	14,5	27,8	27,6
AEO28	74	10	75	35,0	12,9	0,3	10,0	3,4	13,5	13,6
AEO29	262	185	587	31,6	24,4	0,4	18,4	8,8	26,6	15,7
AEO30	239	35	130	33,4	26,7	0,9	116,8	15,6	94,8	25,8

Remarque

L'As et le Hg étaient non détectables à l'ICP (les limites de détections de l'ICP utilisé dans cette étude étaient respectivement de < 0,053 mg L⁻¹ pour l'As et de 0,060 mg L⁻¹ pour le Hg).

Tableau A.5 Al, Ca, K, Mg, Na échangeables et conductivité électrique des 30 AEO

AEO	Ca	Mg	K	Na	Al	CE
	g kg ⁻¹			mg kg ⁻¹		dS m ⁻¹
AEO01	7,8	0,7	9,5	330	303	1,8
AEO02	8,1	0,8	6,5	328	408	1,3
AEO03	6,0	0,3	0,8	489	449	0,9
AEO04	6,5	0,3	0,8	526	514	0,9
AEO05	2,5	0,9	11,9	1726	293	2,8
AEO06	3,2	1,8	12,9	2642	249	2,8
AEO07	4,8	0,6	0,9	389	413	1,1
AEO08	5,8	0,4	2,2	1036	416	0,9
AEO09	10,3	0,3	1,6	945	1748	2,3
AEO10	5,6	1,1	19,9	3740	102	6,2
AEO11	2,2	0,2	0,0	46	624	0,1
AEO12	7,5	1,1	24,6	4792	90	4,7
AEO13	0,4	0,1	0,1	44	988	0,2
AEO14	9,7	0,8	5,6	1987	507	1,8
AEO15	3,7	1,2	12,9	2824	356	2,3
AEO16	17,6	1,2	9,8	1816	480	4,3
AEO17	4,0	1,4	11,7	2505	408	2,2
AEO18	5,3	1,3	27,4	4954	64	8,5
AEO19	4,5	2,4	17,7	4633	386	4,0
AEO20	16,8	1,1	11,2	2211	473	3,3
AEO21	10,2	1,2	6,2	1376	558	2,2
AEO22	10,9	1,8	2,2	851	645	0,7
AEO23	5,6	0,8	1,5	836	2922	0,8
AEO24	17,7	1,0	10,0	1675	480	3,5
AEO25	5,5	2,3	5,7	1143	182	5,6
AEO26	3,3	1,6	23,4	7917	38	5,2
AEO27	6,9	1,1	30,1	4288	134	8,5
AEO28	4,4	0,9	17,7	3760	34	3,1
AEO29	7,5	1,0	22,3	4097	166	4,9
AEO30	4,0	0,6	1,8	259	1571	0,6

CE = conductivité électrique

Tableau A.6 Acidité et alcalinité des 30 amendements et engrais organiques

AEO	ALPO	ALDI	ALND	ACTE	ACRH	ACRA	pH (CaCl ₂)
	g kg ⁻¹			mmol H ⁺ kg ⁻¹			Sans unité
AEO01	111,1	29,2	81,9	10	3	8	6,8
AEO02	132,9	31,3	101,6	11	3	8	6,8
AEO03	104,3	30,2	74,1	2	0	2	6,7
AEO04	96,7	38,7	58,0	4	0	4	6,8
AEO05	109,9	32,5	77,4	23	16	7	6,9
AEO06	116,0	35,8	80,2	68	61	7	6,8
AEO07	159,5	88,2	71,3	4	0	4	7,0
AEO08	173,7	96,1	77,6	0	0	0	7,2
AEO09	111,6	48,3	63,3	40	11	29	6,4
AEO10	231,5	110,4	121,1	107	92	15	6,0
AEO11	20,9	0,0	20,9	578	556	22	3,2
AEO12	195,5	115,5	80,0	117	108	9	6,6
AEO13	20,5	0,0	20,5	438	438	120	3,2
AEO14	58,9	19,0	39,9	205	158	47	6,1
AEO15	82,9	33,3	49,6	111	98	13	6,1
AEO16	105,2	36,5	68,7	68	29	38	6,3
AEO17	86,1	35,4	50,8	46	38	7	6,2
AEO18	236,4	143,2	93,2	61	53	8	6,7
AEO19	108,5	32,9	75,7	105	98	7	6,5
AEO20	98,9	33,0	65,9	91	49	42	6,9
AEO21	76,3	22,4	54,0	115	95	20	5,8
AEO22	66,8	14,6	52,2	207	173	34	5,7
AEO23	37,3	5,5	31,8	149	68	81	5,5
AEO24	97,5	31,2	66,3	82	45	37	6,2
AEO25	161,6	109,2	52,4	0	0	0	7,3
AEO26	79,4	40,9	38,6	0	0	0	8,1
AEO27	358,0	186,0	172,0	109	97	12	6,1
AEO28	70,9	47,4	23,5	8	0	8	7,8
AEO29	87,3	58,1	29,3	28	21	8	7,3
AEO30	49,1	13,8	35,4	3	0	3	6,8

ALPO = Alcalinité potentielle, ALDI = Alcalinité disponible, ALND = Alcalinité non disponible, ACTE = Acidité totale échangeable, ACRH = Acidité relative à H⁺, ACRA = Acidité relative à Al³⁺

Tableau A.7 Variation du pH (Δ pH) de l'eau déminéralisée et des 30 AEO en présence de H_2SO_4 et de NaOH dilués

AEO	Présence de H_2SO_4					Repère	Présence de NaOH				
	mmol $\text{OH}^- \text{L}^{-1}$										
	-25	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25
Δ pH (sans unité)											
AEO01	-1,1	-1,0	-0,9	-0,7	-0,4	0	0,4	1,5	2,6	2,9	3,4
AEO02	-1,1	-1,1	-0,9	-0,7	-0,3	0	0,4	1,4	2,2	2,6	3,2
AEO03	-1,4	-1,2	-1,1	-0,9	-0,6	0	0,6	2,0	3,3	3,8	4,1
AEO04	-1,4	-1,2	-1,0	-0,8	-0,6	0	0,9	2,4	3,4	3,7	3,9
AEO05	-1,6	-1,5	-1,2	-0,9	-0,6	0	0,5	1,5	2,6	2,9	3,5
AEO06	-1,5	-1,3	-1,0	-0,7	-0,4	0	0,5	1,6	2,6	3,1	3,4
AEO07	-0,9	-0,8	-0,7	-0,5	-0,3	0	0,3	1,9	3,3	3,7	3,9
AEO08	-1,3	-1,2	-1,1	-0,9	-0,6	0	1,5	2,7	3,5	3,8	4,0
AEO09	-1,2	-1,1	-0,9	-0,7	-0,5	0	0,1	0,5	1,1	1,7	2,0
AEO10	-0,6	-0,6	-0,5	-0,4	-0,1	0	0,3	0,6	1,1	2,3	2,9
AEO11	-2,4	-2,3	-2,1	-1,8	-1,4	0	0,4	1,6	1,8	2,3	2,6
AEO12	-1,4	-1,2	-0,9	-0,6	-0,2	0	0,3	0,7	2,1	2,7	3,1
AEO13	-2,1	-2,0	-1,8	-1,6	-1,3	0	0,9	1,5	1,9	2,2	2,6
AEO14	-2,8	-2,3	-1,7	-1,3	-0,3	0	0,6	0,9	1,1	1,7	2,1
AEO15	-1,8	-1,5	-1,3	-1,1	-0,7	0	0,5	0,9	1,3	2,0	2,9
AEO16	-1,2	-0,9	-0,7	-0,6	-0,5	0	0,3	0,6	0,9	1,0	1,4
AEO17	-2,0	-1,6	-1,4	-1,1	-0,5	0	0,5	0,9	1,6	2,7	3,0
AEO18	-0,7	-0,6	-0,5	-0,3	-0,1	0	0,5	0,8	1,6	2,6	3,0
AEO19	-1,6	-1,3	-1,1	-0,8	-0,4	0	0,4	0,7	1,2	1,9	2,6
AEO20	-1,3	-1,0	-0,7	-0,5	-0,4	0	0,5	0,9	1,4	1,9	2,4
AEO21	-2,2	-1,7	-1,2	-0,8	-0,4	0	0,5	1,1	1,6	2,1	2,8
AEO22	-2,5	-2,0	-1,5	-1,0	-0,6	0	0,6	1,2	1,6	2,1	3,0
AEO23	-2,8	-2,4	-2,0	-1,5	-0,9	0	1,0	1,7	2,4	3,1	3,8
AEO24	-1,3	-0,9	-0,6	-0,5	-0,3	0	0,5	1,0	1,3	1,7	2,2
AEO25	-1,1	-0,8	-0,7	-0,5	-0,3	0	0,4	0,7	1,4	2,2	2,4
AEO26	-1,7	-1,4	-1,1	-0,9	-0,5	0	0,6	1,9	2,9	3,2	3,7
AEO27	-0,8	-0,6	-0,4	-0,4	-0,2	0	0,6	0,8	0,9	1,1	2,0
AEO28	-3,1	-1,9	-1,4	-0,6	-0,4	0	0,2	2,0	3,4	3,9	4,3
AEO29	-1,8	-1,2	-0,8	-0,6	-0,5	0	0,4	1,3	2,8	3,4	3,9
AEO30	-1,8	-1,2	-0,8	-0,6	-0,5	0	1,3	2,0	3,3	3,7	4,0
RÉF	-4,0	-3,9	-3,8	-3,7	-3,4	0	6,0	6,3	6,5	6,6	6,7

Repère = Absence de H_2SO_4 et de NaOH , RÉF = Eau déminéralisée

Remarque

Le pH des 30 AEO en l'absence de H_2SO_4 et de NaOH était identique au pH_{eau} . En revanche, le pH de l'eau déminéralisée était de 5,8.

Tableau A.8 Pouvoir tampon des 30 AEO selon les expressions intégrale, linéaire et ponctuelle

AEO	PT _{IGL}	PT _{I_{AL}}	PT _{L_{AC}}	PT _{P_{AC}}	PT _{L_{AL}}	PT _{P_{AL}}
	%		cmol H ⁺ kg ⁻¹ pH ⁻¹		cmol OH ⁻ kg ⁻¹ pH ⁻¹	
AEO01	72,7	68,2	37,3	56,9	17,3	19,0
AEO02	74,8	71,6	32,7	58,9	19,2	19,9
AEO03	65,1	59,1	27,5	33,3	12,0	16,1
AEO04	64,0	57,1	27,7	35,2	11,1	13,2
AEO05	69,1	67,8	30,8	29,0	17,1	18,8
AEO06	70,5	67,0	39,4	35,7	15,2	18,1
AEO07	70,3	61,4	48,3	65,3	12,5	18,0
AEO08	61,1	53,3	25,1	29,7	10,1	8,3
AEO09	82,7	85,2	33,6	44,1	32,7	35,0
AEO10	83,6	80,2	79,4	98,4	24,3	35,9
AEO11	65,2	74,5	9,2	9,2	22,2	18,8
AEO12	76,7	74,9	43,5	41,4	20,4	27,8
AEO13	66,5	72,8	9,6	9,6	16,0	13,8
AEO14	73,6	81,7	22,2	21,5	29,9	31,9
AEO15	74,5	78,4	21,0	21,0	23,8	28,0
AEO16	85,5	87,7	35,0	54,7	44,8	47,1
AEO17	72,2	74,9	29,1	22,6	21,0	27,0
AEO18	82,0	77,2	82,0	101,9	22,0	31,3
AEO19	78,4	80,8	32,5	33,0	26,4	31,8
AEO20	80,4	79,6	48,5	51,1	26,5	27,3
AEO21	74,3	76,9	29,0	31,1	23,4	22,6
AEO22	71,0	75,4	25,0	23,7	22,1	20,6
AEO23	60,2	64,6	15,8	14,5	15,9	12,4
AEO24	82,0	81,2	43,5	53,7	29,2	26,9
AEO25	81,4	79,8	54,1	57,1	25,9	30,9
AEO26	67,4	63,4	28,9	33,1	13,2	16,0
AEO27	86,4	84,8	63,3	63,1	27,0	44,9
AEO28	62,7	59,9	28,0	31,1	12,7	18,2
AEO29	70,3	66,1	25,9	43,7	15,6	21,5
AEO30	60,8	57,1	20,0	37,9	11,5	9,8

PT_{IGL} = Pouvoir tampon global selon l'expression intégrale, PT_{I_{AL}} = Pouvoir tampon à l'alcalinité selon l'expression intégrale, PT_{L_{AC}} = Pouvoir tampon à l'acidité selon l'expression linéaire, PT_{L_{AL}} = Pouvoir tampon à l'alcalinité selon l'expression linéaire, PT_{P_{AC}} = Pouvoir tampon à l'acidité selon l'expression ponctuelle, PT_{P_{AL}} = Pouvoir tampon à l'alcalinité selon l'expression ponctuelle.

ANNEXE B**DONNÉES SUR LES ANALYSES PÉRIODIQUES DE L'AZOTE INORGANIQUE
ISSU DE LA MINÉRALISATION DES 12 AMENDEMENTS ET ENGRAIS
ORGANIQUES INCUBÉS DANS UN SABLE ET DANS UN LOAM LIMONEUX**

Toutes les analyses ont été faites en triplicata et les données présentées sont des moyennes de 3 valeurs. De plus, elles sont présentées sur base de la matière sèche, sauf si autrement spécifié.

Tableau B.1 Évolution dans le temps de l'azote inorganique issu de la minéralisation des 12 AEO incubés dans un sol sableux

Temps (semaine)	AEO02	AEO04	AEO05	AEO10	AEO15	AEO17	AEO18	AEO19	AEO24	AEO25	AEO27	AEO30
	g de N minéralisé par kg N organique ($\text{g N}_{\text{min}} \text{kg}^{-1} \text{N}_{\text{org}}$)											
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3/7 (72h)	23,0	38,3	42,1	18,4	41,8	15,4	94,5	16,1	39,2	55,2	63,7	26,8
1	13,7	24,6	3,5	8,4	7,7	2,9	110,5	5,1	4,7	65,2	50,7	8,0
2	1,7	43,1	12,5	16,9	-10,3	-0,9	131,4	-10,2	15,8	59,5	88,2	19,3
3	-13,5	57,1	13,0	53,0	-30,0	-14,6	192,5	-5,3	19,8	74,9	111,0	18,9
4	-29,9	72,0	27,5	74,6	-58,4	-28,0	289,4	20,1	44,5	126,5	180,2	81,2
5	5,1	76,3	42,7	88,8	-17,0	-6,3	353,1	45,7	68,6	134,1	216,8	90,5
6	57,2	94,6	55,9	130,6	8,2	48,2	364,7	86,5	83,8	158,5	208,4	95,8
7	115,1	126,5	74,4	144,9	26,2	80,4	372,3	109,1	94,7	173,3	218,3	96,8
8	139,3	144,0	85,7	170,8	48,2	94,7	396,9	127,1	112,0	214,8	257,0	108,7
10	143,2	147,1	148,2	211,6	90,3	121,2	453,8	141,9	139,7	255,7	261,1	116,4
12	149,7	161,5	202,6	258,6	147,2	127,8	510,3	159,2	160,4	295,4	305,2	133,1
14	157,5	169,0	239,7	310,1	141,8	138,1	553,0	168,9	164,8	321,5	311,9	137,2
16	171,1	196,9	260,4	368,6	128,7	151,3	574,6	176,9	173,2	353,3	318,4	146,7
18	180,1	203,1	312,5	416,9	125,9	157,1	611,4	203,8	199,1	379,5	378,2	166,6
20	189,9	203,0	334,7	490,9	140,8	161,2	647,3	231,1	204,1	410,8	415,1	171,0
22	203,5	257,1	363,0	533,0	150,0	169,2	696,2	261,0	216,5	454,9	461,0	185,5
26	214,5	283,7	391,9	587,8	156,4	172,8	746,4	285,1	232,4	487,0	507,9	202,5

Tableau B.2 Évolution dans le temps de N inorganique issu de la minéralisation des 12 AEO incubés dans un sol loam limoneux

Temps (semaine)	AEO02	AEO04	AEO05	AEO10	AEO15	AEO17	AEO18	AEO19	AEO24	AEO25	AEO27	AEO30
	g de N minéralisé par kg N organique (g N _{min} kg ⁻¹ N _{org})											
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3/7 (72h)	23,0	38,3	22,1	45,1	17,2	15,4	57,8	16,1	18,9	45,2	33,7	23,5
1	25,6	63,4	27,7	70,6	21,9	21,0	82,5	23,4	21,5	71,8	49,0	28,0
2	32,3	82,0	40,1	86,5	25,1	23,9	92,6	28,3	25,6	84,3	64,3	35,8
3	40,6	97,2	51,4	106,6	32,5	33,9	113,6	32,5	30,8	98,3	75,6	46,2
4	43,9	121,4	64,2	133,3	37,1	41,9	137,0	50,2	36,6	113,9	93,7	56,2
5	48,9	116,6	93,8	156,5	43,5	47,2	165,6	56,7	61,6	133,7	105,1	58,1
6	57,0	135,4	122,9	186,3	45,3	49,6	189,0	64,5	85,7	148,7	115,3	56,9
7	70,4	153,1	143,5	222,6	50,7	56,1	215,9	71,2	97,3	161,0	128,4	60,6
8	77,1	167,6	165,8	248,8	55,0	56,5	245,4	74,6	119,0	172,8	144,0	66,6
10	88,5	193,9	177,7	297,3	67,1	62,8	295,2	108,3	134,8	207,0	189,9	99,1
12	98,5	226,1	190,1	340,9	75,5	65,4	344,6	130,1	143,4	223,7	244,5	123,9
14	105,4	238,5	209,9	366,2	93,6	69,3	412,4	135,5	147,1	260,3	267,8	128,2
16	130,9	248,8	230,8	415,1	104,4	78,3	462,5	148,7	151,8	305,1	294,8	131,8
18	138,3	271,3	246,1	432,5	112,6	87,9	495,3	167,6	165,9	348,5	316,0	141,8
20	149,1	289,4	262,1	445,4	124,1	98,5	526,0	174,9	175,1	401,5	355,1	154,2
22	152,5	309,2	295,3	486,4	137,6	104,9	572,2	188,2	195,3	432,0	385,4	175,9
26	155,3	336,8	333,3	522,7	147,3	118,5	609,9	195,4	224,1	469,4	420,2	190,2