

Master Professionnel II : OPEX [Optimisation des Protocoles Expérimentaux]
Promotion 2011/2012

Projet de fin d'études sous le thème :

Amélioration de la prédiction de la composition des effluents d'élevage par Spectroscopie Proche Infrarouge



Réalisé Par : Hanane AITAÏSSA

Maître de stage : Laurent THURIES

Organismes d'accueil : Cirad la Réunion & INRA Rennes.

Adresse : Cirad, station de la Bretagne, 97408 Saint-Denis, la Réunion.

INRA, 65 rue de ST Briec, 35000 Rennes.

Date : du 15/03/2012 au 15/09/2012



Projet de fin d'études sous le thème :

Amélioration de la prédiction de la composition des effluents d'élevage par Spectroscopie Proche Infrarouge

Réalisé Par : Hanane AITAISSA

Maître de stage : Laurent THURIES

Organismes d'accueil : Cirad la Réunion & INRA Rennes.

Adresse : Cirad, station de la Bretagne, 97408 Saint-Denis, la Réunion.

INRA, 65 rue de ST Briec, 35000 Rennes.

Date : du 15/03/2012 au 15/09/2012

Résumé

Les effluents d'élevages sont une source naturelle de fertilisants organiques. L'épandage de ces matériaux sur les sols agricoles permet à la fois d'exploiter cet amendement au profit de l'agriculture, et aussi permet un recyclage raisonnable de ces déchets.

Pour bien respecter les réglementations liées à l'environnement, les plans de fumure, les agriculteurs sont amenés à savoir la composition de ces effluents avant de les appliquer sur les sols. La spectroscopie proche infrarouge, méthode rapide et peu onéreuse, répond au besoin des agriculteurs tout en respectant l'environnement.

Dans cette étude le but était d'évaluer l'intérêt de la SPIR à prédire la composition des trois principaux effluents d'élevage produits en France (fumier de bovin, fumier de volaille et lisier de porc), en utilisant un modèle global qui regroupe les échantillons de France métropolitaine et de l'île de la Réunion.

Dans un premier temps, et pour pouvoir travailler avec les différents spectres, une standardisation est réalisée entre les trois appareils utilisés (Foss XDS du Cirad la Réunion, Büchi du LDAR Laon et le Foss XDS d'Arvalis).

Une analyse en composante principale est effectuée sur chacune des trois matrices étudiées. Cette étude a pu montrer que les échantillons de métropole sont différents de ceux de la Réunion.

Pour des contraintes de temps et d'argent les laboratoires d'analyse ne peuvent pas réaliser les analyses de références sur tous les échantillons collectés. Pour choisir les échantillons les plus représentatifs de l'ensemble, qui vont servir par la suite à l'établissement des modèles de prédictions, une méthode basée sur la distance au voisin le plus proche est utilisée.

Mots clés : spectroscopie proche infrarouge, fumier de bovin, fumier de volaille, lisier de porc, standardisation, analyse en composante principale.

Abstract

Farm manures (solid and liquid) are a natural source of organic fertilizer. The application of these materials to agricultural soils can both exploit this amendment to the advantage of agriculture, and also allows a reasonable recycling of these wastes.

To comply with the environment regulations and standards, the farmers must know the composition of these effluents before applying them to soil. Near infrared spectroscopy, fast and inexpensive, meets the needs of farmers while protecting the environment.

In this study, the aim was to evaluate the usefulness of NIRS to predict the composition of the three manures (cow, chicken and pig manures), using a global model which includes samples of the mainland France and Reunion Island.

First, in order to work with different spectra produced by 3 laboratories (and locations), standardization is a prerequisite. It was achieved between the three instruments used (Foss XDS CIRAD Réunion, Büchi LDAR Laon and Foss XDS Arvalis).

A principal component analysis is performed on each of the three matrices studied. This study demonstrates that the samples from mainland France are different from those of Reunion Island.

Due to time and money constraints, analytical laboratories cannot perform the reference analyzes on the whole collected sample set. A method based on the distance to the nearest neighbor was used in order to select the most representative samples, which will be used later for the elaboration of prediction models.

Key words: Near infrared spectroscopy, cow manure, chicken manure, pig manure, standardization, principal component analysis.

Remerciement

Je tiens en premier lieu à remercier l'INRA de Rennes, le Cirad de la Réunion de m'avoir accueillie dans leurs locaux, et de m'avoir procuré les conditions favorables pour le bon déroulement du stage.

Je remercie Monsieur Laurent Thuriès, mon responsable de stage au Cirad de la Réunion, pour son encadrement, pour ses conseils et ses critiques constructives tant sur le plan pratique que sur le plan scientifique.

Je souhaiterais également remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu la chance d'échanger et qui ont aidé à la réalisation de mes travaux. Je pense notamment à : Thierry Morvan et Youssef Fouad (INRA Rennes), Hélène Ducept, Nathalie Damay, et Caroline Le Roux (LDAR Laon), Sandra Aubert (Arvalis), Laurent Bonnal (Cirad, Montpellier)

Je remercie Monsieur Yves Lijour mon responsable de stage à l'Université de Bretagne Occidentale de Brest pour m'avoir aidé à trouver le stage, je le remercie aussi pour ses conseils précieux.

Je ne pourrais évidemment pas oublier de remercier le personnel de l'unité de recherche Recyclage et Risque au Cirad de la Réunion, pour leur disponibilité à répondre à mes questions.

Je souhaiterais également remercier Nantenaina Rabetokotany et Géraud Moussard pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour maîtriser le logiciel WINISI.

Un grand merci à Julie, Taos, Daniel, et Laetitia pour leur bonne humeur, et pour la disponibilité que j'ai toujours pu trouver auprès de chacun d'entre eux.

Sommaire

Résumé.....	3
Abstract.....	4
Sommaire.....	6
Introduction.....	10
Contexte.....	12
I. Synthèse bibliographique.....	13
A. Caractérisation des effluents d'élevage.....	13
1. Composition.....	13
2. Valorisation des effluents d'élevage.....	16
3. L'impact environnemental.....	20
B. Principe de la spectroscopie proche infrarouge.....	22
C. La chimiométrie en spectroscopie infrarouge.....	24
1. Prétraitements mathématiques des spectres.....	24
4. Exploration des données.....	26
5. Régression des moindres carrés partiels (PLS1).....	27
6. Principe de la standardisation.....	30
D. Modélisation de la composition des effluents d'élevage par la SPIR.....	33
1. Fumier de volaille.....	33
2. Fumier de bovin.....	33

3.	Lisier de porc.....	34
II.	Matériels et méthodes.....	36
A.	Collecte des échantillons	36
B.	Préparation des échantillons.....	38
1.	Fumier de volaille et de bovins	38
2.	Les lisiers de porc	38
E.	Acquisition des spectres	39
1.	Calcul de RMS.....	39
F.	Les analyses de référence	40
1.	Matière sèche.....	40
2.	Matière organique	41
3.	Azote ammoniacal.....	41
4.	Azote et carbone organiques.....	41
5.	Phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg) et calcium (Ca)	42
III.	Résultats et discussions	43
A.	Standardisation.....	43
1.	Standardisation sous WINISI.....	43
2.	Les équations de standardisation.....	44
B.	Choix du prétraitement mathématique.....	46
C.	L'analyse en composante principale.....	47
D.	Sélection des échantillons.....	50

E. Modèles de calibration.....	53
Conclusion.....	55
Bibliographie.....	56
Liste des figures.....	59
Liste des tableaux.....	60
Annexes.....	62

Introduction

Les effluents d'élevage sont la principale source d'amendements organiques pour les sols, et ils constituent une source d'éléments nutritifs des cultures. Cependant, dans certaines conditions ils peuvent aussi bien constituer une source de pollution. Quand l'utilisation de ces matériaux est mal maîtrisée, ils peuvent dégrader l'environnement. La contamination de l'eau par les nitrates, les phosphates, la matière organique, et les bactéries en provenance du fumier peut menacer la santé humaine, ainsi que celle de la faune.

Afin de protéger l'environnement, le ministère de l'écologie et du développement durable a établi des réglementations pour contrôler l'épandage des fumiers. Ces réglementations couvrent aussi la quantité du fumier à épandre. Pour respecter les normes, les agriculteurs doivent quantifier la composition de leurs fumiers avant de procéder à l'épandage. Or la caractérisation agronomique de ces fumiers par voie chimique nécessite des analyses chères et assez longues ; elles nécessitent aussi l'utilisation de solutions qui peuvent être aussi nocives pour l'environnement. Pour éviter ces problèmes, il a été démontré par des études antérieures (1-3) que la spectroscopie proche infrarouge, méthode rapide, non destructive, ne nécessitant pas de solvants ou de solutions chimiques, peu chère à l'utilisation, est très adaptée à la prédiction des constituants majeurs des effluents d'élevage.

Le présent travail est réalisé dans le cadre du projet Casdar « Améliorer la caractérisation des effluents d'élevage par des méthodes et des modèles innovants pour une meilleure prise en compte agronomique » (en abrégé Casdar « effluents d'élevage »). C'est un projet en partenariat entre organismes de recherche (INRA, Cirad, Irstea), instituts d'élevage représentant les principales filières animales (ITAVI, IFIP, IElevage), chambres d'agriculture, Arvalis et des laboratoires d'analyses (SAS et LDAR). Le volet « caractérisation par SPIR » dans lequel s'inscrit mon stage, vise à créer une base de données spectrale très importante, regroupant les spectres proche infrarouge des trois principaux effluents (fumiers de bovin, litières de volaille, lisiers de porc) en France (métropole et île de la Réunion). Afin d'étudier la possibilité d'établir des modèles PIR pour la prédiction de la composition de ces effluents. Ces prédictions doivent être utilisées par d'autres volets de ce projet, dont le volet « calculateur » et « typologie ».

Ce rapport explique les démarches élaborées pour assurer une bonne interprétation des spectres acquis sur les différents instruments des laboratoires partenaires. On décrit la réalisation de la standardisation, puis les étapes suivies pour la sélection des échantillons pertinents en vue de futures élaborations de modèles. En absence de résultats suffisants d'analyse de référence, la dernière partie sera consacrée à l'explication de la démarche pour l'établissement des modèles de calibration pour chacune des matières étudiées.

Contexte

Le travail présenté dans ce manuscrit est effectué dans le cadre du stage de fin d'étude pour le master 2 intitulé «Optimisation des Protocoles Expérimentaux». La durée de stage était de 6 mois (du 15/03/2012 jusqu'au 15/09/2012), répartie sur deux localisations, le premier mois est effectué à l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) de Rennes, avec une visite au LDAR (Laboratoire Départemental d'Analyse et de Recherche) à Laon. Les 5 derniers mois sont effectués au Cirad (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement) à Saint-Denis la Réunion dans l'unité de recherche « Recyclage et risque ».

Le stage est intitulé «Amélioration de la prédiction de la composition des effluents d'élevage par spectroscopie proche infrarouge». Ce stage constitue une des étapes d'un projet appelé Casdar effluents d'élevage. Dans sa globalité, ce projet a pour objectif l'amélioration des méthodes de prédictions des constituants des effluents d'élevage, ce qui permet la valorisation agronomique de ces matériaux, afin de minimiser l'utilisation des engrais chimiques, et de limiter les fuites d'éléments minéraux dans l'environnement. Ce projet vise à aider les agriculteurs à optimiser leurs épandages d'effluents par une meilleure prédiction de leur composition, et améliorer ainsi le conseil prescrit par les laboratoires et les techniciens. L'organisme chef de file de ce projet est l'ACTA (Association de Coordination Technique Agricole), avec le partenariat de : INRA (Bordeaux, Rennes, Laon), Irstea, CIRAD (Réunion), Institut de l'Elevage, IFIP, ITAVI, Chambres d'agriculture (Bretagne, Lorraine, Loiret, Vendée), Arvalis, , et les laboratoires LDAR et SAS.

I. Synthèse bibliographique

A. Caractérisation des effluents d'élevage

L'apport de produits organiques dans le sol est une pratique très ancienne en agriculture. Une source naturelle de ces produits est les effluents d'élevage. Riches en éléments fertilisants et en matières organiques, les effluents d'élevage constituent des engrais ou des amendements de bonne valeur, sous réserve des capacités d'absorption par les parcelles cultivées.

L'article 3 de l'Arrêté de 7 février 2005 a défini les effluents comme étant les déjections liquides ou solides, les fumiers, les eaux de pluie qui ruissellent sur les aires découvertes accessibles aux animaux, les jus d'ensilage et les eaux usées issues de l'activité d'élevage et des annexes. Ce même Arrêté a défini les fumiers comme étant un mélange de déjections solides et liquides et de litières ayant subi un début de fermentation sous l'action des animaux. Tandis que le lisier est composé de déjections animales, d'autres déchets, comme les poils et les restes de nourriture, ainsi que d'eau de lavage. Dans le cadre du projet Casdar effluent d'élevage on va se focaliser sur les trois types d'effluents les plus produits en France : les fumiers (de volaille et de bovin) et les lisiers de porc.

1. Composition

La composition des effluents d'élevage varie en fonction du type d'animal, de l'alimentation, de la quantité de litière et de la durée de stockage. Pour notre étude on va se focaliser sur trois types d'effluents d'élevage, le fumier de volaille, le fumier de bovin et le lisier de porc.

▪ Fumier de volaille

L'industrie avicole est l'un des secteurs les plus forts (4) pour la production animale dans le monde. L'augmentation de cette production est accompagnée par l'augmentation des fumiers produits dans les bâtiments de l'élevage. La quantité annuelle des fumiers de volaille estimée en Royaume-Uni en 1993 était de 4 millions de tonnes de fumier (4). Il est donc indispensable de recycler ces déchets tout en respectant l'environnement.

Depuis des siècles les fumiers des animaux ont été utilisés comme des fertilisants pour l'agriculture. Le fumier de volaille est reconnu comme le plus désirable de ces engrais naturels, en

raison de sa forte teneur en azote (5). Le fumier de volaille constitue une source d'éléments nutritifs importante qui peut remplacer l'usage des engrais minéraux dans l'agriculture. Cependant, les problèmes environnementaux tels que le lessivage des nitrates ou les pertes de nutriments par ruissellement de surface peuvent survenir si le fumier est épandu en excès sur des terres dans les bassins versants sensibles (4). Des informations fiables sur la teneur en éléments nutritifs du fumier de volaille vont faciliter leur utilisation comme engrais organiques et réduire les problèmes environnementaux associés (4). L'ammonium et l'acide urique contenus dans le fumier de volaille construisent une source d'azote facilement disponible pour les plantes (4). Les mesures d'azote minéral dans le sol après l'application de fumier de volailles sont corrélées avec les quantités de N-NH₄ et d'acide urique fournis dans le fumier (4).

Afin de rendre l'utilisation plus efficace des fumiers de volaille et de minimiser les pertes d'éléments nutritifs suivant l'application, des informations sur le contenu des éléments nutritifs du fumier épandu sont essentielles. Les analyses des constituants des différents types de fumiers de volaille réalisés par F.A.Nicholson et al (4) sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Analyse des constituants des fumiers de volaille (4)

Animale	N	M	N total		NH ₄ -N		Acide Urique		P		K		Mg		S	
			% MS	Kg/t ¹ MF	% MS	Kg/t ¹ MF	% MS	Kg/t ¹ MF	% MS	Kg/t ¹ MF	% MS	Kg/t ¹ MF	% MS	Kg/t ¹ MF	% MS	Kg/t ¹ MF
Poulet de chair	21	64.2	5.3	33	1.0	6	0.7	4	1.8	11	2.5	16	0.4	3	0.5	5
Dinde	10	52.3	5.2	27	1.3	7	0.3	2	1.9	10	2.8	14	0.5	3	0.5	3
Canard	1	16.7	4.0	7.0	1.2	2.0	<0.1	<1	0.7	1.0	2.6	4.0	0.2	<1	0.3	<1

▪ **Fumier de bovin**

Les fumiers de bovin sont un mélange plus ou moins décomposé de litière carbonée (par exemple : pailles de canne à sucre, bagasse) et de déjections (fèces et urine) de bovin. C'est un fumier jeune avec une phase de maturation inférieure à 2 mois. Ce fumier est issu de la vidange et du raclage des étables d'élevages de bovins (filères viande et lait). Matière brune, plus ou moins pailleuse et compacte, hétérogène, à odeur caractéristique, relativement humide. Le tableau 2 récapitule la teneur en constituants majeurs des différents fumiers de bovin.

Tableau 2 : Constituants majeurs de fumier de bovin selon ITCF - ITAVI

		COMPOSITION en Kg / tonne de produit brut				
TYPE	ORIGINE	N	P2O5	K2O	CaO	MgO
fumier de dépôt	bovin	6,5	3	11	5	
fumier frais (très compact de litière accumulée)		5,8	2,3	9,6	3,8	1,7
fumier compact de pente paillée		4,9	2,3	9	3,8	1,7
fumier compact d'étable entravée		5,3	1,7	7,1	3,8	1,7
fumier mou de logette		5,1	2,3	6,2	3,8	1,7
compost de fumier		8	5	14	6	3
lisier presque pur		4	2	5	4,5	1,5
lisier dilué		2,7	1,1	3,3	2,5	1
lisier très dilué		1,6	0,8	2,4	1	0,5
purin pur		3	0,9	5,7	2	2
purin dilué		0,4	0,2	1,5	1	0,5

▪ **Lisier de porc**

Le lisier de porc possède un faible contenu en matières solides (environ 5 % en l'absence de litière). Conséquemment, sa teneur en eau est très élevée, ce qui en fait un engrais liquide. Son utilisation permet un apport en azote facilement disponible pour les plantes. Cependant, le lisier ne fournit pas un apport continu comme le fumier. De plus, puisque le contenu en eau de ce dernier est plus faible, il n'agit pas de la même façon que le lisier une fois épandu. Le tableau 3 illustre la teneur en quelque constituant dans différents types de lisier de porc.

Tableau 3 : Les constituants majeurs du Lisier du porc selon ITCF - ITAVI

TYPE	ORIGINE	COMPOSITION en Kg / tonne de produit brut				
		N	P2O5	K2O	CaO	MgO
fumier de litière accumulée sur paille	porcin	7,2	7	10,2	6	2,5
fumier de litière raclée sur paille		9,1	10,9	11,2	7,5	3,1
lisier pur		9,6	4,8	5,9	5,2	1,7
lisier dilué		4,3	3,8	2,6	3,6	1,2
compost de fumier de litière accumulée		7,6	10,2	14,7	8	3
compost de fumier de litière raclée		11	18,3	20,8	10	4
compost de lisier sur paille		7,7	14,9	10,5	5	2
compost de refus de tamisage de lisier		7,2	43,4	2,6	10	3

2. Valorisation des effluents d'élevage

Les effluents d'élevage sont des sous-produits recyclés majoritairement en agriculture, en production d'énergie, et aussi pour d'autres utilisations.

▪ L'agriculture

Les effluents d'élevage sont des engrais complets car, en plus des apports en Azote, Phosphore et Potasse, ils contribuent à entretenir ou à accroître les teneurs en matière organique stable du sol dite «humus». Les fumiers de bovin et de volaille favorisent également une bonne structure du sol, tout en améliorant son aération et en l'aidant à résister à la compaction. Tandis que les lisiers très peu riches en matières organiques n'ont pas une action sur les propriétés physiques du sol à long terme mais ils peuvent avoir un effet à court terme sur l'agrégation du sol. Les effluents d'élevage contiennent de l'azote sous deux formes principalement. L'azote ammoniacal qui se comporte comme un engrais minéral classique et l'azote organique qui a besoin d'être dégradé par les micro-organismes du sol pour se minéraliser. La valorisation des engrais de ferme passe aussi par la limitation des pertes par volatilisation de l'azote ammoniacal en les enfouissant rapidement après l'épandage mais aussi par la qualité de leur répartition au sol.

Avec l'augmentation du coût des engrais minéraux, les effluents d'élevage sont devenus une richesse qu'il convient de valoriser (figures 1 et 2). Ils peuvent couvrir jusqu'à deux tiers des

besoins en azote et 75% à 85% des besoins en phosphore et en potasse d'une exploitation ayant un chargement moyen d'un UGB/ha. (UGB : unité de gros bétail).

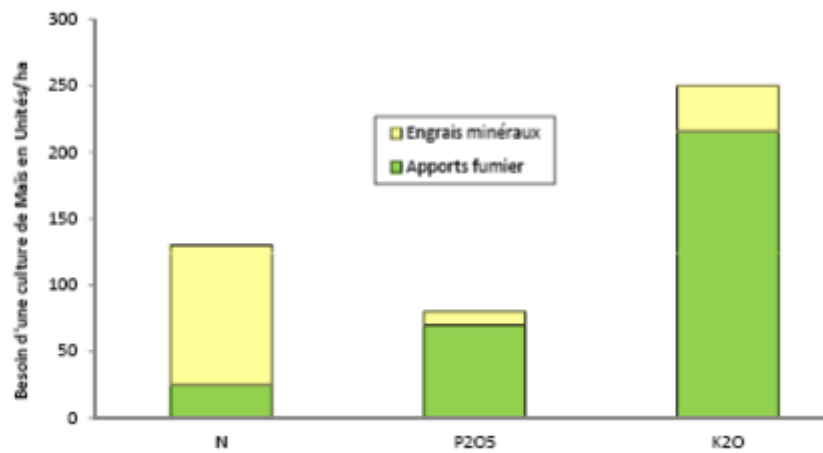


Figure 1 Couverture des besoins en NPK pour Maïs ensilage avec un apport de 20t/ha de fumier selon la chambre d'agriculture de la Marne

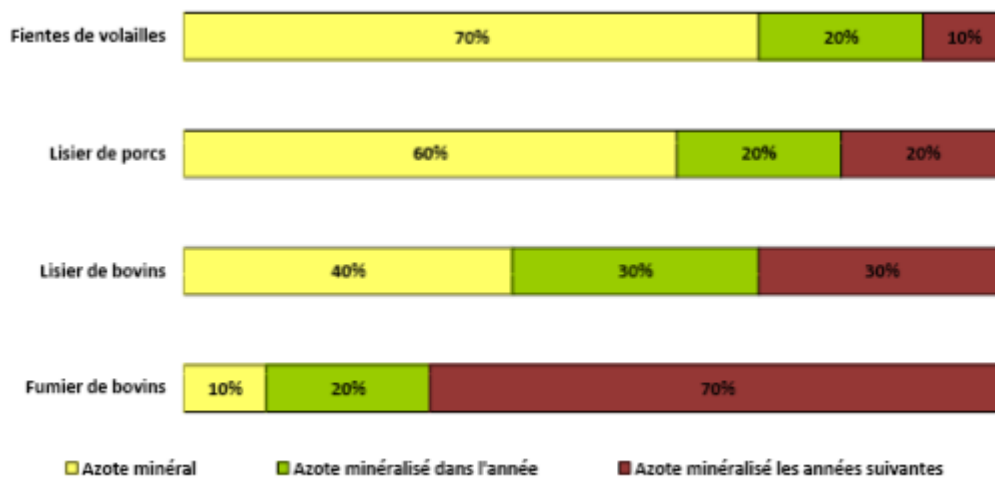


Figure 2 : Fractions de l'azote dans différents engrais de ferme selon la chambre d'agriculture de la Marne

D'une manière générale, l'épandage des effluents d'élevage n'est autorisé que pour couvrir les besoins physiologiques des plantes. Le tableau 4 indique la fumure azotée maximale à apporter selon la culture.

Tableau 4 : Les quantités de fumure azotée maximale sur cultures et prairies (6)

	Sans apports d'effluents d'élevage ou d'azote organique	Avec apports d'effluents d'élevage	
	Azote sous forme minérale (Kg/ha/an)	Azote total provenant des effluents (kg/ha/an)	Azote sous forme minérale (kg/ha/an)
Betterave	180	210	120
Colza	225	185	145
Froment d'hiver	170	0	150
Céréale de printemps	100	0	80
Escourgeon	170	0	160
Chicorée	30	0	0
Lin	60	0	50
Haricot	50	0	40
Pois	30	0	0
Prairie	350	200	150

▪ **Autres utilisations**

Des études récentes (7) ont montré la faisabilité de transformer les déchets animaux, tel que les fumiers de poulet et de dinde, en charbon actif pour les applications d'assainissement. La pyrolyse du fumier de poulet de chair à une température de 700 °C suivie par une activation à la vapeur, produit 18 à 28 % de charbon actif avec une surface de 253 à 548 m² g⁻¹. Ce type de charbon actif présente une grande affinité pour le Cu (une capacité d'adsorption jusqu'au 1.92 mmol g⁻¹ C⁻¹ (7). D'autres études ont montré que le charbon actif produit à base de fumier de dinde a un rendement et une surface similaire que celui produit à base de fumier de poulet de chair, et il a aussi un potentiel considérable pour éliminer les Cu des eaux. En plus de Cu une autre expérience (8) a montré la capacité du charbon actif à base du fumier de volaille à adsorber le Cd et le Zn.

Une autre utilisation des déchets d'animaux est la fabrication du biocharbon (« biochar »). La production du biocharbon nécessite moins d'énergie donc moins de coût que la production du charbon actif, puisque le biocharbon est obtenu à basse température et sans traitement d'activation (9, 10). Il a été prouvé que le biocharbon est efficace pour adsorber les polluants

organiques dans les eaux usées (11), son application sur le sol peut aussi améliorer la fertilité de ce dernier et augmenter la production agricole

Xinde et Willie (12) ont converti les fumiers de bovins en biocharbon par le chauffage à des basses températures (≤ 500 °C) en présence d'oxygène. Ils ont produit 4 types de biocharbon selon la température de chauffage (à 100, 200, 350 et à 500 °C). Les analyses physico-chimiques des ces quatre biocharbon ont montré que les biocharbons fabriqués aux températures 350 et 500 °C sont caractérisés par un pH élevé et une teneur élevée en calcium ce qui rend ces deux types des bons amendements pour neutraliser l'acidité du sol. Ainsi pour ces deux types, la solubilité du phosphore est réduite par la température ≥ 350 °C ce qui permet une libération lente du P qui permet de limiter le lessivage du P pouvant s'observer à l'épandage des fumiers bruts. Les deux autres types de biocharbon qui sont préparés à des températures plus basses (100 et 200°C) sont caractérisés par des fortes concentrations en P soluble et en Carbone organique ce qui confère à ces matériaux une grande capacité d'adsorption du Pb et de l'atrazine dans les solutions aqueuses. Par conséquent ces biocharbons sont des bons adsorbants pour l'assainissement de l'environnement.

Une étude réalisée par Fatma et al (13) a montré la faisabilité de la production du méthane à partir du fumier de poulet. L'expérience consiste à la fermentation à sec (37°C) du fumier de poulet dans des conditions mésophiles. Le méthane a été produit avec succès après une période d'acclimatation de 254 jours. Le volume de méthane produit était 4.4 L par Kg de fumier. Ils ont aussi montré que le fumier de poulet maintenu *in situ* dans des conditions anaérobies peut produire du méthane naturellement quand ce fumier est inoculé avec des consortiums méthanogènes jusqu'à l'acclimatation.

Tableau 5 : Biogaz estimés et le potentiel de l'énergie provenant du fumier généré en Grèce pour l'année 2010 (14)

Animaux	Fumier total (kt)	Matière sèche (kt)	Production du biogaz (10 ⁶ m ³)	Potentiel d'énergie (TJ)
Bovin	3521	501	63.4	1369
Porc	2456	281	145.8	3149
Brebis et chèvres	9710	3368	141.5	3056
Volaille	965	284	71.3	1540
Cheval	148	44	0.7	15
Lapin	94	49	0.9	19

3. L'impact environnemental

Depuis quelques années, l'augmentation de la pression environnementale a amené le milieu agricole à mieux prendre en compte la valeur économique des effluents d'élevage. L'impact des effluents d'élevage sur l'environnement peut se produire à deux niveaux, pendant le stockage de ces matériaux, et pendant leur application sur les sols agricoles. En absence de certaines précautions lors du stockage et de l'épandage, les effluents d'élevage représentent des risques pour l'environnement.

Les effluents d'élevage contiennent des nitrates qui sont considérés comme une source principale d'azote pour les plantes, cependant les caractéristiques chimiques des nitrates les rendent susceptibles au lessivage à travers le sol et dans la nappe phréatique par l'infiltration des eaux. Une teneur en nitrates supérieure à 10 mg.L⁻¹ dans l'eau potable peut poser un risque sur la santé des enfants et des petits animaux (15). Le danger se produit en consommant une eau contenant une grande quantité de nitrates, quant les bactéries dans le système digestif transforme ces nitrates en nitrites. Le nitrite oxyde le fer dans l'hémoglobine pour former la méthémoglobine, cette substance n'a pas la capacité suffisante pour transporter l'oxygène aux cellules du corps qui conduit les nourrissons à développer une coloration bleue et des problèmes respiratoires appelés méthémoglobinémie.

Une étude a été menée (16) pour comparer l'effet de quatre applications d'amendements, pour la fertilisation de deux systèmes de culture, sur la productivité agricole et sur la quantité du nitrate lessivé. Le premier système était la culture de maïs entre 1994 et 1996 suivie par de la luzerne

entre 1997 et 1999, l'autre système était d'abord la culture de luzerne entre 1994 et 1996 suivie par la culture du maïs entre 1997 et 1999. Les quatre traitements azotés étudiés étaient : traitement 1 aucune fertilisation azotée n'est appliquée, traitement 2 fumier brut, traitement 3 compost de fumier et traitement 4 engrais minéral. Le tableau 4 résume les résultats obtenus par cette étude en termes de drainage et des quantités de nitrate lessivés pendant les six années d'étude. Bien que l'épandage de fumier puisse être bénéfique pour l'augmentation de la matière organique du sol, une attention particulière doit être portée sur l'impact environnemental par le lessivage de NO₃-N. En outre, cette étude montre aussi que les valeurs de concentration de surveillance seule ne fournissent pas nécessairement une information adéquate pour quantifier les pertes de nitrates par lessivage sans avoir des informations sur les quantités de drainage.

Tableau 6 : Drainage cumulé et nitrates lessivés pour chaque traitement en sommant les deux systèmes de culture : luzerne maïs et maïs luzerne (16)

Traitement	Drainage (mm)	Nitrates lessivés (Kg NO ₃ -N ha ⁻¹)	Kg NO ₃ -N mm ⁻¹
Traitement 1 (témoin)	2533	311	0.12
Traitement 2 (fumier)	3184	681	0.21
Traitement 3 (compost)	2342	390	0.17
Traitement 4 (engrais minéral)	2009	348	0.17

Après avoir expliqué la composition de différents types d'effluents d'élevage, leur utilisation, et leur impact sur l'environnement, et avant d'aborder les différents travaux effectués pour la prédiction de la constitution de la composition de ces effluents, on va d'abord expliquer dans la prochaine partie le principe de la spectroscopie infrarouge ainsi que les méthodes statistiques utilisées lors de la calibration.

B. Principe de la spectroscopie proche infrarouge

L'analyse spectroscopique est une méthode physique de caractérisation, elle est définie comme étant l'étude de l'interaction des ondes électromagnétiques et de la matière sur le domaine des longueurs d'ondes ultraviolet, visible et infrarouge.

Le spectre électromagnétique est divisé en diverses régions en fonction de la longueur d'onde des radiations (figure 3). Pour le domaine de l'infrarouge, les transitions d'énergie observées sont de type vibrationnel. Ce domaine est sous divisé en trois catégories selon la fréquence : le proche infrarouge (PIR) est compris entre 750 nm et 2500 nm, entre 2500 et 25000 nm se trouve le domaine de l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain à des longueurs d'onde supérieures à 25000 nm.

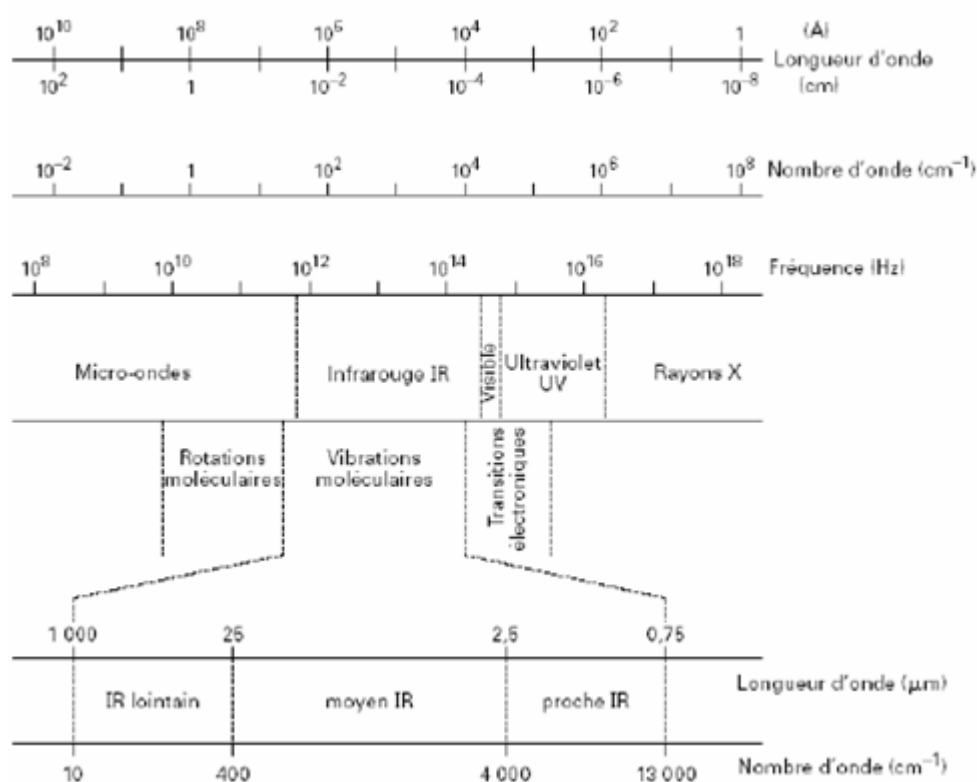


Figure 3 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique(17)

Le principe de la spectroscopie PIR repose sur l'absorption du rayonnement PIR par la matière organique et l'eau. La méthode s'intéresse au nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant : O-H, N-H, C-H, etc. Les liaisons chimiques se comportent comme des oscillateurs qui vibrent en permanence à des fréquences différentes en fonction de leur nature.

Une liaison chimique particulière peut absorber une radiation PIR dont la fréquence est égale à sa fréquence de vibration et ainsi passer d'un état fondamental à un état excité. De même, l'énergie des radiations dont les fréquences sont des multiples de la fréquence fondamentale peut être absorbée. On parle alors d'harmoniques. Dans la zone du PIR, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons (figure 4).

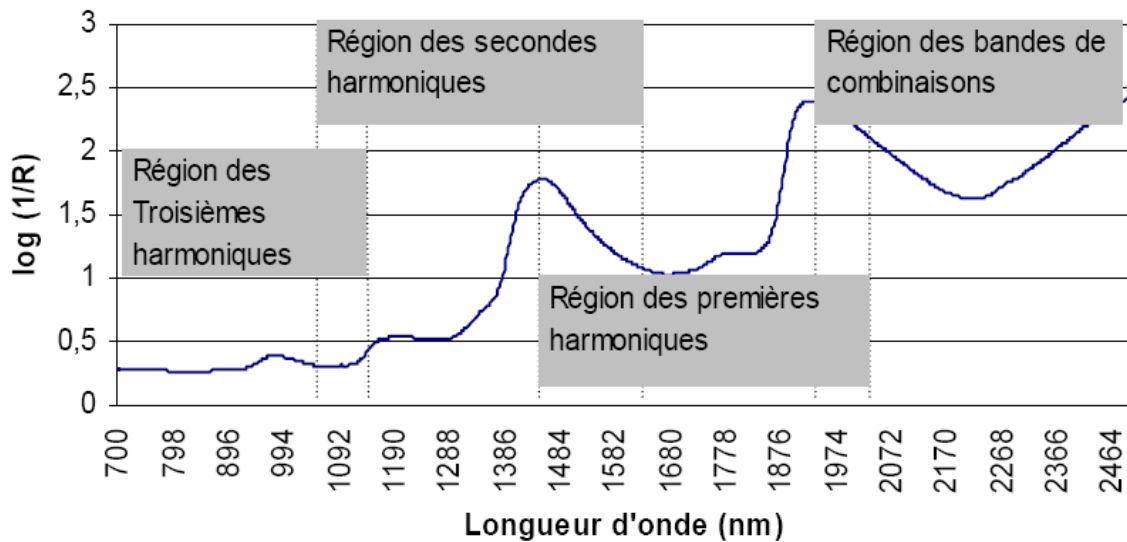


Figure 4 : Domaines spectraux des bandes de combinaisons et d'harmoniques.

Lorsqu'une radiation monochromatique éclaire un échantillon, elle peut être absorbée, transmise ou réfléchie (figure 5). La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire :

Equation 1
$$I_0 = I_A + I_R + I_T$$

Avec I_0 l'intensité absorbée, I_T l'intensité transmise et I_R l'intensité réfléchie.

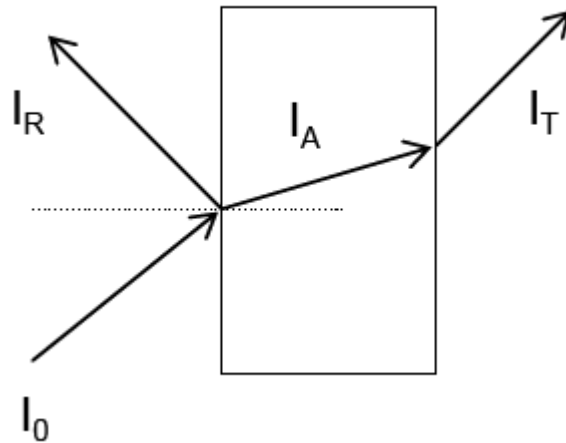


Figure 5 : Interaction de la radiation avec la matière.

L'intérêt des méthodes spectroscopiques est de pouvoir déterminer l'intensité de lumière absorbée par la matière. Pour cela, l'expérimentation est réalisée pour que I_T (ou I_R) soit nulle ainsi I_A peut être déduite de la mesure de I_T (ou de I_R), en utilisant la loi de Beer Lambert.

Equation 2
$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Avec constante d'absorption, c la concentration et l la longueur du trajet optique.

C. La chimométrie en spectroscopie infrarouge

1. Prétraitements mathématiques des spectres

Les spectres PIR sont affectés par la taille des particules de l'échantillon et par des variations du chemin optique. Pour éliminer ou diminuer ces interférences, il est indispensable d'appliquer des prétraitements mathématiques sur ces spectres. Les traitements les plus couramment utilisés sont :

- Normalisation «Standard Normal Variate»

Le principe de la méthode SNV est que chaque spectre est centré réduit. Cette méthode s'applique à chaque spectre pris séparément sans référence à l'ensemble des échantillons.

$$X_{SNV,i} = \frac{(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{P - 1}}}$$

Equation 3

Avec x_i l'absorbance à la longueur d'onde i , p le nombre de longueurs d'onde, \bar{x} est l'absorbance moyenne.

- **Normalisation «Multiplicative Scatter Correction»**

La correction de diffusion MSC améliore la linéarité entre l'absorbance et la concentration. Cette méthode repose sur la mise en place d'un modèle linéaire entre chaque spectre et le spectre moyen selon l'équation 4.

Equation 4 $x_i = a + b\bar{x}_i + e_i$ avec a et b les coefficients du modèle et e_i l'erreur à la longueur d'onde i . La valeur corrigée est ensuite calculée comme suit :

Equation 5 $X_{MSC,i} = \frac{x_i - a}{b}$

- **De-trending**

La méthode De-trending est une méthode simple de calcul qui corrige la courbure de second degré de la ligne de base. Un polynôme du second degré est ajusté au spectre. Ensuite, le polynôme calculé est soustrait du spectre. Cette méthode est généralement utilisée après une SNV.

Equation 6 $x_{i,de-detrending} = x_i - d_i$ avec d_i la valeur du polynôme à la longueur d'onde i .

- **Dérivée**

Le calcul de la dérivée des spectres permet de réduire la dérive de la ligne de base, de séparer plus clairement les bandes d'absorption et d'exalter l'information spectrale. Deux méthodes de calcul sont possibles :

- La dérivée par intervalle, elle repose sur le calcul de la dérivée sur un intervalle fixé par l'utilisateur. C'est la méthode utilisée dans notre étude.
- La dérivée basée sur la technique de convolution de Savitsky et Golay. Pour un point i le calcul est réparti sur deux étapes, tout d'abord un polynôme de degré k est ajusté sur au moins $k+1$ points du spectre autour du point i . Ensuite, la dérivée du polynôme est calculée en ce point.

- **Le lissage**

Les spectres généralement contiennent du bruit qui est une erreur aléatoire. Le lissage permet de diminuer cette erreur non systématique.

4. Exploration des données

Avant de commencer l'établissement des modèles de prédiction, il est indispensable d'observer comment les données spectrales sont dispersées, et de vérifier la présence des individus aberrants. Pour les données spectrales qui présentent des dimensions très grandes, l'analyse en composantes principale est capable d'explorer ces données.

- **Analyse en composante principale (ACP)**

L'analyse en composante principale (ACP) permet de déterminer les caractéristiques principales des spectres, et de réduire les dimensions de la matrice d'origine. L'ACP projette le nuage de points dans un espace de faibles dimensions. Elle calcule de nouvelles variables, appelées composantes principales qui sont des combinaisons linéaires des absorbances de départ. Le choix du nombre de composantes est un compromis entre deux objectifs contradictoires, prendre un espace de faibles dimensions, et conserver une variance expliquée maximale. Les trois étapes de l'ACP sont :

- Le centrage de la matrice du départ

Equation 7 $x_{centrée\ i,j} = x_{i,j} - \bar{x}_j$

Il faut que toutes les variables aient le même poids, dans le cas de variables différentes la matrice de données est centrée réduite.

- Le calcul des composantes principales, la première composante est calculée comme suit :

Equation 7 $X_c = \hat{X} + E = t_1 \times p_1^T + E$ avec X_c la matrice centrée, E représentant la matrice des résidus, t_1 correspond à la variable (latente) expliquant l'ensemble des variables constituant X, p_1 représente le vecteur des poids de la composante t_1 dans chaque variable de X.

La première composante principale est telle que son vecteur unitaire p_1 vérifie :

- ✓ $p_1^T \times X_c^T \times X_c \times p_1$ est maximum
- ✓ p_1 est un vecteur unitaire : $p_1^T \times p_1 = \mathbf{1}$

De même, la seconde composante est telle que son vecteur unitaire p_2 vérifie les trois conditions suivantes :

- ✓ $p_2^T \times X_c^T \times X_c \times p_2$ est maximum
- ✓ p_2 est un vecteur unitaire $p_2^T \times p_2 = \mathbf{1}$
- ✓ p_2 est orthogonal à p_1 : $p_2^T \times p_1 = \mathbf{0}$

De la même façon les composantes suivantes sont calculées.

La variabilité expliquée par la première composante Q_{reg1} est calculée par la relation suivante :

Equation 8
$$Q_{reg1} = \sum_{i=1}^n t_{i,1}^2 = t_1^T \times t_1$$
 avec n nombre de points individus

- Calcul des coordonnées. Dans l'espace des variables, le calcul des coordonnées factorielles des individus (Scores) projetés sur le vecteur p_1 est obtenu selon l'équation suivante :

Equation 9
$$t_1 = X \times p_1$$

5. Régression des moindres carrés partiels (PLS1)

Les premières utilisations de l'algorithme PLS dans l'analyse quantitative remonte aux années 1980. Le calcul des composantes PLS est tel que la covariance entre les spectres et les

concentrations soit maximale. La régression PLS1 extrait une à une les composantes (PLS) en commençant par la première telle que :

$$\text{Equation 10} \quad X = t_1 \times p_1^T + E \quad \text{et} \quad y = t_1 \times q_1^T + f$$

p_1 correspond donc au vecteur des poids (« X-loadings » ou coefficients) de t_1 dans les variables X. q_1 correspond au poids (« Y-loadings ») de t_1 dans la réponse y. t_1 est la variable explicative de X et de y. On recherche donc la composante t_1 telle que la corrélation y vs t_1 soit maximale, c'est-à-dire que y soit expliquée au mieux par t_1 . D'autre part la composante t_1 doit aussi expliquer au mieux X, de sorte que $s_{t_1}^2$ soit maximale, comme pour un modèle ACP. La relation

entre $r(t_1, y)$ et $cov(t_1, y)$ est la suivante : Equation 11

$$r(t_1, y) = \frac{cov(t_1, y)}{[(s)_{t_1} \times s_y]}$$

Les 2 critères précédents amènent donc à maximiser la covariance $cov(t_1, y)$.

L'analyse quantitative par spectroscopie PIR se déroule en trois étapes :

- La calibration, c'est construire les modèles de prédictions qui relient les absorbances aux concentrations recherchées.
- La validation, pour vérifier que le modèle est fiable, il faut le tester avec des échantillons qui n'ont pas servi pour la calibration.
- L'utilisation en routine des modèles établis, sans être passé par les analyses du laboratoire.

Pour évaluer la qualité des modèles de calibration, plusieurs critères statistiques sont utilisés. Les performances d'étalonnage sont vérifiées par l'erreur standard de calibration (SEC : Standard Error of Calibration), et le coefficient de détermination R^2 . Le SEC mesure les écarts entre la valeur prédite par le modèle et la valeur de référence.

Un SEC faible est une condition nécessaire mais pas suffisante pour valider le modèle. Pour cela il faut réaliser une validation avec des échantillons extérieurs. Les différents critères statistiques calculés dans cette étape sont : le coefficient de détermination, l'erreur standard de prédiction SEP (Standard Error of prediction), le biais et le SEP corrigé du biais SEP(C). Le biais correspond à la moyenne des écarts entre la méthode de référence et la SPIR, il s'agit de l'erreur systématique

entre les deux méthodes. Le SEP(C) est l'écart-type des écarts entre la mesure de référence et la mesure SPIR. Un autre indicateur est le rapport écart-type des concentrations sur le SEP est noté RPD.

Equation 12
$$SEC = \sqrt{\sum_{j=1}^m \frac{([y_j - y'_j])^2}{m} - q - 1}$$

Equation 13
$$R = \frac{cov(y', y)}{\sigma_{y'}} \times \sigma_y$$

Equation 14
$$SEP = \sqrt{\sum_{j=1}^n \frac{([y_j - y'_j])^2}{n}}$$

Equation 15
$$bais = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - y'_j)}{n}$$

Equation 16
$$SEP(C) = \sqrt{\sum_{j=1}^n \frac{([y_j - y'_j - biais])^2}{n - 1}}$$

Equation 17
$$RPD = \frac{\sigma_{référence}}{SEP}$$

Avec y_j la concentration de référence pour l'échantillon j, y'_j la concentration prédite pour l'échantillon j, m nombre d'échantillons de calibration, n nombre d'échantillons de validation, q nombre de composantes de la régression.

Le seul point critique dans la méthode PLS est le choix du nombre de composantes, le plus souvent ce nombre est déterminé en utilisant une validation croisée. Le principe de la validation croisée est que tous les échantillons vont servir à la fois pour la calibration et pour la validation. On distingue la validation croisée leave-one-out, dans ce cas les échantillons sont retirés l'un après l'autre et à chaque fois le modèle est construit avec n-1 échantillons. Ou la validation croisée partielle les échantillons ici sont retirés par groupe.

On calcule la somme des écarts au carré (PRESS : Predictive Residual Error Sum of Squares) pour des modèles construits avec un nombre de termes variables de 1 à un nombre maximal choisi par l'utilisateur (figure 6).

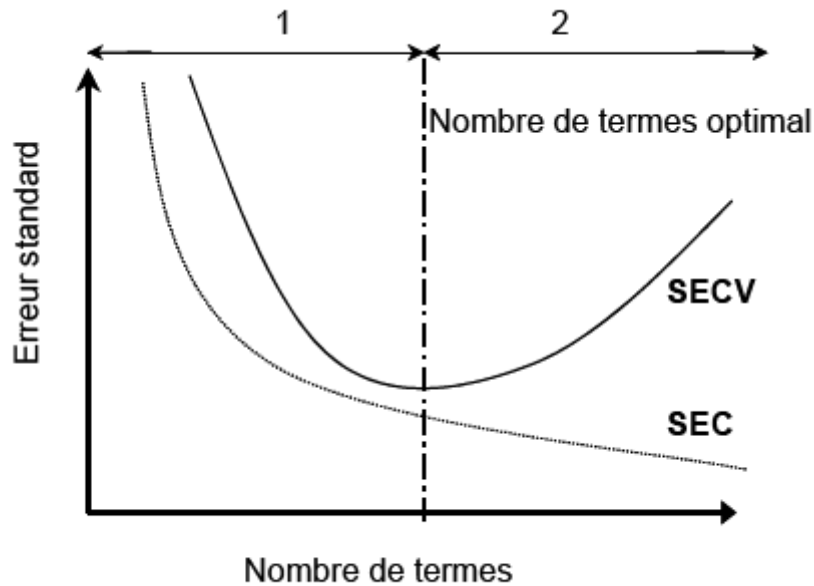


Figure 6 : Influence du nombre de terme de la régression sur les erreurs standard de validation croisée (SECV) et d'étalonnage (SEC)(18)

Equation 18
$$PRESS = \sum_{j=1}^n (y_j - y'_j)^2$$

Le nombre de composantes donnant le plus petit PRESS est identifié. On le note K_{min} , ensuite, tous les modèles construits avec un nombre de composantes inférieur à K_{min} sont comparés avec le modèle construit avec K_{min} composantes. Le modèle utilisant le plus petit nombre de termes donnant un PRESS non significativement différent de celui obtenu avec K_{min} composantes est choisi.

6. Principe de la standardisation

Lorsque l'on acquiert des spectres d'échantillons sur un instrument A (Esclave), on peut leur appliquer une transformation mathématique visant à les faire coïncider aux spectres que l'on aurait obtenus avec les mêmes échantillons sur un autre instrument M (Maître). La standardisation peut servir dans différents cas, les 2 principaux étant :

- Pour utiliser des équations qui ont été développées sur d'autres instruments (du même type ou pas).
- Pour gérer un changement matériel (nouveau détecteur, nouvelle céramique, nouveau type de coupelle, etc.), sans avoir besoin de refaire une base de calibration.

Les principales méthodes pour effectuer cette correction spectrale sont les suivantes :

- **La standardisation directe (Direct Standardisation)**

Pour cette méthode l'hypothèse de départ est qu'une longueur d'onde de l'instrument maître est corrélée à l'ensemble des longueurs d'onde de l'instrument esclave. La standardisation DS repose sur le calcul d'une matrice M tel que : Equation 19 $X_{maître} = X_{esclave} \times M$

Le calcul de la matrice se fait par une régression PLS entre la longueur d'onde i de la matrice $X_{maître}$ et toutes les longueurs d'onde de la matrice $X_{esclave}$.

Ensuite la matrice M est utilisée pour transformer les spectres de l'instrument esclave :

Equation 20 $X_{esclave,standardisé} = X_{esclave} \times M$

- **La standardisation pas à pas (PDS «Piecewise Direct Standardization»)**

Le principe de cette méthode est le même que pour la DS, la différence réside dans le calcul de la matrice M.

La première étape de la PDS est la sélection d'un nombre petit d'échantillons qui ont une grande moyenne par rapport à l'ensemble d'échantillons analysés par l'instrument maître. Les échantillons sélectionnés sont mesurés par l'instrument esclave. Les différences entre les réponses spectrales obtenues par les deux instruments vont servir à calculer les paramètres de transfert. La seconde étape est le calcul des paramètres de transfert, pour chaque longueur d'onde i , les absorbances obtenues par l'instrument maître sont régressées sur les absorbances correspondantes contenues dans une fenêtre spectrale de longueurs d'onde voisines obtenues sur l'instrument esclave (Bouveresse & Massart, 1995).

Equation 21 $X_{\text{maître},i} = W_i \times b_i$ avec W_i matrice d'absorbance de l'instrument esclave pour les longueurs d'onde comprises entre $i-k$ et $i+k$, $X_{\text{maître},i}$ vecteur d'absorbance à la longueur d'onde i et b_i vecteur des coefficients. La fenêtre se déplace sur l'ensemble du spectre, la valeur de k est choisie par l'utilisateur. L'ensemble des vecteurs calculés sur toutes les longueurs d'onde est la matrice M . Pour calculer les spectres de l'esclave standardisé, il suffit d'appliquer l'équation 13.

- **La méthode de Shenk et Westerhaus (SW)**

Cette méthode procède en deux étapes. Premièrement les longueurs d'ondes sont ajustées entre les deux instruments (maître et esclave). Comme la méthode PD, on considère qu'une longueur d'onde de l'instrument maître est corrélée aux longueurs d'onde de l'instrument esclave sur une fenêtre spectrale. Les coefficients de corrélation entre la longueur d'onde i de l'instrument maître et les longueurs d'ondes i' de l'instrument esclave sont calculés sur une fenêtre spectrale. Pour estimer la valeur maximale de cette corrélation, une régression quadratique est réalisée (équation 14). La correction spectrale se termine par la modélisation de i' à l'aide d'une parabole (équation 15) sur l'ensemble du domaine spectral. Ainsi, à chaque longueur d'onde de l'instrument maître correspond une longueur d'onde de l'instrument esclave.

Equation 22 $Corr\acute{e}lation = t \times i^2 + u \times i + v$

Equation 23 $i' = t \times i^2 + u \times i + v$ avec i la longueur d'onde de l'instrument maître, i' celle de l'instrument esclave et t, u, v des constantes.

Deuxièmement une correction des absorbances longueur d'onde par longueur d'onde est calculée. Une régression linéaire simple entre l'absorbance $X_{i,\text{maître}}$ et $X_{i,\text{esclave}}$ est effectuée pour l'ensemble des longueurs d'onde du spectre.

Equation 24 $X_{i,\text{maître}} = a_i \times X_{i,\text{esclave}} + b_i$

D. Modélisation de la composition des effluents d'élevage par la SPIR

La SPIR est développée comme une méthode alternative d'analyse pour déterminer rapidement la composition d'une grande variété de matériaux allant de fourrages, céréales, produits alimentaires, à la teneur en octane de l'essence(19). En se basant sur la relation entre les propriétés spectrales et la composition chimique, la SPIR peut rapidement et précisément déterminer la composition des échantillons (19), tout en réduisant considérablement les déchets associés à des systèmes d'analyse classique telle que la méthode Kjeldahl pour l'azote. Dans cette partie, nous allons présenter quelques travaux réalisés pour étudier la faisabilité de prédire la teneur en éléments majeurs des effluents d'élevage par la SPIR.

1. Fumier de volaille

Beaucoup d'études sont réalisées (1–3, 20, 21) pour étudier la capacité de la SPIR pour prédire les constituants majeurs des fumiers de volaille. Le tableau 7 résume les résultats statistiques des modèles de prédiction établis par les spectres infrarouge des fumiers de volaille à l'état frais ou sec.

Les différentes études montrent que la SPIR est une méthode encourageante pour la prédiction de la matière sèche, la matière organique, les formes d'azote. Mais il est moins fiable pour la prédiction des minéraux vu que ces derniers n'absorbent pas dans le domaine du proche infrarouge.

2. Fumier de bovin

Une étude faite par Reeves et Van (19), pour le but d'étudier la faisabilité de la spectroscopie proche infrarouge pour déterminer les constituants des fumiers de bovins, a abouti les résultats illustrés dans le tableau 8.

Cette étude a montré que les modèles de calibrations par la SPIR sont fiables pour la détermination de l'azote ammoniacal, l'azote total et le carbone total. Par contre cette méthode est incapable de déterminer avec précision la teneur en (22) P, K dans les fumiers de bovin.

Tableau 7 : Résultats bibliographiques pour la prédiction de la composition des fumiers de volaille.

Etat du fumier	Paramètre	N	Calibration		Validation croisée		Validation indépendante		Source	
			SEC	R ²	SECV	R ² cv	SEP	R ² P	Auteur	Année
frais	MS	207	4,39	0,85					Reeves	2001b
frais	MS	69		0,97					Tatistro et	2003
frais	MS	69	2	0,97	2,73				Bouvarel et	2006
frais	MS	68	2,01	0,88	2,1	0,87			Xing et al.	2008
frais	MS	99		0,91				0,82	Reeves	2007
frais	MO	91	6,32	0,88	6,98	0,86	6,17	0,89	Xing et al.	2008
frais	MO	99		0,94				0,84	Reeves	2007
frais	N-org	207	0,33	0,89					Reeves	2001b
frais	N-org	99		94				0,87	Reeves	2007
frais	N-NH4	136	0,52	0,87					Reeves et al	2002
frais	N-NH4	91	0,71	0,93	0,72	0,92	0,75	0,9	Chen et al	2009
frais	N-NH4	99		0,87				0,72	Reeves	2007
séché	P	124	0,53	0,69	0,64				Reeves	2001a
frais	P	207	0,5	0,59					Reeves	2001
frais	P	91	0,6	0,81	0,6	0,78	0,56	0,8	Xing et al.	2008
séché	K	124	0,32	0,66	0,41				Reeves	2001a
frais	K	91	0,85	0,7	1,1	0,69	0,85	0,58	Xing et al.	2008
frais	Ca	207	0,83	0,8					Reeves	2001b
séché	Mg	124	0,13	0,72					Reeves	2001a
frais	Mg	91	0,6	0,74	0,54	0,69	0,67	0,6	Xing et al.	2008

Tableau 8 : Résultats de calibrations de 99 échantillons de fumier de bovin (19).

	N	Cross validation		Calibration	
		R ²	RMSD ²	r ²	RMSD
N-NH4	99	0,936	0,018	0,967	0,0132
Humidité	99	0,908	1,33	0,945	1,02
Carbone totale	99	0,913	0,528	0,95	0,4
Azote total	99	0,915	0,042	0,956	0,03

RMSD: Root mean squared deviation

3. Lisier de porc

Pareil pour les fumiers de volaille et de bovin, la SPIR est incapable de déterminer la composition en minéraux dans les lisiers de porc frais.

Tableau 9 : Résultats de calibration sur les lisiers de porc (22).

Constituant	R²	RMSEC	r²cv	RMSECV
Matière organique	0,859	11,3	0,754	15,2
azote total	0,673	1,16	0,529	1,39
azote ammoniacal	0,79	0,41	0,667	0,52
P	0,631	0,556	0,492	0,656
K	0,884	0,507	0,819	0,649
Mg	0,646	0,282	0,504	0,339

II. Matériels et méthodes

A. Collecte des échantillons

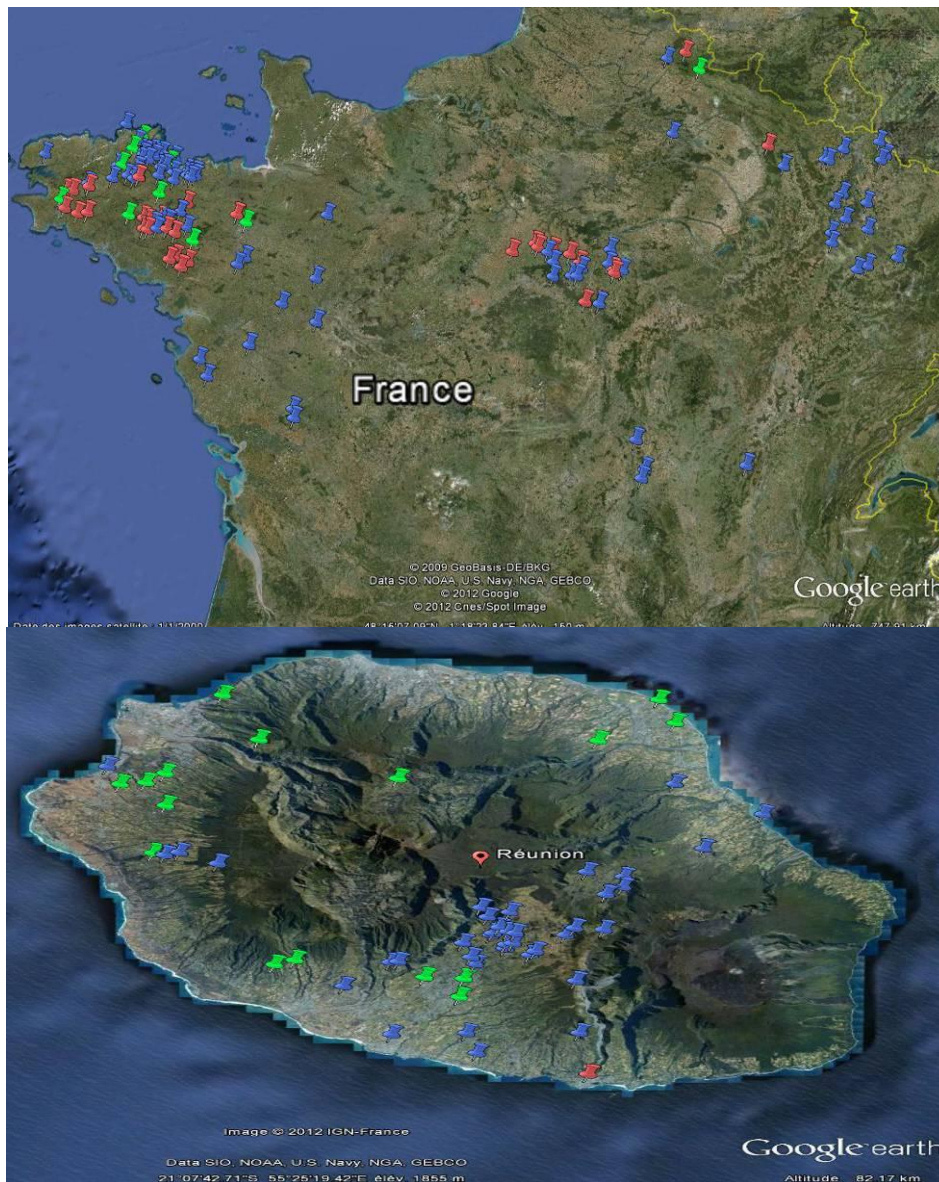


Figure 7 : Localisation des échantillons, en bleu fumier de bovin, en vert fumier de volaille et en rouge le lisier de porc

En France métropolitaine, les échantillons de différents types de fumier sont collectés en 2011 par les instituts d'élevage, les chambres d'agriculture ou par les agriculteurs eux même. Le nombre total des échantillons collectés est 393, répartis comme suit : 74 échantillons de FV, 183 échantillons de FB et 136 échantillons de LP. À l'île de la Réunion les échantillons de différents types de fumier sont collectés entre 2009 et 2011, par les techniciens du Cirad de Saint-Denis. Le

nombre total des échantillons collectés est 512, répartis comme suit : 390 échantillons de FV, 83 échantillons de FB et 39 échantillons de LP. Le tableau 10 récapitule le nombre d'échantillons totaux collectés par les principaux partenaires du projet impliqués dans le volet SPIR. La figure 7 montre la répartition géographique des différents échantillons collectés en France métropolitaine et à l'île de la Réunion.

Tableau 10 Nombre total de chaque type de fumier.

	LDAR	ARVALIS	CIRAD	Total
LP	82	54	39	175
FV	51	23	349	423
FB	109	74	83	266
Total	242	151	471	864

Au moment de la récolte, les personnes concernées avaient à leur disposition une fiche de renseignement qu'elles devaient remplir (annexe 2). Cette fiche contient toute les informations liées à l'échantillon récolté, telles que les coordonnées de l'exploitant, le type d'effluent échantillonné, le type d'alimentation et le type de litière. La collecte des échantillons de fumier était réalisée dans les bâtiments d'élevage, au stockage ou à l'épandage. Pour avoir des échantillons représentatifs, quatre protocoles de prélèvement sont mis en place en fonction des types d'effluents, et des lieux de prélèvement (tableau 11). Les différents protocoles sont expliqués en détail dans les annexes (5 et 6).

Tableau 11 : les protocoles de prélèvement selon le type de fumier, et de lieu de la récolte

		Lieu de prélèvement		
		Dans le bâtiment	Au stockage	À l'épandage
Type d'effluent	Fumier	Protocole I	Protocole II	Protocole IV
	Lisier	-	Protocole III	

Pour chaque prélèvement un échantillon représentatif est constitué. La quantité pour chaque échantillon doit être 3 kg pour les fumiers et 2 litres minimum pour les lisiers. Les échantillons sont mis dans des sacs ou des seaux (pour les effluents liquides), une étiquette contenant les informations essentielles est complétée puis collée sur l'échantillon afin de bien identifier chaque échantillon. Pour les échantillons de métropole, ils sont transportés vers le laboratoire LDAR via un transporteur (TNT) qui permet de garder les échantillons à l'état congelé.

B. Préparation des échantillons

Une fois les échantillons arrivés aux laboratoires (LDAR pour les échantillons de métropole et Cirad pour les échantillons de la Réunion), ils sont placés dans des congélateurs afin d'éviter toute perte d'eau et d'azote. Avant de passer à l'analyse par la SPIR une préparation bien définie est mise en place afin d'avoir des échantillons homogènes et représentatifs (voir annexes 6 et 7)

1. Fumier de volaille et de bovins

- Décongélation lente de l'échantillon en chambre froide pendant 3 ou 4 jours.
- Homogénéisation globale manuelle de l'échantillon.
- Prise d'aliquote par quartage manuel.
- Broyage d'une partie des aliquotes (300g environ) par robot coupe pour les échantillons secs ou peu humides ou pré-broyage avec ciseaux et broyage par petites quantités dans un blender pour les échantillons pâteux et très humides. Homogénéisation manuelle puis séparation en deux sous-échantillons N1 et N'1.
- Mise en plateau d'autres aliquotes (400 à 500g pour échantillons secs ou peu humides 800g ou plus pour échantillons humides et pâteux) pour pré séchage à température <40°C. Broyage au fléau à 1mm, homogénéisation manuelle puis séparation en deux sous-échantillons N2 et N'2.
- Prise d'aliquotes (500g) en sac de prélèvement pour archivage en congélateur N3.

Remarque : au Cirad de la Réunion les échantillons de fumier sont homogénéiser en congelé.

2. Les lisiers de porc

- Décongélation lente de l'échantillon en chambre froide.
- Homogénéisation de l'échantillon par agitation manuelle à l'aide d'une tige en verre
- Séparation en 3 sous-échantillons dans des flacons carrés de 1 L étanches N1, N' 1 et N3.

Remarque : au Cirad de la Réunion pour les lisiers de porc, les aliquotes ont été constituées directement sur le terrain après homogénéisation dans un contenant de 5L.

E. Acquisition des spectres

Le but de cette étude est d'étudier la faisabilité d'établir un modèle de prédiction des constituants majeurs des trois types d'effluents étudiés (fumiers de volaille, de bovins et lisiers de porc) par le biais de la spectroscopie infrarouge, si possible en regroupant les échantillons de la Réunion avec ceux de la métropole. Les acquisitions spectrales sont effectuées par trois spectromètres (tableau 12).

1. Calcul de RMS

La RMS (équation 25) comme étant la distance entre deux spectres de la même matrice, a pour objectif d'évaluer la différence entre des spectres, d'un même échantillon analysé plusieurs fois (répétitions), ou comme dans notre cas entre les spectres du même échantillon analysé par deux appareils différents.

Equation 25 :
$$RMS_i = \sqrt{\sum_i^p (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2 / P}$$

La valeur de RMS doit être normalement faible entre les spectres du même échantillon soit répétés soit analysés par différents instruments.

Sur les spectres de métropoles chaque échantillon est analysé six fois, un calcul de RMS (Root Mean Squar) entre les six répétitions est réalisé, si l'échantillon a une valeur de RMS supérieur à 3000 le spectre est supprimé et les autres restants sont moyennés.

Tableau 12 : caractéristiques des trois spectromètres utilisés

Constructeur instrument	Foss XDS	Büchi	Foss XDS
Laboratoire	Cirad Réunion unité Recyclage et risque	Ldar Laon	Arvalis
Gamme spectrale	400-2500 nm	1100-2500 nm	400-2500 nm
Résolution	0,5 nm	2 nm	0,5 nm

F. Les analyses de référence

Dans cette étude les analyses de référence des différents effluents sont effectuées dans trois laboratoires. Pour les échantillons de la Réunion, les analyses sont effectuées au Cirad de la Réunion. Pour les échantillons de la métropole, une partie des échantillons est analysée au LDAR et l'autre partie est analysée au SAS.

Dans cette partie, on va citer les différents modes opératoires pour le dosage de chacun des paramètres étudiés.

1. Matière sèche

Le taux de matière sèche est déterminé à partir d'une dessiccation en étuve ventilée. La perte de masse correspond principalement à une perte d'eau mais elle peut inclure d'autres substances volatiles (formes azotées, alcools, acides gras...) ou au contraire ne pas inclure en totalité l'eau contenue dans l'échantillon. Il est donc important de garder en tête la notion de « matière sèche étuve » lors de l'interprétation des résultats. Il a été choisi de travailler sur des matières sèches à 40°C et à 105°C. Deux aliquotes de 150g d'un même échantillon sont placées dans une étuve à 40°C pendant 4 jours (ou temps nécessaire pour avoir une masse constante). A partir de pesées sur une balance de précision au 1/100g, par un simple calcul de rapport de masses, la MS40 est obtenue. Après broyage et passage en SPIR, 2 aliquotes de 2,5g de certains échantillons séchés à 40°C sont déposées dans une étuve à 105°C pendant 24h. Si la pesée n'est pas effectuée dans les

10 minutes après la sortie de l'étuve, les aliquotes doivent être placés dans un dessiccateur pour éviter la réhumectation.

2. Matière organique

La matière organique est un indicateur essentiel de la qualité agronomique d'un effluent d'élevage. Elle va agir sur les propriétés du sol. Selon la norme NF V18.101 (AFNOR 1977), on obtient cette teneur par calcination du résidu de la matière sèche. A la sortie, il ne reste que des cendres brutes : la matière minérale. Les deux aliquotes de 2,5g des échantillons séchés à 105°C sont placés dans un four. La température augmente progressivement jusqu'à 550°C. Après avoir laissé refroidir les capsules dans un dessiccateur, les cendres sont pesées grâce à une balance de précision au 1/10 mg.

3. Azote ammoniacal

Le dosage de l'azote ammoniacal des matières organiques est réalisé par distillation selon la norme NF T90-015 (AFNOR 1975). Cette détermination n'est pertinente que sur des échantillons frais car l'ammoniac est volatile. L'azote dosé correspond au NH_3/NH_4 contenu dans l'échantillon ainsi qu'à toute autre forme azotée susceptible d'être déplacée en ammoniac par une base forte à chaud (certaines amines primaires).

L'azote ammoniacal contenu dans l'échantillon frais est déplacé vers la forme gazeuse NH_3 par un excès d'hydroxyde de sodium et un chauffage à la vapeur d'eau. L'ammoniac est entraîné par la vapeur et piégé par barbotage dans une solution d'acide borique. Le distillat obtenu est ensuite titré avec de l'acide sulfurique.

4. Azote et carbone organiques

La détermination de l'azote organique et du carbone organique s'effectue par la méthode Dumas selon les normes NF ISO 13878 (ISO 1998) et 10694 (ISO 1995). Les échantillons doivent être séchés et broyés de façon suffisamment fine pour que les prises d'essai de 2g soient représentatives. L'échantillon contenu dans un récipient est introduit automatiquement dans un réacteur constitué par un tube vertical en quartz maintenu à la température de 800°C et dans lequel passe un courant d'hélium. A l'introduction de l'échantillon, le courant d'hélium est automatiquement enrichi par une quantité déterminée d'oxygène pur provoquant ainsi la

combustion éclair de la capsule. Les gaz de combustion entraînés par le courant d'hélium passent sur un catalyseur d'oxydation qui les transforme en CO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , N_xO_y ... Ils sont ensuite filtrés, séchés et récupérés dans un ballast de volume constant. Le CO_2 correspondant au carbone est mesuré par absorption dans l'infrarouge. Les différents oxydes N_xO_y sont réduits en N_2 . L'azote organique est alors mesuré par différence de conductibilité thermique dans un flux d'hélium (catharomètre).

5. Phosphore (P), potassium (K), magnésium (Mg) et calcium (Ca)

Au Cirad de la Réunion, les teneurs en P, K, Ca, Mg, dans les effluents d'élevage sont déterminées par colorimétrie en flux continu (pour P) et par spectrométrie d'absorption atomique (pour K, Ca, Mg). Pour cela, il est nécessaire de transformer les matières organiques en matières minérales. Après séchage et broyage, les échantillons sont calcinés à 550°C ce qui permet de détruire la matière organique et d'oxyder les composés minéraux non volatiles. Les cendres obtenues (matières minérales) sont mises en solution dans de l'acide chlorhydrique. Aux laboratoires de la métropole (LDAR & SAS), l'analyse de P, K, Mg et Ca est effectuée par ICP.

III. Résultats et discussions

A. Standardisation

Lorsque l'on acquiert des spectres d'échantillons sur un instrument (Esclave), on peut leur appliquer une transformation mathématique visant à les faire coïncider aux spectres que l'on aurait obtenus avec les mêmes échantillons sur un autre instrument (Maître). L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances des modèles de prédictions établis avec des spectres acquis sur trois appareils différents dont la standardisation a permis d'éliminer la variabilité due à l'appareil.

La standardisation requiert d'acquérir les spectres de cellules dites « de référence » sur les différents appareils utilisés dans le projet. Dans notre cas, trois cellules de référence (annexe 8) ont été fabriquées à la Réunion de manière à ce qu'elles soient stables (chimiquement et spectralement). Ces trois cellules contiennent des matériaux différents (tableau 13). Les spectres issus de ces trois cellules et acquis sur les trois instruments sont illustrés dans la figure 8.

1. Standardisation sous WINISI

La standardisation est réalisée avec le logiciel WINISI 4, avec l'option « create multiple sample STD ». Le calcul est réalisé en deux étapes : la première consiste à une correction des longueurs d'onde de l'instrument esclave, alors que la deuxième étape consiste à une correction de l'absorbance à chaque longueur d'onde. Les différentes étapes de calcul sont :

- 1) Tous les spectres sont transformés en calculant leur première dérivée avec un segment de 4 points (1, 4, 4, 1).
- 2) Les longueurs d'ondes individuelles sont corrigées en:
 - 2-1) Trouvant les plus corrélées entre les instruments (maître et esclaves)
 - 2-2) Ajustant un modèle quadratique avec la plus forte corrélation et les deux longueurs d'ondes voisines de celle ci (P_i corrigée = $b_0 + b_1 P_i + b_2 P_i^2$).
 - 2-3) Utilisant la position maximum du modèle quadratique comme étant la longueur d'onde de l'esclave qui correspond au mieux à celle du maître.

2-4) Finalement toutes les longueurs d'ondes correspondantes de l'esclave sont ajustées par un modèle quadratique.

3) L'absorbance est ajustée à chaque longueur d'onde corrigée en ajustant une régression linéaire [ABS_j_standardisée = b_{0j} + b_{1j}] à partir des réponses du maître pour les différents couples d'échantillons, avec j nombre de longueurs d'onde.

2. Les équations de standardisation

- Entre Foss XDS_Cirad et Büchi_LDAR

$$P_{i,corrigé} = 0.276 + 0.9962P_i - 0.000000P_i^2$$

- Entre Foss XDS_Cirad et Foss XDS_Arvalis

$$P_{i,corrigé} = 0.127 + 0.9983P_i - 0.000001P_i^2$$

Tableau 13 : les trois cellules utilisées pour la standardisation

Cellules de référence	
Code de l'échantillon	Composition
99909	Vegethumus (compost commercial)
INCIV26	litière de volaille
CDV	compost de déchets verts

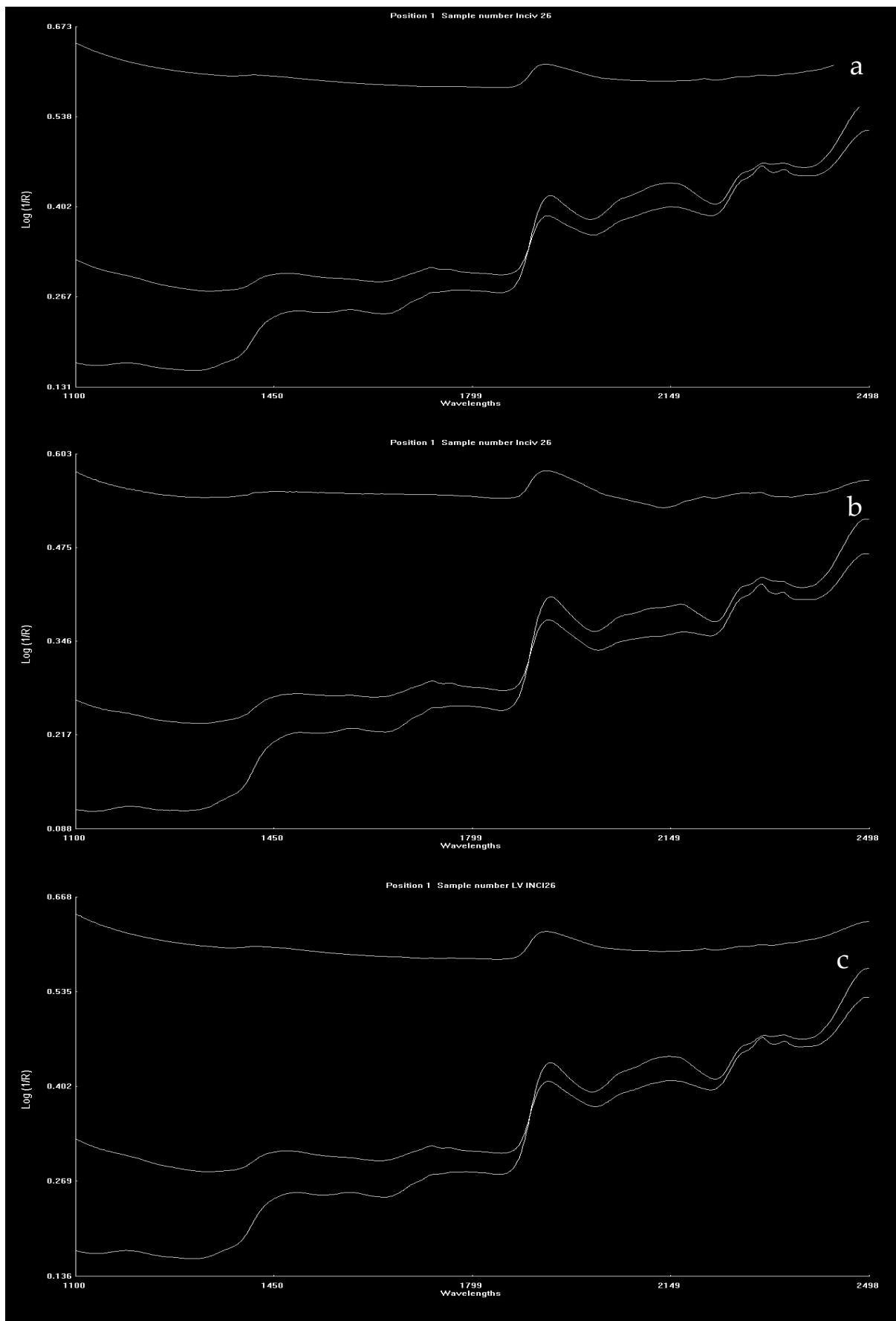


Figure 8 : Spectres des trois cellules de référence, (a) Foss XDS Cirad, (b) Büchi LDAR et (c) Foss XDS Arvalis

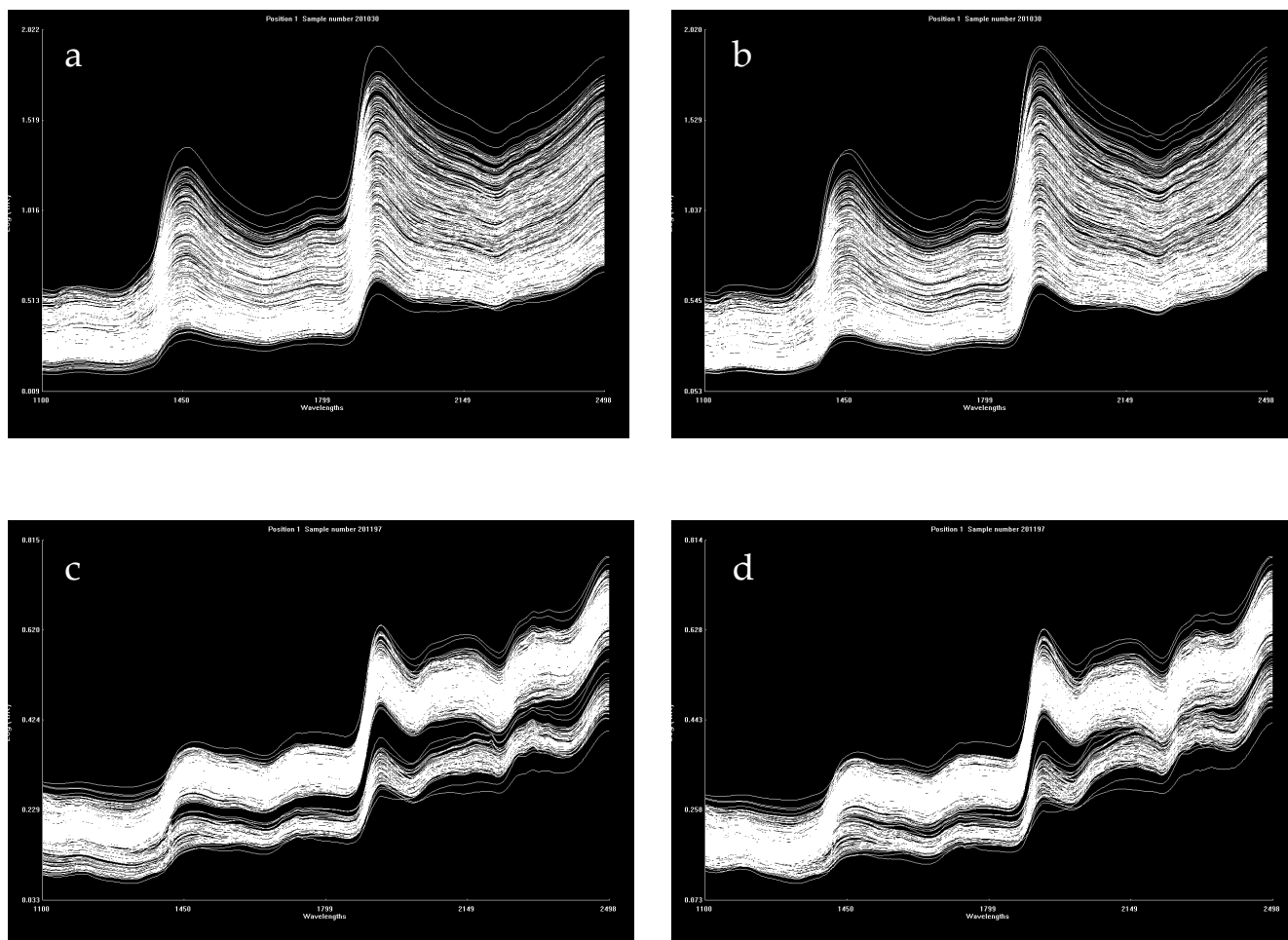


Figure 9 : Les 423 spectres totaux de Fumiers de volaille entre 1100 et 2500 nm. a fumiers frais, b fumiers frais standardisés, c fumiers sec, d fumiers sec standardisés

B. Choix du prétraitement mathématique

Afin de pouvoir établir des modèles les plus robustes possible, il n'est pas préférable de travailler avec les spectres bruts. Pour améliorer la qualité des spectres, plusieurs prétraitements mathématiques sont disponibles et le meilleur prétraitement sera celui qui produit finalement un modèle robuste avec la meilleure capacité de prédiction.

Plusieurs prétraitements sont testés afin de choisir celui qui fournit une meilleure prédiction des compositions des effluents d'élevage. Pour le choix du prétraitement, on a choisi d'utiliser les fumiers de volailles frais : 383 échantillons analysés au laboratoire du Cirad de la Réunion sur un Foss XDS. On a choisi cette matrice parce qu'on disposait d'analyses de référence.

Pour chaque prétraitement, un modèle PLS1 est établi. Le jeu de données est réparti en deux : un set de calibration utilisé pour établir le modèle (n=83), et un set de validation pour la validation indépendante pour tester le modèle (n=36). Les résultats de l'ensemble des modèles établis pour l'azote organique sont illustrés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Résultats de PLS1 sur l'azote organique des différents prétraitements étudiés.

	Résultats pour l'azote organique			
	R²	SEC	SECV	SEP
SNV_Detrend	0,931	1,219	1,487	3,487
Standard MSC_dérivée 1(5points)	0,961	0,882	1,146	3,524
standard MSC_dérivée 2(5points)	0,961	0,884	1,262	3,177
SNV_Detrend_dérivée1_smoothing (5points)	0,961	0,882	1,137	3,547
SNV_Detrend_dérivée 2_smoothing (5points)	0,958	0,920	1,269	3,160
weighted MSC_dérivée 1(5points)	0,967	0,816	1,089	3,492
weighted MSC_dérivée 2(5points)	0,963	0,855	1,243	3,248
SNV_dériv2(5points)_smoothing (5 points)	0,958	0,911	1,269	3,140
dérivée 1 (4 points)	0,955	0,986	1,360	3,457
weighted MSC_dériv2 (5 points)_smoothing (5 points)	0,962	0,875	1,243	3,273

Les paramètres statistiques qui permettent d'évaluer le modèle montrent que le coefficient de détermination est maximum, et les SEC, SECV sont minimum pour le prétraitement weighted MSC couplé à une dérivée première de 5 points. Ce prétraitement est considéré comme le meilleur, il est recommandé de l'appliquer lors de l'établissement des modèles de calibration.

C. L'analyse en composante principale

Après avoir réalisé la standardisation sur les spectres des échantillons de métropole, on peut réaliser une ACP sur l'ensemble des échantillons de chaque type de fumier, dans le but de voir la répartition des différents échantillons provenant de différents endroits et pour détecter les échantillons aberrants. Un échantillon est considéré comme aberrant « outlier » quand sa distance au spectre moyen, dite distance de Mahalanobis, notée GH (équation 26), est supérieure à 3. Les résultats présentés sont réalisés sur les fumiers frais parce que les fumiers secs ne sont pas analysés par le Foss XDS de Arvalis.

Equation 26

$$GH = (x_i - x_m) \times (X'X)^{-1} (x_i - x_m)'$$

- **Fumier de bovin**

Sur la matrice de fumier de bovin frais, la variabilité expliquée par la première composante est 78%, la variabilité expliquée par les trois premières composantes est de 94%. Le graphe des scores illustré dans la figure 10, montre que selon la première composante il n'y a pas de différences spectrales entre les trois groupes (CIRAD, Arvalis et LDAR). Alors qu'à partir de la troisième composante on constate une discrimination entre les spectres de la Réunion (graphe b à gauche), et les spectres de métropole (graphe b à droite). Le nombre des outliers détectés pour cette matrice est 14 échantillons qu'il faut éliminer avant d'établir le modèle de calibration.

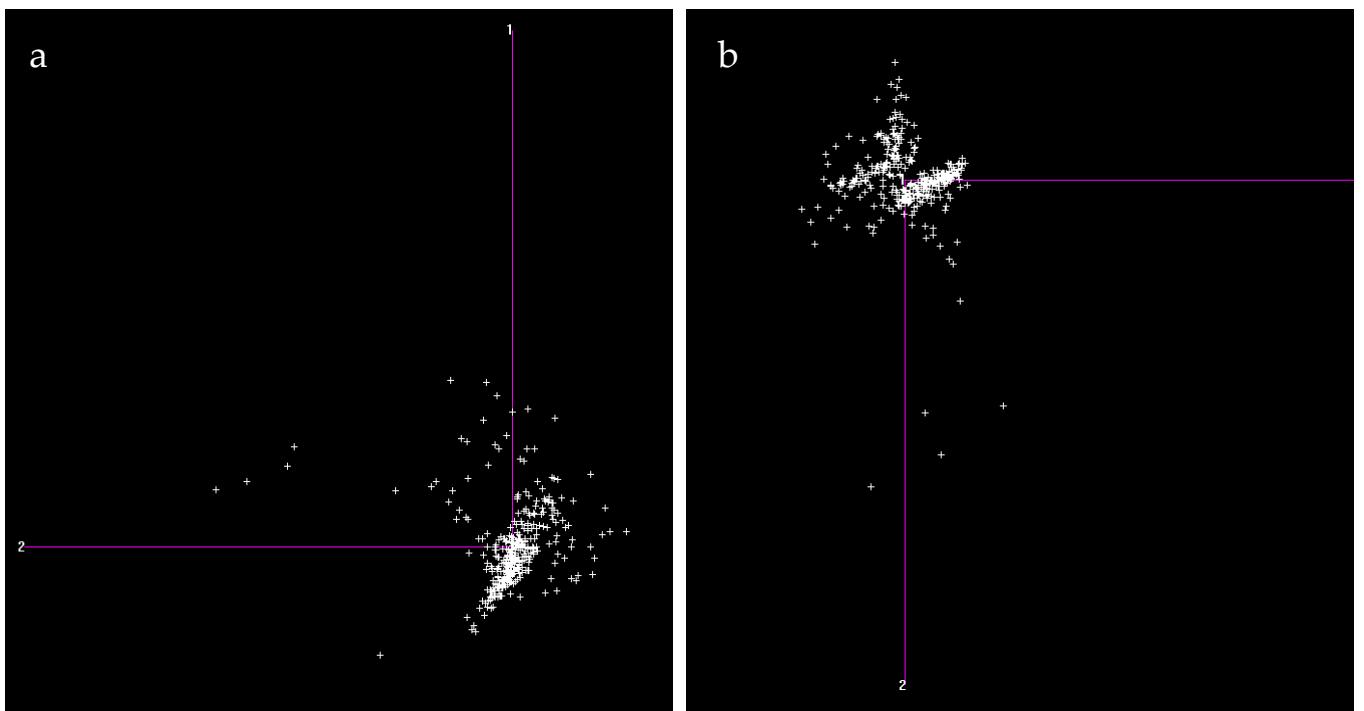


Figure 10 : Résultats de l'ACP sur la matrice fumier de bovin frais, a axes 1,2 et b axes 2,3

- **Fumier de volaille**

Pour la matrice de fumier de volaille frais, la variabilité expliquée par la première composante est 64%, la variabilité expliquée par les trois premières composantes est de 95%. Selon le graphe des scores illustré dans la figure 11 on peut constater selon la dispersion des points individus qu'à partir de la deuxième il existe deux groupes d'échantillons. Cela est bien confirmé par la

troisième composante où on voit bien la discrimination entre les spectres de métropole (à gauche du graphe b) et les spectres de la Réunion (à droite du graphe b). Le nombre des outliers détectés pour cette matrice est 7 échantillons qu'il faut éliminer avant d'établir le modèle de calibration.

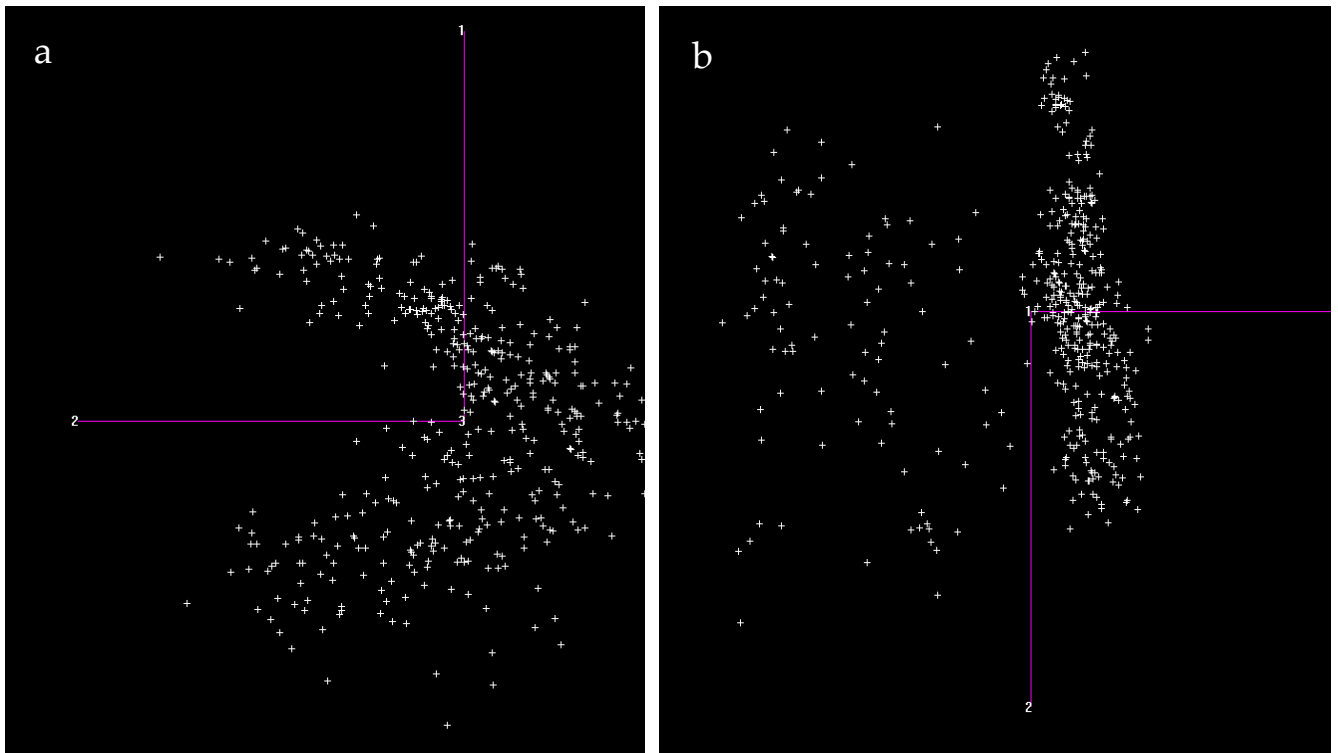


Figure 11 : Résultats ACP sur la matrice fumier de volaille frais, a axes 1,2 et b axes 2,3

▪ Lisiers de porc

Pour la matrice lisier de porc frais, la variabilité expliquée par la première composante est 64%, la variabilité expliquée par les trois premières composantes est de 93%. Selon le graphe des scores illustré dans la figure 12 on peut constater que les trois groupes d'échantillons sont bien différents les uns des autres. A partir de la troisième composante (graphe b) on a les spectres de Cirad à droite, les échantillons acquis à Arvalis eu milieu et les échantillons de LDAR à gauche. Le nombre des outliers détectés pour cette matrice qui ont une distance de Mahalanobis supérieure à 3, est 11 échantillons qu'il faut éliminer avant d'établir le modèle de calibration.

Cette différence entre les trois groupes peut être due aussi au récipient utilisé pour acquérir des spectres sur les lisiers, qui n'est pas le même dans les trois laboratoires, (récipient en verre chez le Cirad, en quartz chez LDAR et en borofloat chez Arvalis,

Pour les trois types d'effluents, la standardisation nous a permis d'éliminer la variabilité due à l'instrument. Mais l'analyse en composante principale montre que les échantillons de métropole sont finement différents de ceux de la Réunion. Cela peut être expliqué par la différence d'alimentation des animaux et aussi par la différence climatique.

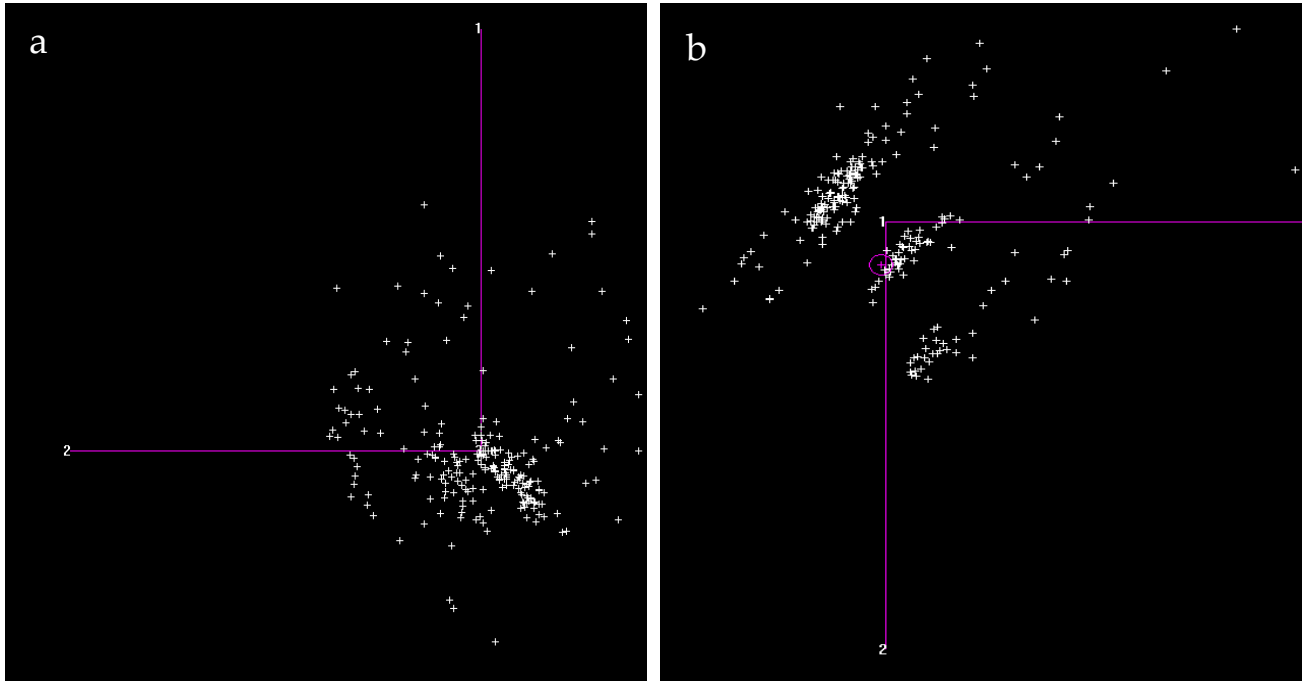


Figure 12 : Résultats ACP sur la matrice lisier de porc, a axes 1,2 et b axes 2,3

D. Sélection des échantillons

Pour l'établissement des modèles de prédiction, le comité du projet Casdar effluents d'élevage a fixé *a priori* le nombre d'échantillons concernés (tableau 13). Une sélection de ces échantillons parmi l'ensemble d'échantillons représente une étape très importante pour améliorer la qualité des modèles.

Sous WINISI4 la sélection des échantillons pertinents est réalisée avec l'option « Select sample from a spectra file ». Cette procédure utilise le concept de voisinage. Un voisinage est défini comme l'espace près d'un échantillon. Lors de la calibration, un seul échantillon est nécessaire pour chaque voisinage. La distance entre un échantillon et son voisin est mesurée comme la distance H. Cette distance est appelée H. neighborhood, notée NH (équation 27).

$$NH_i = \min_{j \neq i} \left((x_i - x_j)(X'X)^{-1}(x_i - x_j)' \right)$$

Equation 27

L'algorithme commence par trouver l'échantillon qui a le plus grand nombre de voisins. Cet échantillon est conservé et ses voisins sont éliminés. L'algorithme continue en trouvant l'échantillon suivant qui a le plus grand nombre de voisins parmi les échantillons restants. Cet échantillon est conservé et ses voisins sont éliminés. Le processus se poursuit jusqu'à ce que tous les échantillons aient été conservés ou éliminés. Grâce à cette méthode les échantillons sélectionnés couvrent toute la variabilité spectrale de l'ensemble des échantillons.

Tableau 15 : Nombre d'échantillons collectés et le nombre nécessaire pour la calibration

Type de fumier	Nombre total	Présélectionnés	Calibration	Reste à sélectionner
FB	266	60	150	90
LP	175	30	130	100
FV	423	30	120	90

- Fumier de bovin

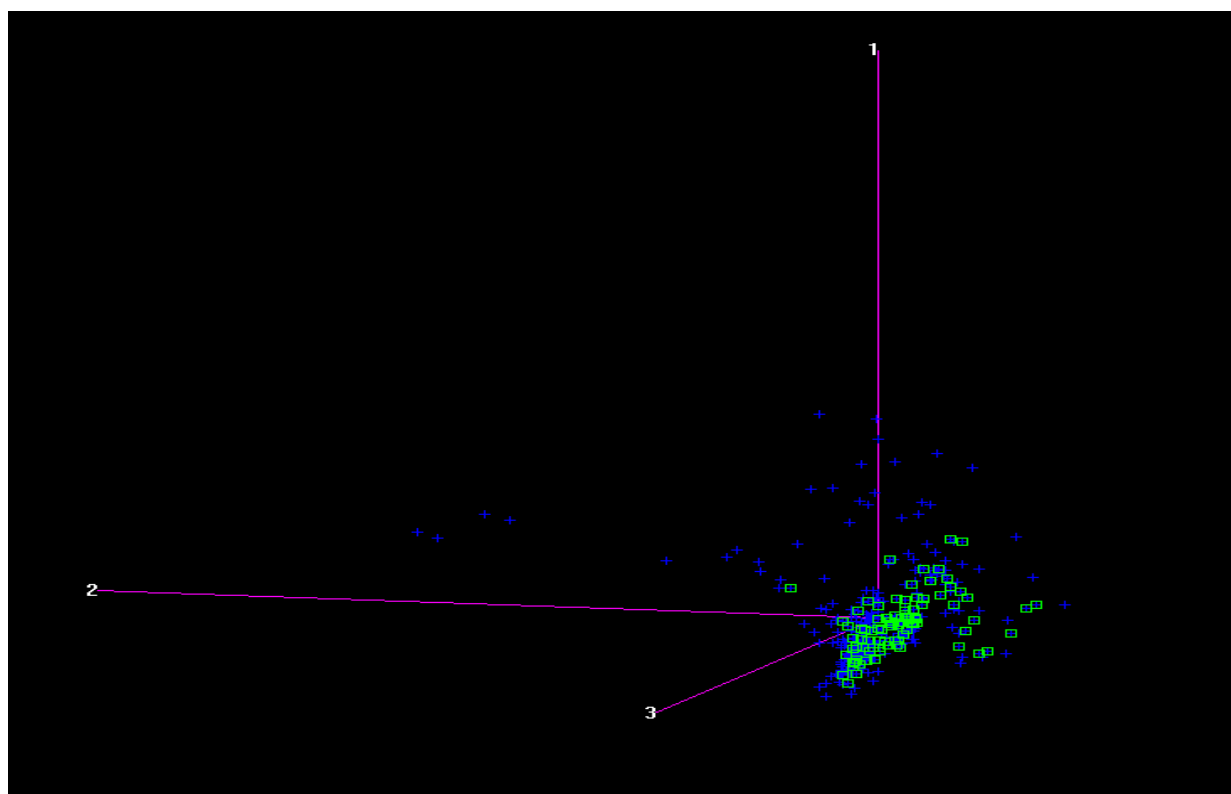


Figure 13 : Projection des échantillons de FB sélectionnés sur la totalité des échantillons

- Fumier de volaille

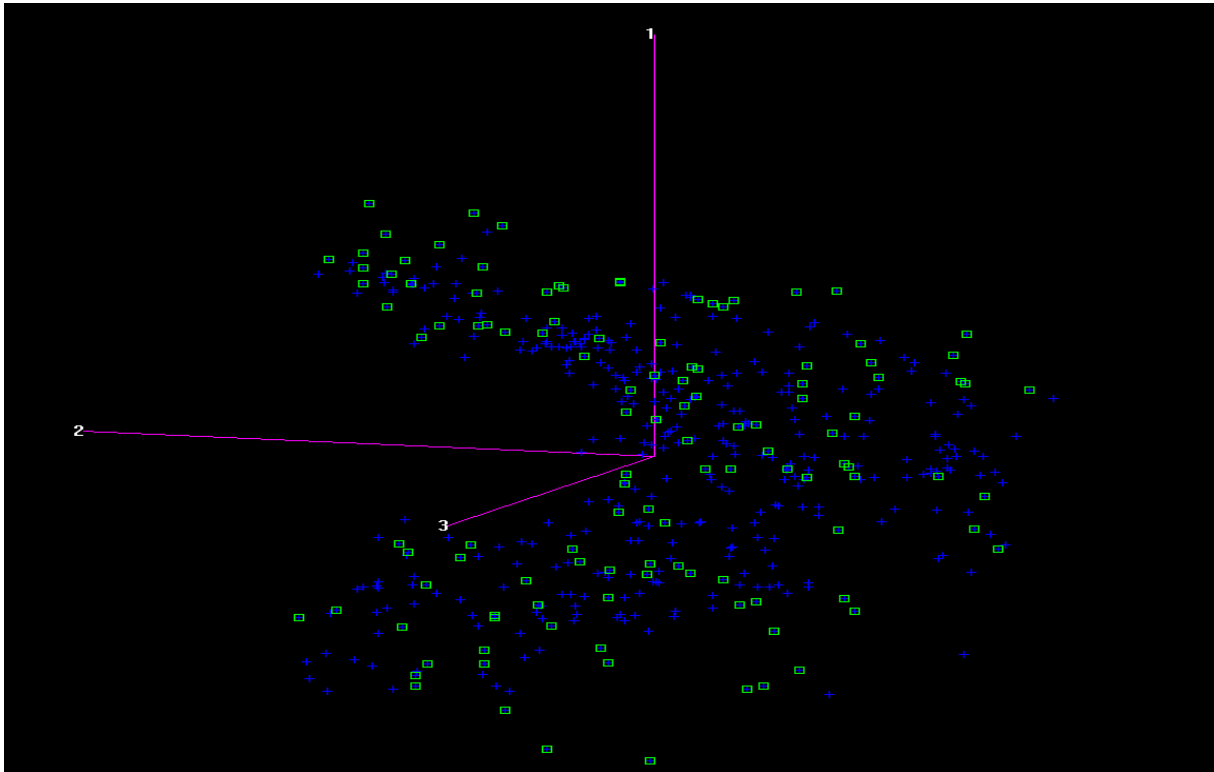


Figure 14 : Projection des échantillons de FV sélectionnés sur la totalité des échantillons

Pour les trois types d'effluents (fumier de volaille, fumier de bovin, lisier de porc), la projection des échantillons sélectionnés par la méthode NH sur l'ensemble totale d'échantillons (figure 13,14 et 15) montre que les échantillons sélectionnés (en vert) sont représentatif de l'ensemble d'échantillons (en bleu).

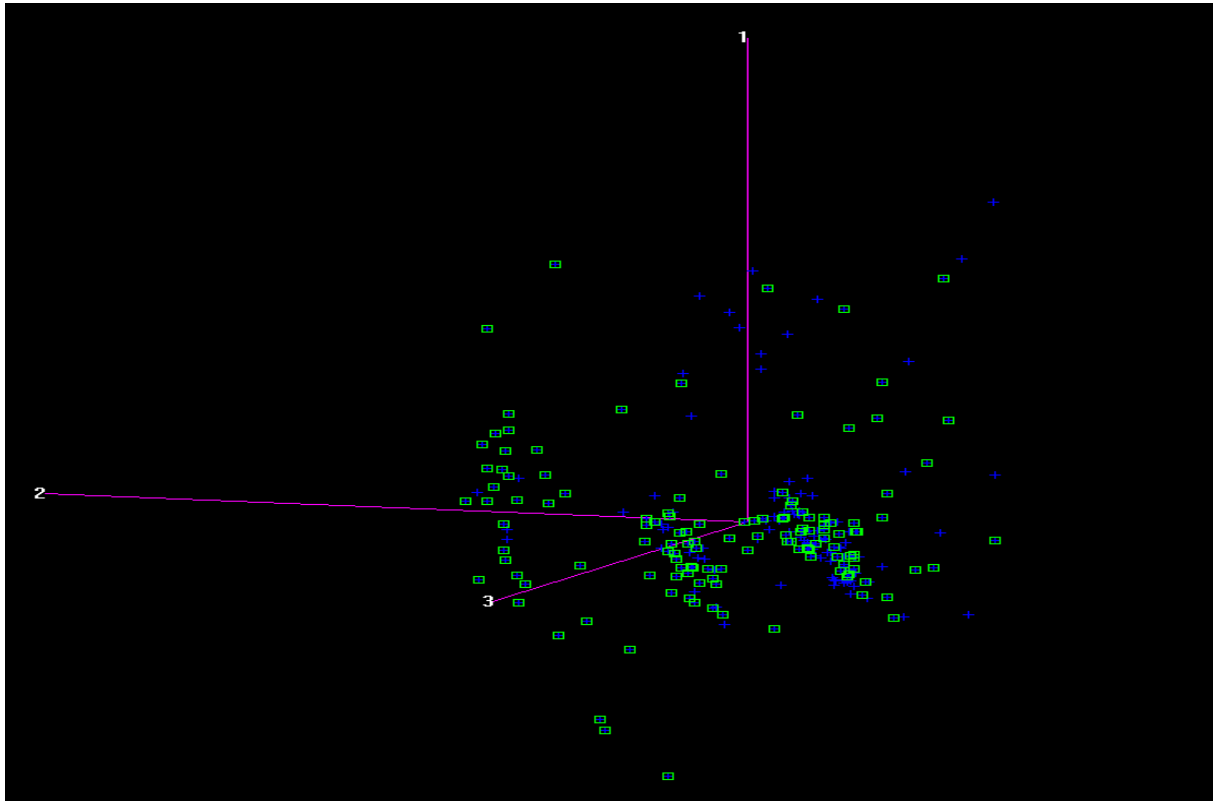


Figure 15 Projection des échantillons de LP sélectionnés sur la totalité des échantillons

E. Modèles de calibration

Après avoir sélectionné le nombre d'échantillons nécessaires à la calibration pour les trois types d'effluents, la liste de ces échantillons est envoyée par la suite à LDAR pour effectuer les analyses de références sur ces échantillons (conservés dans leur congélateurs).

Vu que les analyses de références ne sont pas effectuées dans les délais prédéfinis, l'étape de l'établissement des modèles de calibration ne sera pas présentée dans le présent document. La figure 16 la démarche à suivre une fois toutes les analyses de références réalisées.

Conclusion

Les effluents d'élevage peuvent être à la fois une source de fertilisants pour l'agriculture, une source de production d'énergie, et dans certaines conditions une source de pollution. Les réglementations liées à l'environnement exigent de connaître la composition de ces matériaux avant de procéder à l'épandage, pour éviter d'avoir un excès de quelques constituants de ces effluents comme les nitrates qui, en excès, sont préjudiciables pour l'environnement.

L'évaluation de la composition des effluents d'élevage avec précision demande des analyses chimiques qui sont chères et qui demandent beaucoup de temps, alors que les agriculteurs ont besoin de savoir rapidement la composition de leurs fumiers, afin de savoir les quantités qu'il faut épandre. La SPIR, méthode rapide et peu chère, peut être considérée comme une méthode alternative pour l'évaluation des constituants majeurs des effluents d'élevage.

Le but de cette étape du projet Casdar « effluents d'élevage » était d'étudier la faisabilité d'établir un modèle de prédiction globale en regroupant les spectres PIR des échantillons de la métropole avec ceux de la Réunion. Les types d'effluents étudiés étaient : les fumiers de bovin, les fumiers de volaille et les lisiers de porc. L'ensemble des échantillons ayant été analysés avec trois spectromètres différents, la standardisation entre ces différents appareils permet de travailler sur l'ensemble des spectres comme s'ils avaient été acquis sur le même appareil.

Une étude exploratoire des trois types de fumiers montre que les échantillons de métropole sont différents de ceux de la Réunion, donc seuls les paramètres statistiques d'un modèle global peuvent démontrer la qualité prédictive de celui-ci.

Bibliographie

1. Reeves, J. B. (2001) Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determination of minerals in dried poultry manure., *Poultry science* 80, 1437–43.
2. Xing, L., Chen, L. J., and Han, L. J. (2004) Rapid Analysis of Layer Manure Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy 1, *Poultry Science*.
3. Chen, L. J., Xing, L., and Han, L. J. (2009) Quantitative determination of nutrient content in poultry manure by near infrared spectroscopy based on artificial neural networks., *Poultry science* 88, 2496–503.
4. Vale, M., and Road, W. (1997) NUTRIENT COMPOSITION OF POULTRY M A N U R E S I N E N G L A N D A N D WALES 58, 279–284.
5. Delgado, M., Rodríguez, C., Martín, J. V., Miralles de Imperial, R., and Alonso, F. (2012) Environmental assay on the effect of poultry manure application on soil organisms in agroecosystems., *The Science of the total environment*, Elsevier B.V. 416, 532–5.
6. la gestion des effluents d'élevage.pdf.
7. Lima, I. M., and Marshall, W. E. (2005) Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties., *Bioresource technology* 96, 699–706.
8. Lima, I., and Marshall, W. E. (2005) Utilization of turkey manure as granular activated carbon: physical, chemical and adsorptive properties., *Waste management (New York, N.Y.)* 25, 726–32.
9. Shinogi, Y., and Kanri, Y. (2003) Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products, *Bioresource Technology* 90, 241–247.
10. Lehmann, J. (2007) COMMENTARY 447, 10–11.
11. Lehmann, J., Gaunt, J., and Rondon, M. (2006) Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review, *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11, 395–419.
12. Cao, X., and Harris, W. (2010) Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation., *Bioresource technology*, Elsevier Ltd 101, 5222–8.
13. Abouelenien, F., Nakashimada, Y., and Nishio, N. (2009) Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture., *Journal of bioscience and bioengineering*, The Society for Biotechnology, Japan 107, 293–5.

14. Batzias, F. a., Sidiras, D. K., and Spyrou, E. K. (2005) Evaluating livestock manures for biogas production: a GIS based method, *Renewable Energy* 30, 1161–1176.
15. Matson, P. a. (1997) Agricultural Intensification and Ecosystem Properties, *Science* 277, 504–509.
16. Basso, B., and Ritchie, J. T. (2005) Impact of compost, manure and inorganic fertilizer on nitrate leaching and yield for a 6-year maize–alfalfa rotation in Michigan, *Agriculture, Ecosystems & Environment* 108, 329–341.
17. Dalibart, M. (2012) Spectroscopie dans l' infrarouge 33.
18. Ecole, L., and Roggo, Y. (2003) Détermination de la qualité de la betterave sucrière par spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie Remerciements.
19. Reeves, J. B., and Van Kessel, J. S. (2000) Near-Infrared spectroscopic determination of carbon, total nitrogen, and ammonium-N in dairy manures., *Journal of dairy science* 83, 1829–36.
20. Bastianelli, D., Bonnal, L., Juin, H., and Mignon-grasteau, S. (2010) Prediction of the chemical composition of poultry excreta by near infrared spectroscopy 77, 69–77.
21. Tasistro, a. S., Shaaban, S., Kissel, D. E., and Vendrell, P. F. (2003) Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for the Analysis of Water and Total Nitrogen Contents in Poultry Litter, *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 34, 1367–1379.
22. Yang, Z., and Fan, X. (2006) Rapidly estimating nutrient contents of fattening pig manure from floor scrapings by near infrared reflectance spectroscopy 268, 261–268.

Liste des figures

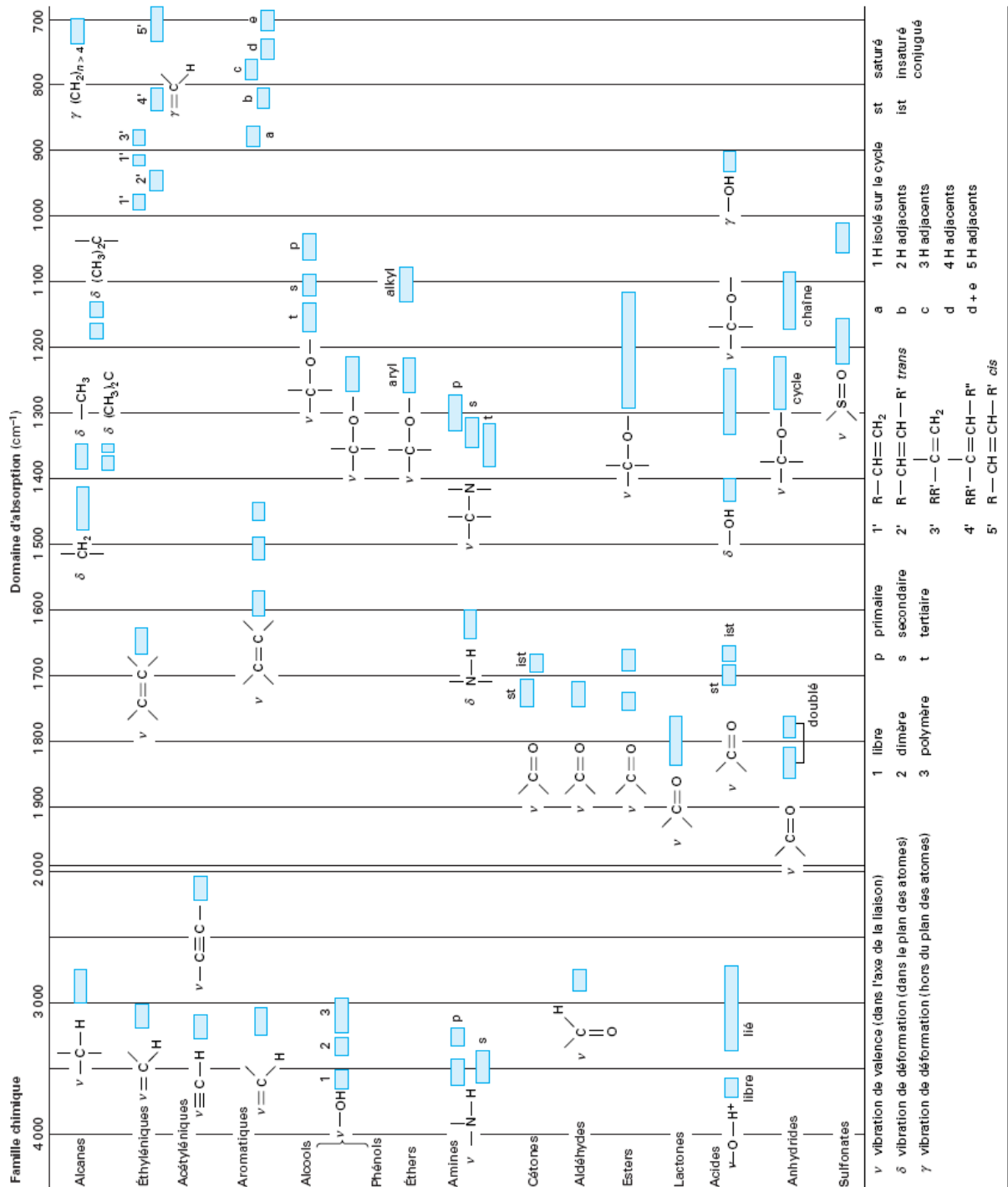
Figure 1 Couverture des besoins en NPK pour Maïs ensilage avec un apport de 20t/ha de fumier selon la chambre d'agriculture de la Marne	17
Figure 2 : Fractions de l'azote dans différents engrais de ferme selon la chambre d'agriculture de la Marne .	17
Figure 3 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique(17)	22
Figure 4 : Domaines spectraux des bandes de combinaisons et d'harmoniques.	23
Figure 5 : Interaction de la radiation avec la matière.	24
Figure 6 : Influence du nombre de terme de la régression sur les erreurs standard de validation croisée (SECV) et d'étalonnage (SEC)(18).....	30
Figure 7 : Localisation des échantillons, en bleu fumier de bovin, en vert fumier de volaille et en rouge le lisier de porc.....	36
Figure 8 : Spectres des trois cellules de référence, (a) Foss XDS Cirad, (b) Büchi LDAR et (c) Foss XDS Arvalis	45
Figure 9 : Les 423 spectres totaux de Fumiers de volaille entre 1100 et 2500 nm. a fumiers frais, b fumiers frais standardisés, c fumiers sec, d fumiers sec standardisés	46
Figure 10 : Résultats de l'ACP sur la matrice fumier de bovin frais, a axes 1,2 et b axes 2,3.....	48
Figure 11 : Résultats ACP sur la matrice fumier de volaille frais, a axes 1,2 et b axes 2,3	49
Figure 12 : Résultats ACP sur la matrice lisier de porc, a axes 1,2 et b axes 2,3.....	50
Figure 13 : Projection des échantillons de FB sélectionnés sur la totalité des échantillons	51
Figure 14 : Projection des échantillons de FV sélectionnés sur la totalité des échantillons	52
Figure 15 Projection des échantillons de LP sélectionnés sur la totalité des échantillons	53
Figure 16 : Nombre nécessaire pour la calibration.....	54

Liste des tableaux

Tableau 1 : Analyse des constituants des fumiers de volaille (4)	14
Tableau 2 : Constituants majeurs de fumier de bovin selon ITCF - ITAVI	15
Tableau 3 : Les constituants majeurs du Lisier du porc selon ITCF - ITAVI.....	16
Tableau 4 : Les quantités de fumure azotée maximale sur cultures et prairies (6).....	18
Tableau 5 : Biogaz estimés et le potentiel de l'énergie provenant du fumier généré en Grèce pour l'année 2010 (14)	20
Tableau 6 : Drainage cumulé et nitrates lessivées pour chaque traitement en sommant les deux systèmes de culture : luzerne maïs et maïs luzerne (16).....	21
Tableau 7 : Résultats bibliographiques pour la prédiction de la composition des fumiers de volaille.	34
Tableau 8 : Résultats de calibrations de 99 échantillons de fumier de bovin (19).....	34
Tableau 9 : Résultats de calibration sur les lisiers de porc (22).....	35
Tableau 10 Nombre total de chaque type de fumier.	37
Tableau 11 : les protocoles de prélèvement selon le type de fumier, et de lieu de la récolte	37
Tableau 12 : caractéristiques des trois spectromètres utilisés	40
Tableau 13 : les trois cellules utilisées pour la standardisation	44
Tableau 14 : Résultats de PLS1 sur l'azote organique des différents prétraitements étudiés.....	47
Tableau 15 : Nombre d'échantillons collectés et le nombre nécessaire pour la calibration	51

Annexes

Annexe 1 : Corrélation vibrations-fréquences de groupe en infrarouge (17)



9 Espèce animale (pour les exploitations où il y a plusieurs ateliers, il faut renseigner dans cette rubrique la catégorie correspondant à l'effluent prélevé)

<u>Bovins laitiers</u>		<u>Bovins viandes</u>		<u>Volailles</u>		<u>Porcs</u>	
	Nombre		Nombre		Nombre		Nombre
<input type="checkbox"/> Vaches laitières		<input type="checkbox"/> Vaches allaitantes		<input type="checkbox"/> Poules pondeuses		<input type="checkbox"/> Naisseurs	
<input type="checkbox"/> Génisses laitières		<input type="checkbox"/> Taurillons/bœufs		<input type="checkbox"/> Poulets de chair		<input type="checkbox"/> Engraisseurs	
<input type="checkbox"/> Veaux		<input type="checkbox"/> Broutards		<input type="checkbox"/> Dindes et dindons			
		<input type="checkbox"/> Veaux		<input type="checkbox"/> _____			

10 Caractéristiques de l'élevage
 Age des animaux à la sortie de l'élevage (précisez jour ou mois selon les espèces) : _____
 Poids moyen des animaux (kg vifs) : _____ ou Niveau de production laitière (en kg de lait/VL) : _____

11 Mode de production
 Standard Certifié Label Rouge Biologique

12 Alimentation

	<u>Bovins</u>		<u>Porcs</u>
	Nature	Quantité (kg/j/animal)	
Fourrage			<input type="checkbox"/> Soupe, précisez le taux de dilution : _____ % Ou quantité d'eau consommée (l/jour/animal) : _____
Concentré			<input type="checkbox"/> Sec <input type="checkbox"/> Standard <input type="checkbox"/> Biphase
Pâturage	Indiquer le temps de présence à l'herbe (nb h/j)		

13 Mode de logement

<u>Bovins laitiers et bovins viandes</u>			<u>Volailles</u>	<u>Porcs</u>
<input type="checkbox"/> Etable entravée	<input type="checkbox"/> Aire paillée	<input type="checkbox"/> Pente paillée	<input type="checkbox"/> En cage	<input type="checkbox"/> Accès à un parcours
<input type="checkbox"/> logettes dos à dos*	<input type="checkbox"/> logettes têtes à têtes		<input type="checkbox"/> Sur litière	<input type="checkbox"/> Autres (Précisez) : _____
<input type="checkbox"/> couloir entre les logettes	<input type="checkbox"/> couloir d'alimentation			<input type="checkbox"/> Sur sol avec sucres
<input type="checkbox"/> Surélevé avec muret	<input type="checkbox"/> Au même niveau que l'aire paillée			<input type="checkbox"/> Sur sol avec abreuvoirs
Si présence de couloir/aire d'exercice :	<input type="checkbox"/> Caillebotis	<input type="checkbox"/> Raclé non couvert		<input type="checkbox"/> Trémies et sucres
	<input type="checkbox"/> Raclé couvert	<input type="checkbox"/> Raclé couvert		<input type="checkbox"/> Trémies et abreuvoirs

14 Type de litière
 Aucune Copeaux Sciures Foin Paille Autres (précisez) : _____
 En cas de mélange, précisez les proportions (%) % % % % %

15 Litière - Quantité utilisée (si présence de litière)
 Epaisseur pour élevage sur litière Ou Quantité (kg/jour/animal) Ou Pour volailles : densité (kg/m²)
 0-5 cm 6-10 cm >11cm 0-2 kg 2-5 kg >5kg _____

16 Additif ou traitement
 Aucun Micro-organismes ou enzymes Phosphates Tourbes
 Compostage Compostage en aération forcée Chaux Autres (précisez) : _____

17 Mode d'entreposage de l'effluent
 Pré-fosse Fosse couverte Fosse non couverte Fumière couverte
 Fumière non couverte Dépôt au champ Autres : _____

18 Mode d'évacuation des effluents du bâtiment
 Evacuateur souterrain Gravité Pompe Montée d'écurer
 Tracteur ou grappe Autres (précisez) : _____

19 Fréquence d'évacuation des déjections : _____

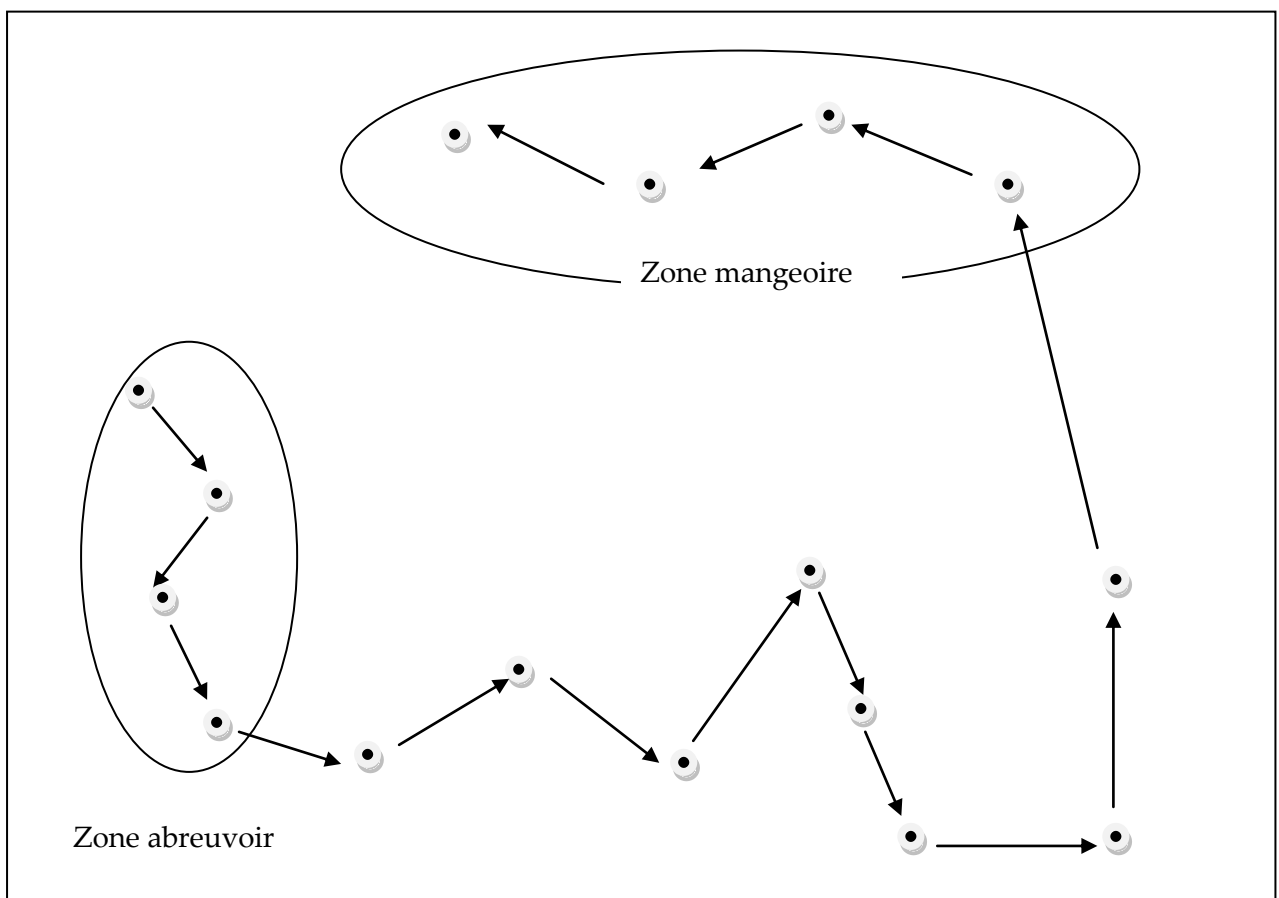
20 Remarque(s) : _____

Annexe 3 : Protocole I : Prélèvement de fumier d'animaux dans le bâtiment

1- Sur litière accumulée dans le bâtiment :

Des prélèvements élémentaires doivent être réalisés dans chacune des zones du bâtiment (ex : dortoir, mangeoire,...). Il s'agit d'effectuer 4 à 8 prélèvements par zone en fonction de la surface concernée de chaque zone du bâtiment (voir schéma)

Il faut prélever à la fourche sur toute la hauteur du produit. Et il faut aussi veiller à ce que toutes les fractions du produit soient prélevées.



2- Fumier de raclage :

Il faut prélever une dizaine de poignées dans le tas fraîchement raclé, après il faut mélanger l'ensemble dans une poubelle.

Annexe 4 : Protocole II : Prélèvement de fumier entreposé dans une structure égouttante ou sur sol

Si le fumier est en tas depuis quelque temps, la composition du fumier peut être fortement variable entre la surface et le cœur du tas. C'est pourquoi, un prélèvement à la fourche uniquement sur quelques centimètres à la surface du tas n'est en aucun cas représentatif.

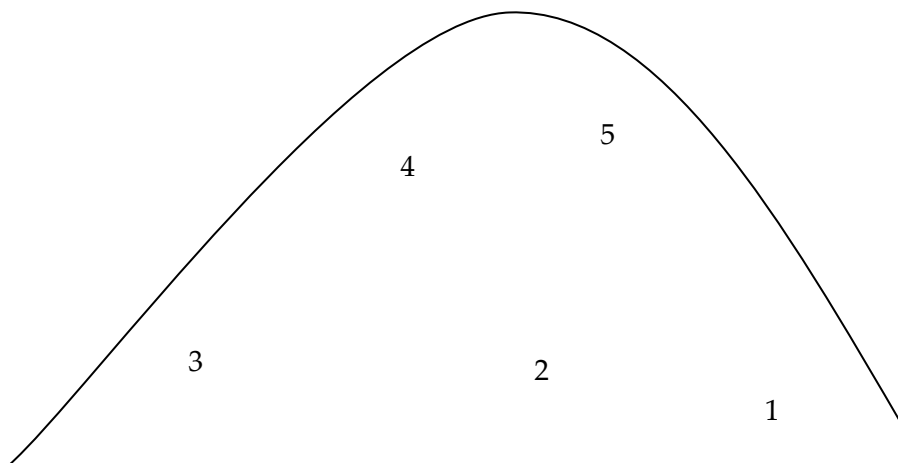
1- Méthode de puits :

Il faut creuser un puits sur toute la hauteur du tas de fumier et répéter cette opération plusieurs fois. Dans chaque puits, il faut effectuer au moins 4 à 5 prises à différentes hauteurs du tas.

2- Autre méthode.

Il faut identifier 5 sites d'échantillonnage disposés en spirale en partant du 1/3 inférieur du tas et en allant vers le sommet. (voir schéma)

Pour chacun des sites, il faut dégager au moins 30 cm des matériaux de surface à l'aide d'une fourche. Puis effectuer 4 prises d'au moins 500 ml (et de volume égal) et à une profondeur d'au moins 50 cm de plus et les mettre dans un seau. En fin il faut mélanger les 20 prélèvements sur une surface plane pour permettre un bon mélange des échantillons composites.



Annexe 5 : Protocole III : Lisier en citerne d'épandage ou fosse

Les prélèvements des lisiers doivent être effectués dans les fosses extérieures et après brassage du lisier. Cette phase de brassage est le plus souvent mise en œuvre au moment des campagnes d'épandage. Il faudra donc privilégier le prélèvement des échantillons à cette période.

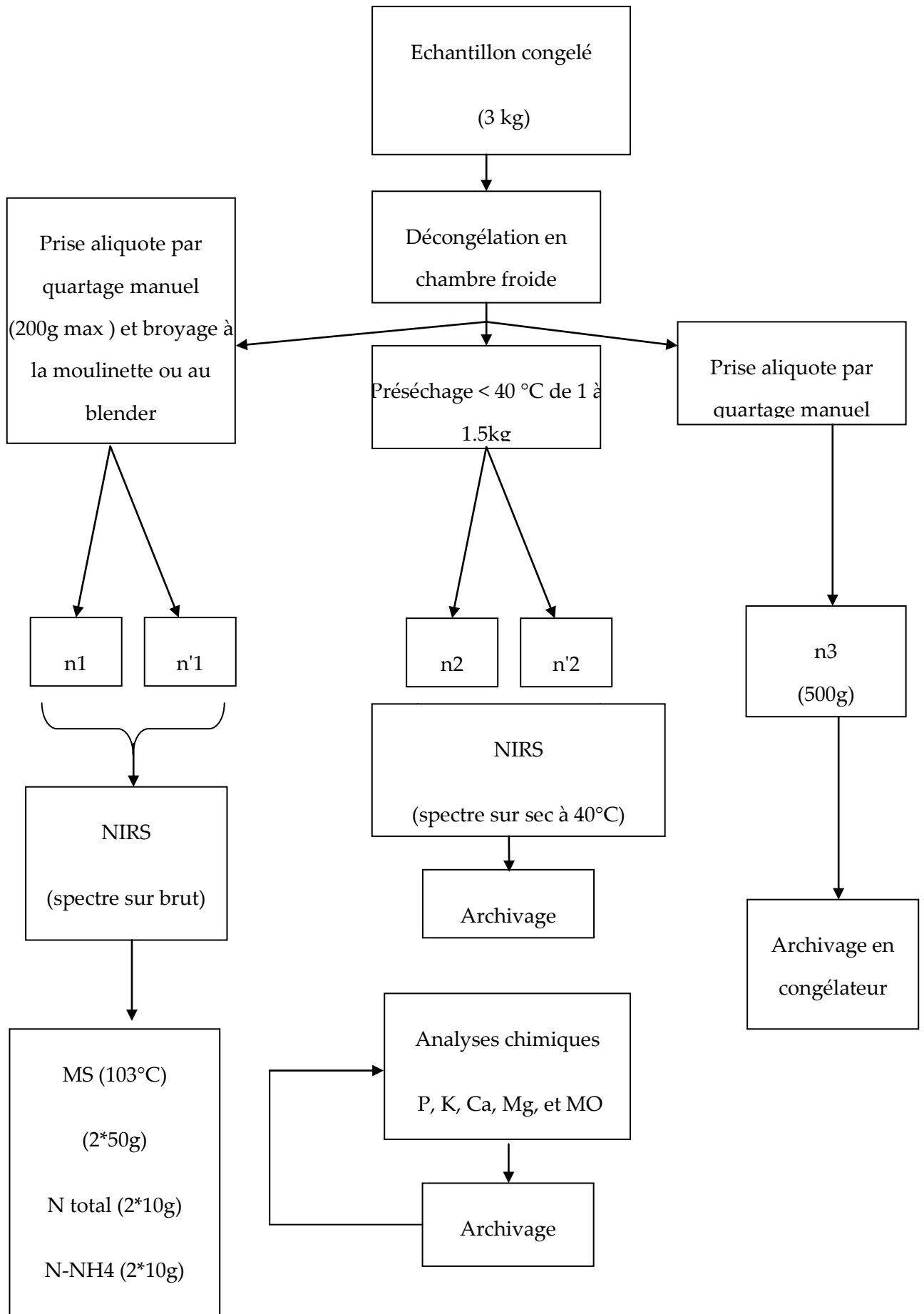
Le lisier sera prélevé dans une fosse en cours de brassage. Il faut prélever avec une sonde de prélèvement ou à l'aide d'un pot attaché à un manche, en partant du fond de la fosse. Il faut faire autant de prises que nécessaires pour collecter la quantité de lisier souhaité.

Annexe 6 : Protocole IV : Fumier ou lisier prélevés au champ au moment de l'épandage

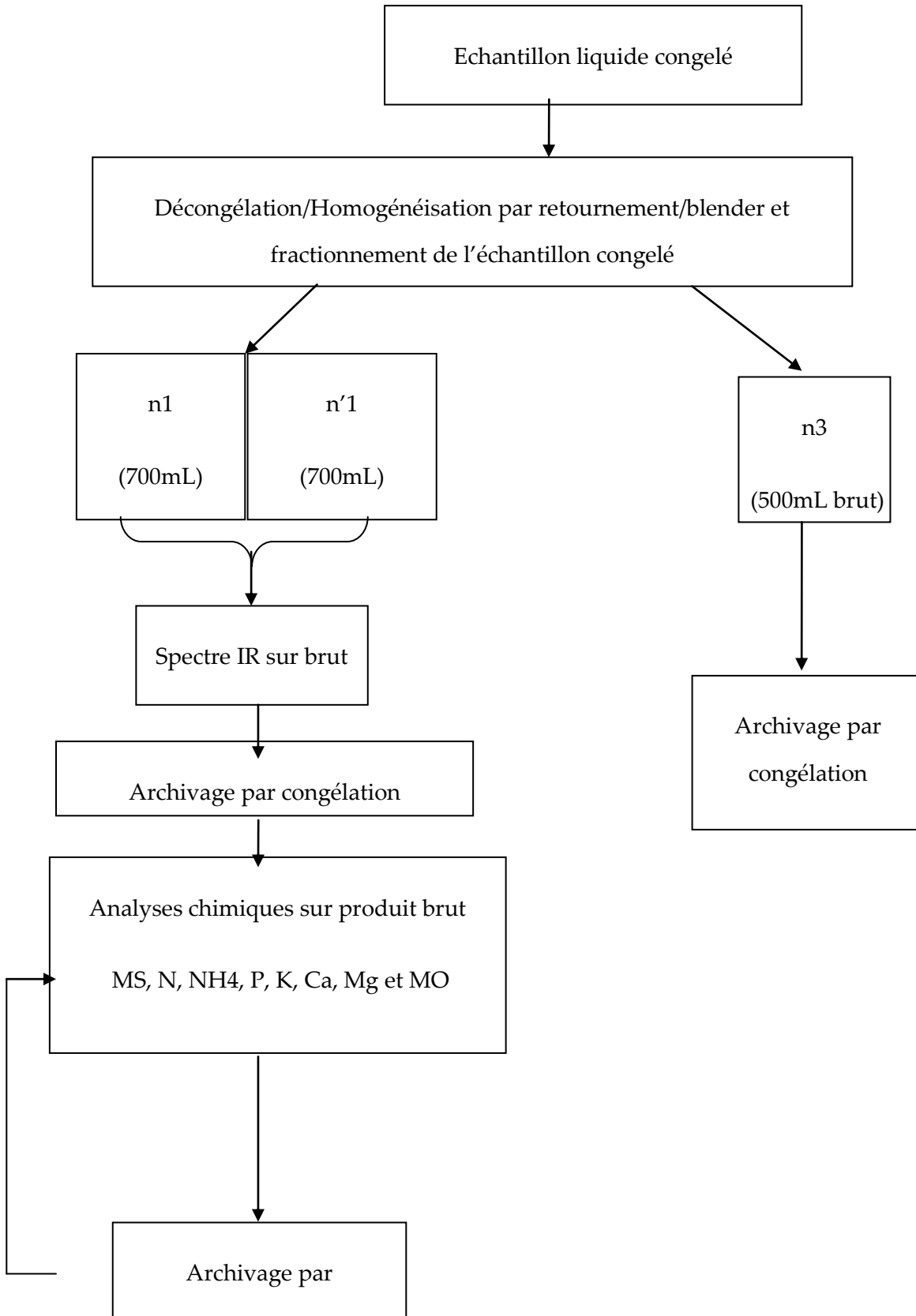
Il faut disposer sur le sol une vingtaine de morceaux de bâche plastique pour les fumiers ou bacs peu profonds dans le cas des lisiers. Ces morceaux de bâche ou bacs plastique doivent être répartis de façon aléatoire sur la parcelle.

Après l'épandage, il faut collecter dans un seau ou poubelle, l'intégralité des produits récupérés.

Annexe 7 : Préparation des fumiers de volailles et de bovins



Annexe 8 : Préparation des lisiers de porc



Annexe 9 : Photos des cellules de référence utilisées pour la standardisation



Annexe 10 : Photo cellule rectangulaire pour passage des fumiers frais en SPIR



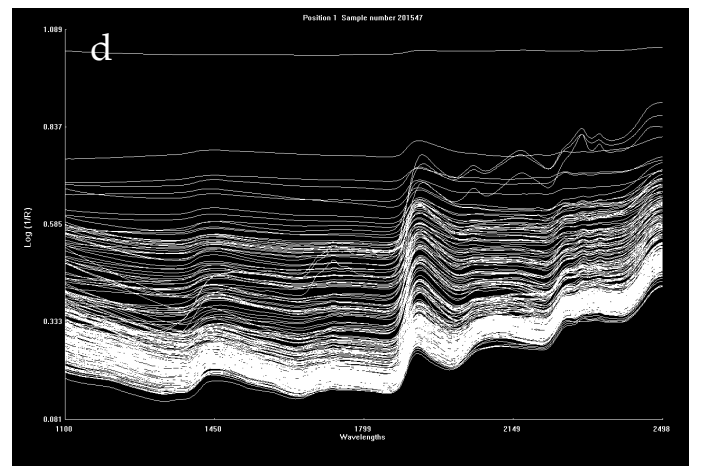
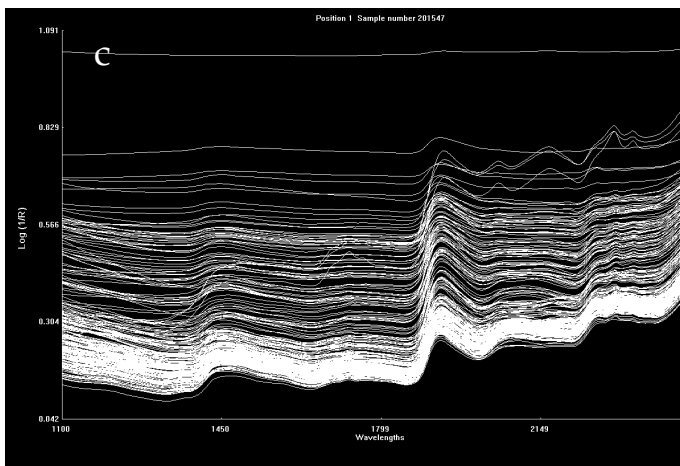
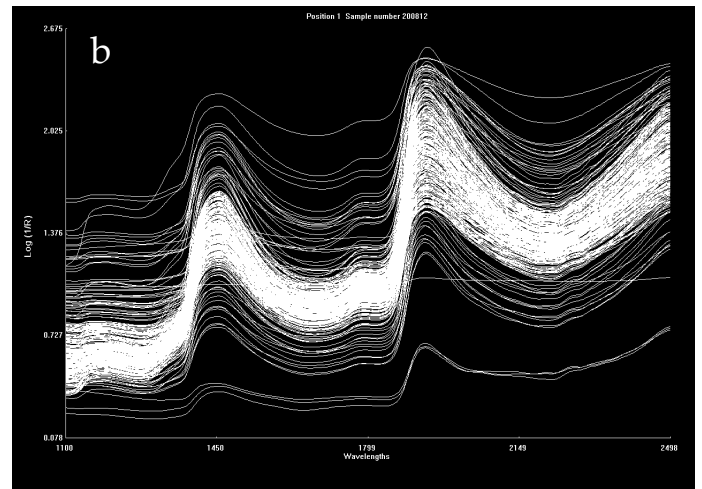
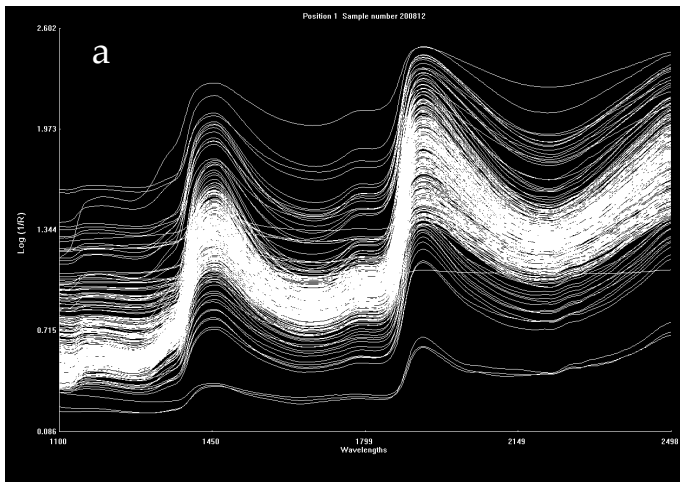
Annexe 11 : Photo cellule ronde pour passage des fumiers secs en SPIR



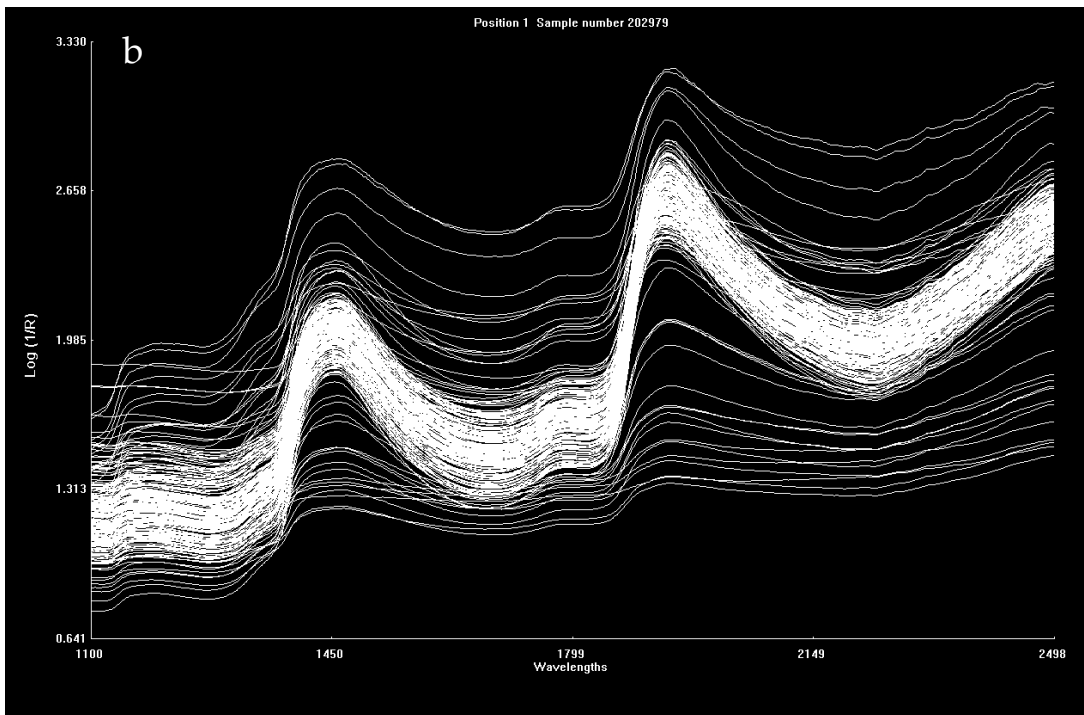
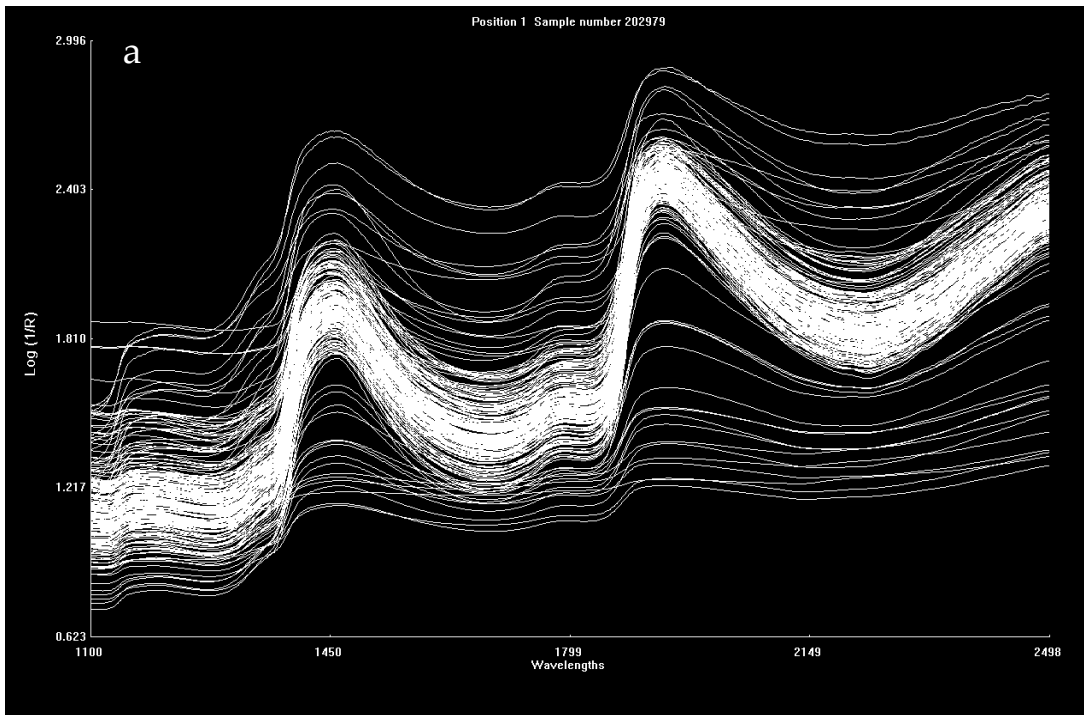
Annexe 12 : Photo du pot en verre pour passage de Lisier de porc en SPIR à la Réunion



Annexe 13 : Les 266 spectres totaux de Fumiers de bovins entre 1100 et 2500 nm. a fumiers frais, b fumiers frais standardisés, c fumiers sec, d fumiers sec standardisés



Annexe 14 : Les 157 spectres totaux de lisier de porc frais entre 1100 et 2500 nm. a spectres bruts, b spectres standardisés



Résumé

Les effluents d'élevages sont une source naturelle de fertilisants organiques. L'épandage de ces matériaux sur les sols agricoles permet à la fois d'exploiter cet amendement au profit de l'agriculture, et aussi permet un recyclage raisonnable de ces déchets.

Pour bien respecter les réglementations liées à l'environnement, les plans de fumure, les agriculteurs sont amenés à savoir la composition de ces effluents avant de les appliquer sur les sols. La spectroscopie proche infrarouge, méthode rapide et peu onéreuse, répond au besoin des agriculteurs tout en respectant l'environnement.

Dans cette étude le but était d'évaluer l'intérêt de la SPIR à prédire la composition des trois principaux effluents d'élevage produits en France (fumier de bovin, fumier de volaille et lisier de porc), en utilisant un modèle global qui regroupe les échantillons de France métropolitaine et de l'île de la Réunion.

Dans un premier temps, et pour pouvoir travailler avec les différents spectres, une standardisation est réalisée entre les trois appareils utilisés (Foss XDS du Cirad la Réunion, Büchi du LDAR Laon et le Foss XDS d'Arvalis).

Une analyse en composante principale est effectuée sur chacune des trois matrices étudiées. Cette étude a pu montrer que les échantillons de métropole sont différents de ceux de la Réunion.

Pour des contraintes de temps et d'argent les laboratoires d'analyse ne peuvent pas réaliser les analyses de références sur tous les échantillons collectés. Pour choisir les échantillons les plus représentatifs de l'ensemble, qui vont servir par la suite à l'établissement des modèles de prédictions, une méthode basée sur la distance au voisin le plus proche est utilisée.

Mots clés : spectroscopie proche infrarouge, fumier de bovin, fumier de volaille, lisier de porc, standardisation, analyse en composante principale.