

Programme de recherche et d'adaptation technologiques sur le traitement des fumiers

Qualité des boues de lisier de porc pour la fabrication d'engrais granulaires

Projet no. 603015

Rapport final

Université Laval (UL), Québec

Responsable scientifique : Léon Etienne Parent, professeur, département des sols et de génie agroalimentaire

Date de remise : 21 décembre 2006

Liste des participants

Liste des chercheurs impliqués :

Léon E. Parent (professeur)*, Cargèle Nduwamungu, Suzanne Allaire (professeure)*, Lotfi Khiari (professeur)*, Josée Fortin (professeure)*, Nicolas Samson, Marie-Hélène Lamontagne, Cindy Dallaire, Élisabeth Parent, Viviane Juneau, UL

M. Yves Bernard, ingénieur, responsable de projet*; M. Sylvain Savard, chimiste, Ph. D., responsable technique et chef d'expertise; M. Gerardo Buelna, docteur-ingénieur, expert sectoriel et chef d'expertise; M. Laurent Côté, ing. et agr., directeur; M. Louis Harvey, technicien terrain; M. Marc Genest, aide-technicien terrain; M. André Tremblay, technicien d'analyse

Caroline Côté, responsable de projet*, Lucie Maltais et Mylène Généreux, Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA), Saint Hyacinthe

Jérôme del Castillo (professeur)* et Francis Beaudry, chimiste, Faculté de Médecine Vétérinaire (FMV), Université de Montréal, Saint Hyacinthe

* Co-responsables (approbation requise)

Partenaires du projet :

Jean Vigneux, GSI Environnement Inc. et Julie Desforges, Les Composts du Québec Inc.
Rock Chabot, Envirogain Inc.

Québec, Le 21 décembre 2006

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX.....	4
LISTE DES FIGURES	5
RÉSUMÉ	6
1.0 INTRODUCTION	7
2.0 MATÉRIEL ET MÉTHODES	10
Suivi des procédés	11
2.1 Critères de stabilité biologique (U.Laval)	11
2.1.1 Sélection des solides biologiques et caractérisation chimique	11
2.1.2 Analyses biochimiques.....	13
2.1.3 Analyses de sol et essai d'incubation	14
2.1.4 Analyses statistiques.....	15
2.2 Développement des méthodes pour les polymères (CRIQ)	16
2.2.1 Les polymères de type polyelectrolyte : polyacrilamides (PAM) et acrylamides (CRIQ)	16
2.2.2 Débuts des essais en laboratoire.....	17
2.2.3 Développement de la méthode d'analyse des polyelectrolytes.....	20
2.2.4 Taux d'assimilation d'oxygène	21
2.3 Analyse des antibiotiques tylosine et chlortétracycline (FMV, U. Laval)	21
2.3.1 Dosage sur LC-ESI/MS/MS (FMV).....	21
2.3.2 Fixation de CTC et de TYL dans les sols (UL).....	23
2.3.3 Développement de méthodes (UL).....	23
2.4 Détection des microorganismes Pathogènes (IRDA).....	26
3.0 RÉSULTATS.....	27
3.1 Stabilité biologique (U. Laval).....	27
3.1.2 Analyses biochimiques des boues brutes.....	36
3.2 Résultats d'analyses : TAO, TEE ET MOT (CRIQ)	38
3.2.1 Méthode de dosage des polyélectrolytes cationiques (polyacrylamides).....	40
3.2.2 Résultats d'analyses des polyélectrolytes.....	41
3.3 Méthodologie d'analyse des antibiotiques (U. Laval, FMV)	43
3.3.1 Étalonnage du chromatographe et du spectromètre de masse (FMV).....	43
3.3.2 Fixation de la chlortétracycline et de tylosine dans le sol et mécanismes probables de transport	44
3.3.3 Tests ELISA de détection de CTC et de TYL effectués en 2005	44
3.3.4 Tests ELISA de détection de CTC et de TYL effectués en 2006	47
3.4 Analyses microbiologiques (IRDA)	49
3.4.1 Dénombrement des bactéries E. coli et des entérocoques	50
3.4.2 Dénombrement des bactéries Salmonella.....	51
3.4.3 Parasitologie	51
4.0 DISCUSSION	52
5.0 RÉFÉRENCES CITÉES	55
Stabilité du carbone et méthodes d'analyses de sol et d'AEO.....	55
CRIQ	58
Pour le développement de la méthode d'analyse des polyélectrolytes.....	58

Pour les analyses du taux d'assimilation en oxygène, de la teneur en eau et de la teneur en matière organique.	59
Antibiotiques	59
Pathogènes (IRDA)	61
6.0 TRANSFERT DES RÉSULTATS	62
Nos résultats sont transférables en vue des applications suivantes :	62
Voici les mécanismes à mettre en place pour assurer le suivi d'un transfert efficace :	62
7.0 DIFFUSION DES RÉSULTATS	63
8.0 ÉTUDIANTS GRADUÉS	63
ANNEXE 1	64
ANNEXE 2	
ANNEXE 3	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Codes d'identification des 30 amendements et engrais organiques testés	12
Tableau 2. Propriétés chimiques des 30 AEO.....	27
Tableau 3. Propriétés biochimiques de 30 AEO du Québec.....	28
Tableau 4. Propriétés des sols des essais de minéralisation de l'azote organique	29
Tableau 5. Corrélations entre les fractions organiques de 30 AEO.....	29
Tableau 6. Corrélation entre les indices d'humification et les extraits ADF-NDF de 30 AEO.....	30
Tableau 7. Corrélation entre les indices d'humification des 30 AEO	30
Tableau 8. Regroupement des 30 AEO selon l'ISB	32
Tableau 9. Minéralisation de l'azote organique de 12 AEO dans un sable et un loam.....	33
Tableau 10. Minéralisation nette du N organique de 12 AEO (4 AEO par groupe ISB).....	34
Tableau 11. Analyses biochimiques des boues brutes et traitées de deux origines en 2004 et 2005	36
Tableau 12. Composition des granules d'EOP fabriqués à l'aide de boues brutes ou compostées	37
Tableau 13. Caractéristiques des boues fraîches de Viaporc Inc. (23 novembre 2004).....	38
Tableau 14. Caractéristiques des boues fraîches de Viaporcs Inc. (28 Août 2005).....	38
Tableau 15. Caractéristiques des boues fraîches de Saint-Anselme-Envirogain (1 ^{er} décembre 2004).....	39
Tableau 16. Caractéristiques des boues fraîches de Saint-Anselme-Envirogain (28 août 2005)..	39
Tableau 17. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Saint-Anselme-Envirogain (24 mai 2005)	39
Tableau 18. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Saint-Anselme-Envirogain (23 janvier 2006)	40
Tableau 19. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Viaporc Inc. (24 mai 2005)	40
Tableau 20. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Viaporc Inc. (23 janvier 2006).....	40
Tableau 21. Résultats d'analyses des polyélectrolytes dans les boues et les composts.....	41
Tableau 22. Dosage de l'acrylamide (monomère) dans différents échantillons de boues et de composts.....	42
Tableau 23. Concentrations de référence pour la tylosine dans l'eau (la solution stock est préparée dans l'eau)	43
Tableau 24. Essais réalisés en 2005 pour déterminer les concentrations de TYL dans 5 g de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor selon différents paramètres testés en 2005	45
Tableau 25. Essais réalisés en 2005 pour déterminer les concentrations de CTC dans les échantillons de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor selon différentes conditions	46
Tableau 26. Essais réalisés en 2006 pour déterminer les concentrations de TYL dans les échantillons de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor après évaporation et conservation des échantillons dans un tampon McIlvain à pH 4,0	47
Tableau 27. Essais réalisés en 2006 pour déterminer les concentrations de CTC dans les échantillons de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor selon différentes conditions	48
Tableau 28. Analyses microbiologiques des biosolides bruts, compostés et granulés : CRIQ-technologie BIOSOR.....	49

Tableau 29. Analyses microbiologiques biosolides bruts, compostés et granulés : Envirogain-technologie BIOFERTIL.....	49
Tableau 30. Résumé des analyses diagnostiques sur les boues Biosor et Biofertile selon leur traitement dans les laboratoires participants	53

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Exemple de recherche sur banques de données (polymère LPM).....	18
Figure 2 Comparaison spectrale entre le polymère LPM et le sel de potassium de l'acide polyvinylsulfurique	19
Figure 3 Exemple de spectres infrarouges de différents polyacrylamides	19
Figure 4 Extraits aqueux du polymère LPM à différents pH.....	20
Figure 5. Formules chimiques des antibiotiques CTC et TYL.	22
Figure 6. Relation entre les indices DH (HD) et A6C.....	30
Figure 7. Relations entre les indices de stabilité du carbone.	31
Figure 8. Relations entre le N potentiellement minéralisable (g N minéral kg ⁻¹ N organique) et trois indices de stabilité du C.	35
Figure 9. Courbe d'étalonnage de la tylosine dans l'eau.	43

RÉSUMÉ

Les solides de séparation du lisier de porc ont un potentiel de valorisation comme engrais ou amendement organique. Cependant, leur introduction dans des formulations d'engrais organo-phosphatés requiert un contrôle de la qualité à la source. Les objectifs de ce projet sont de classer les boues de lisier de porc brutes ou compostées selon l'indice de stabilité biologique (ISB) ou le degré d'humification, d'évaluer la qualité chimique et microbiologique des boues brutes, compostées ou granulées, et développer des méthodes de détermination des poly-acrylamides (PAM) utilisés pour flocculer les solides et des antibiotiques tylosine (TYL) et chlortétracycline (CTC) utilisés comme facteurs de croissance dans les moulées animales. L'ISB est passé de 1 à 27% dans les boues brutes à plus de 50 après compostage. Le compostage a fait chuter la demande en oxygène de 92 à 99% et la concentration de pathogènes de plus de 99% par rapport aux boues brutes. Le laboratoire du CRIQ n'a pas détecté d'acrylamide (seuil : 90 $\mu\text{g PAM kg}^{-1}$) ou de PAM dans les boues brutes (seuil = 50 mg PAM kg^{-1}) ou compostées (seuil = 60-80 mg PAM kg^{-1}). Les antibiotiques solubles à l'eau ont été détectés à des seuils de 0.05 à 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ par LC-ESI-MS-MS et de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ par HPLC. Les tests ELISA ont détecté de la TYL et de la CTC dans les boues brutes. Les méthodes présentées pourraient être assemblées pour le suivi de la qualité des boues à des fins de production d'engrais organiques et organo-minéraux sécuritaires.

1.0 INTRODUCTION

La production durable d'engrais organiques (EO) ou organo-minéraux (EOM) demande un contrôle rigoureux de la qualité des matières premières. Les phases liquide et solide du lisier de porc peuvent être séparées mécaniquement ou chimiquement. La phase solide est enrichie en phosphore, oligo-éléments et substances exogènes comme des antibiotiques ou des polymères synthétiques utilisés dans la floculation des matières en suspension. Les solides de lisier de porc (SLP) peuvent être stabilisés par compostage ou autre traitement biologique. Les propriétés des boues traitées dépendent de la provenance du lisier, du type d'élevage et d'alimentation, et du type et de la quantité de la matière carbonée ajoutée. Ces boues stabilisées dégageant peu d'odeurs peuvent être utilisées comme EO ou EOM. La force motrice de la transformation de la matière organique fraîche et de l'efficacité des EO et EOM est l'humification, un processus qui convertit la matière organique en substances humiques (SH). Les SH améliorent les propriétés du sol et stimulent le métabolisme végétal (Alianiello et al., 1999). Pour être reconnu comme EOM, l'engrais doit contenir au moins 7,5% de carbone et la qualité de la matière organique est de première importance (Alianiello et al., 1999). Il faut être en mesure d'appliquer des méthodes analytiques aptes à classer les sources de matières organiques et d'en contrôler la qualité aux fins de fabrication d'EO et d'EOM. Le contenu des matières premières en pathogènes, antibiotiques et acrylamides reste toutefois peu documentée.

Linières et Djakovitch (1993) et Robin (1997) ont introduit l'indice de stabilité biologique (ISB) basé sur une analyse ADF-NDF des engrais et amendements organiques et l'ont relié à la minéralisation du carbone. Vaillancourt et al. (1999) ont développé des critères d'humification pour l'utilisation de la tourbe dans les EOM. La détermination du degré d'humification des matières premières est la première étape de leur évaluation commerciale (Alianiello et al., 1999). Au Québec, les produits de traitement des effluents d'élevage, souvent riches en Cu et en Zn, peuvent être comparés scientifiquement aux matières résiduelles fertilisantes ou MRF (http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/index.htm). Un enrichissement des SLP avec des engrais concentrés permet de les classer également comme engrais selon la Loi canadienne sur les engrais.

Les polymères organiques de types cationiques ou anioniques hydrosolubles, appelés polyélectrolytes, sont utilisés comme substance aidant à la coagulation dans les mélanges solide/liquide et se retrouvent alors majoritairement, après floculation, dans la partie solide du mélange. Les polymères cationiques à base de polyacrylamide sont les plus utilisés pour cette application et peuvent générer, lors de leur dégradation, le monomère acrylamide qui est considéré comme une substance toxique. Une revue de littérature sur l'analyse des agents coagulants et des agents floculants nous a permis de constater que la majorité des articles relevés traitent de l'analyse des floculants de type inorganique et sont beaucoup plus nombreux que les articles traitant des polymères organiques de type polyélectrolyte. Les analyses décrites se rapportent presque exclusivement à leur détermination dans les fractions liquides (*Standard Method For examination of Water and Wastewater* 1998, DIN 38409, part 20, 1989 et DIN 38409, part. 23, 1980). Environ 110 articles ont été répertoriés lors de la recherche initiale sur les agents coagulants de type polyélectrolyte et après une étape de sélection une vingtaine d'articles pertinents pour notre étude ont été consultés. Les méthodes d'analyses utilisées sont très variées : la colorimétrie (Sun Hui-Feng et al. 2001), la titration (I. Chiaki 1988 et 1989; L.K.Wang

et al. 1975), la rmn H¹ (Chang et al. 2002), les électrodes sélectives (M. Takashi et al. 2003), la luminescence (E.R. Alvarez-Roa et al. 1984), la turbidité (T. Hanasaki et al. 1990), la GC/MS (W.H. Ding et al. 2001), la LC/MS (I. Ferrer et al. 2001) et la chromatographie ionique (L. M. Nair et R. Saari-Norhaus 1998, C. E. Hoeft et R.L. Zollars 1994 et D. Murawski 1991). Les types de polyélectrolytes analysés sont également très variés (par exemple, les polymères cationiques : copolymères de polyacrylamide, sels d'ammonium quaternaire et les polymères anioniques : polyacrylamide, polyacrylate, sulfonate d'alkylbenzène linéaire LAS). Les principaux problèmes rapportés par les auteurs sont la présence d'interférences dans les eaux usées analysées qui nécessitent une étape de purification avant l'analyse des polymères (Sun Hui-Feng et Al. 2001; T. Hanasaki et Al. 1994) et le grand nombre de structures parfois très différentes des polyélectrolytes. La complexité, la réactivité et la grande variabilité des macromolécules à la base des polyélectrolytes sont également citées comme des facteurs négatifs reliés à l'analyse de ces polymères. Ces macromolécules peuvent exister sous forme de copolymères et posséder des charges positives (cationiques, ex. : amines quaternaires) ou négatives (anioniques, ex. : carboxylates).

Incorporés dans les moulées animales à des fins non thérapeutiques à une dose d'antibiotique variant de 3 à 220 g Mg⁻¹ de moulée selon le type et la grosseur de l'animal et le type d'antibiotique (plus de 90% de leur utilisation en agriculture aux E-U et 70% dans l'UE), les antibiotiques vétérinaires améliorent l'absorption des aliments et le taux de croissance de poids vif et neutralisent les effets de la surpopulation et d'hygiène déficiente dans les élevages intensifs selon les quatre mécanismes suivants : inhibition d'infections sub-cliniques; réduction de métabolites microbiens réduisant la croissance; réduction des besoins nutritifs microbiens; prélèvement supérieur des nutriments à travers une paroi intestinale plus mince (Kumar et al., 2005a). Jusqu'à 90% des antibiotiques ingérés par les animaux sont excrétés (urine + fèces : traces à 216 mg L⁻¹ de boue) et peuvent être dispersés dans l'environnement après leur épandage et s'y retrouver sous forme soluble dans l'eau ou fixés sur des particules du sol (Kumar et al., 2005a; Tolls, 2001; Davis et al., 2006). Bien que leur toxicité directe sur les plantes, la faune et la flore du sol soit peu probable en raison de leur faible concentration dans les effluents, un effet indirect d'applications répétées sur l'écologie microbienne du sol, les populations de bactéries résistantes et la chaîne alimentaire n'est pas écartée (Kumar et al., 2005a). Malgré de grandes préoccupations, les connaissances à leur sujet sont menues sur leur présence dans l'environnement, leur transport et leur dégradation (Kümmerer, 2003). Les antibiotiques oxytétracycline et tylosine semblent peu affecter la faune du sol (Baguer et al, 2001). En particulier, la tylosine et la chlortétracycline (2 de 9 antibiotiques administrés aux porcs à des fins non thérapeutiques, Kumar et al., 2005a) sont excrétés efficacement en raison de leur polarité élevée. Des bactéries et gènes de résistance peuvent les accompagner dans les effluents. L'épandage répété de lisier de porc directement sur les sols agricoles peut donc contribuer au développement de bactéries résistantes aux antibiotiques chez l'homme (Advisory committee on animal uses, 2002). Bien que les risques de prélèvement d'antibiotiques par les plantes apparaissent faibles (Thiele-Bruhn, 2003), Elder et al. (1993) et van Den Braak et al. (2001) ont trouvé que le portage de bactéries intestinales résistantes aux antibiotiques était plus élevé chez les végétariens que chez les consommateurs de produits animaux. Dans des essais en serre sur 3 à 6 semaines, le maïs, l'oignon et le chou ont absorbé de la chlortétracycline (CTC) à des concentrations variant de 2 à 17 ng CTC g⁻¹ de matière fraîche, mais non la tylosine (Kumar et al., 2005b). La stérilisation thermique des aliments peut diminuer substantiellement le portage de

bactéries intestinales résistantes aux antibiotiques chez l'homme (Corpet, 1988). Le mûrissement du fumier pendant un mois réduit considérablement sa concentration en antibiotiques (Kumar et al., 2005a). Toutefois, la combinaison d'un procédé de traitement des lisiers et de la granulation des solides par extrusion pourrait diminuer davantage la charge de différents déterminants de la résistance aux antibiotiques. Ces traitements pourraient assurer l'innocuité des légumes recevant des EO et des EOM à base de SLP.

Les lisiers de porc peuvent contenir des micro-organismes responsables de gastro-entérites chez l'humain, notamment les bactéries du genre *Salmonella* et les protozoaires du genre *Cryptosporidium*. L'épandage des engrais organiques représente donc un risque biologique potentiel pour l'eau et les produits destinés à la consommation humaine ou animale. Il est toutefois reconnu que le traitement des lisiers permet d'abaisser significativement les populations de micro-organismes, dont ceux qui sont potentiellement pathogènes pour l'humain. Des stratégies telles que la digestion anaérobie ou aérobie ainsi que l'entreposage des lisiers deviennent particulièrement utiles lorsqu'il est difficile de respecter un délai suffisant entre l'épandage et la récolte, permettant de réduire le risque de contamination des cultures destinées à la consommation humaine et animale. L'effet de l'entreposage sur les pathogènes s'applique aussi aux fumiers solides, quoique c'est le compostage qui demeure la méthode de choix pour l'assainissement de ces derniers. Ce projet de recherche permettra de préciser l'impact du processus de granulation de la fraction solide de lisier de porc sur les populations de micro-organismes indicateurs et pathogènes. Ainsi, l'innocuité du produit final pourra être établie.

Le but de ce projet est donc de développer des critères de qualité et d'innocuité pour la valorisation des boues de traitement du lisier de porc comme engrais dans les cultures maraîchères et les méthodes analytiques correspondantes. Les systèmes de traitement étudiés ceux du CRIQ, d'Envirogain et de GSI Environnement (Les Composts du Québec). Nous avons élaboré des critères ISB chez les EO disponibles au Québec. Des suivis de pathogènes (IRDA) et de l'ISB ont été effectués sur les SLP plutôt que sur la fraction liquide ou le lisier brut. Nous avons élaboré des méthodes sur les polymères (CRIQ) et les antibiotiques (FMV et UL). Pour le CRIQ, le but de cette activité du projet était de développer une méthode d'analyse permettant le dosage des polyélectrolytes cationiques de type polyacrylamide dans les boues de traitement du lisier de porc et les amendements organiques pouvant être fabriqués à partir de ces boues (composts, granules).

2.0 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Modus operandi

Les trois méthodologies à développer pour l'évaluation de la qualité des boues portent sur la stabilité du carbone des amendements et engrais organiques (AEO), les poly-acrylamides et les antibiotiques. La méthode de mesure de la stabilité du carbone fut élaborée par C. Nduwamungu et L.E. Parent de l'UL sur 30 amendements et engrais organiques. La méthode d'analyse des polyacrylamides et acrylamides (PAM) dans les boues a été élaborée par S. Savard et son équipe du CRIQ sur des boues provenant des procédés Biosor et Biofertile. Actuellement, il n'existe aucun laboratoire universitaire au Canada qui effectue des analyses d'antibiotiques vétérinaires sur les fumiers. Comme les antibiotiques sont souvent instables à l'air et à la lumière, leur détection est difficile. Les équipements utilisés sont le LC-MS et les tests ELISA. Un premier essai d'étalonnage d'un LC-MS a été effectué par J. del Castillo et F. Beaudry à la FMV sur la tylosine. A l'UL, S. Allaire a enrichi des sols en chlortétracycline et tylosine et les a analysés sur HPLC. Pour les boues, il est difficile jusqu'à présent de récupérer quantitativement la tylosine et la chlortétracycline. J. Fortin travaille sur ce problème et déjà trois professionnelles de recherche ont été impliquées. La détermination des microorganismes pathogènes a été effectuée par C. Côté et son équipe de l'IRDA (St-Hyacinthe).

Le CRIQ et l'UL étaient liés par une convention de recherche. Ce rapport final présente les travaux qui ont été réalisés par le Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ) depuis le début du projet à l'été 2004. La nature des travaux avait été convenue par contrat entre l'Université Laval et le CRIQ en date du 5 mars 2004. Le CRIQ devait réaliser les travaux suivants :

- L'analyse du taux d'assimilation en oxygène (TAO) (stabilité biologique) de boues de lisier de porc et de composts produits à partir de ces boues;
- Le développement d'une méthode d'analyse des polyélectrolytes dans les boues de traitement physico-chimique du lisier de porc et dans les composts produits à partir de ces boues;
- L'analyse des polyélectrolytes dans des boues produites par des fermes effectuant le traitement physico-chimique du lisier de porc.

Les résultats obtenus sont présentés aux sections suivantes. La section 2.2.1 présente la description complète des travaux qui ont été réalisés dans ce rapport de même que les travaux qui concernent le développement de la méthode d'analyse des polymères ainsi que les hypothèses préliminaires qui ont servi au développement de la méthode d'analyse alors que la section 3.2 présente les résultats d'analyse des polymères et du taux d'assimilation en oxygène (stabilité biologique) des boues et des composts. À l'annexe 1 du rapport nous retrouvons la description détaillée de la méthode d'analyse des polymères « Dosage des polyélectrolytes cationiques (polyacrylamides) » qui a été développée dans ce projet. Une méthode permettant le dosage de l'acrylamide (monomère) dans les mêmes substrats et basée sur l'article de K. Grob et ses collaborateurs (2003) a également été utilisée en cours de projet. Ces travaux complètent la

réalisation de ce mandat à l'intérieur du projet du professeur Léon-Étienne Parent de l'Université Laval pour le CORPAQ : « Qualité des boues (biosolides) de lisier de porc pour la fabrication d'engrais granulaires ».

Suivi des procédés

En 2004 et 2005, 8 boues provenant des procédés Biosor (<http://www.biosor.com/>) et Biofertile (<http://www.envirogain.com/>) ont été analysées en trois répétitions sous forme brute, compostée chez Les Composts du Québec ou granulée en laboratoire. Un compostage de 3 mois a été réalisé après avoir mélangé 2 volumes de boues à un volume de tourbe de sphaigne et 3 volumes d'écorce pour un volume total d'environ 2 m³. Le séchage des boues brutes ou compostées a été effectué par les laboratoires où ont été effectuées les analyses. L'échantillonnage des boues brutes ou compostées a été effectué par l'UL et le CRIQ. La granulation a été effectuée à l'UL à l'aide d'un broyeur à viande industriel. Les suivis ont porté sur les analyses chimiques et biochimiques (UL), les antibiotiques (UL), les PAM (CRIQ) et les pathogènes (IRDA).

2.1 Critères de stabilité biologique (U.Laval)

2.1.1 Sélection des solides biologiques et caractérisation chimique

Trente amendements ou engrais organiques (AEO) ont été récoltés sur la place du marché ou sur des fermes (Tableau 1). Les échantillons furent séchés à 40°C pendant 24 à 72 h, moulus à < 0.25 mm pour l'analyse élémentaire, < 1 mm pour le fractionnement de la matière organique (AFNOR, 2005) et < 2 mm pour les autres analyses, puis entreposés à -4°C dans des contenants en polyéthylène scellés de 0,5 L. Les AEO furent analysés pour leurs contenus totaux en C et en N avec un appareil CNS 2000 Leco analyzer (Leco Corp., St-Joseph, MI). Ils furent aussi digérés au four micro-ondes (Multiwave 3000, Anton Paar® GmbH PerkinElmer, A-8054 Graz, Austria) dans un mélange HNO₃-H₂O₂ suivi d'une filtration (Whatman no. 42) et d'un ajout de 15 ml d'acide perchlorique. Les concentrations en Al, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Mo, Co, Ni furent déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique (AAAnalyst 200, PerkinElmer, Shelton, CT). Le Na et le K furent quantifiés par spectroscopie d'émission. Les concentrations de As, B, Cd, Cr et Hg furent déterminées par spectroscopie d'émission dans le plasma (OPTIMA 4300DV, PerkinElmer, Wellesley, MA). Le P fut déterminé par colorimétrie (Tandon et al., 1968) sur Spectronic 301 (Milton Roy Company, Pittsburgh, PA). La perte au feu (PAF) fut déterminée par combustion (Thermolyne, Barnstead International, Dubuque Iowa) à 550°C pendant 16 h. Le contenu en cendres en % fut calculé par différence entre 100% et PAF.

Le carbone actif fut déterminé par oxydation dans 0.02 M KMnO₄ à pH 7.2 (Weil et al., 2003). Brièvement, 200 mg d'AEO furent mis en contact avec 30 ml de 0.02 M KMnO₄ pendant 15 min à 200 rpm (Innova 2100, New Brunswick Scientific Co. Inc., Edison, NJ). La suspension fut centrifugée (Sorvall RC 5C Plus, Newtown, CT) pendant 5 min à 1460 Xg et filtrée à ≤ 0.45 μm (Millipore Corp., Bedford, MA). Un aliquot de 0.2 ml dilué à 10 ml avec de l'eau bi-distillée fut analysé par colorimétrie à 550 nm (Spectronic 301). Les standards furent préparés avec une solution diluée de 0.02 M KMnO₄ à pH 7.2, et le C actif (AC) fut obtenu comme suit (Eq.1):

$$AC \text{ (mmol kg}^{-1}\text{)} = 0.75[20 \text{ mmol L}^{-1} - (a + b \cdot \text{absorbance})][(0.03 \text{ L})/(0.0002 \text{ kg})] \quad (1)$$

où 20 mmol L⁻¹ est la concentration initiale de KMnO₄, *a* est l'origine et *b* est la pente de la courbe standard, 0.03 L est le volume de 0.02 M KMnO₄, 0.0002 kg est le poids d'AEO et 0.75 est une constante qui suppose qu'une mol de KMnO₄ réagit avec 0.75 mol de CA (Blair et al., 1995).

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

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

2.1.2 Analyses biochimiques

Le C soluble à l'eau (CSE) fut extrait de 5 g d'AEO avec 200 ml d'eau bi-distillée. Le mélange fut agité pendant 4 h à 300 rpm, centrifugé pendant 60 min à 5860 \times g et filtré sous vide à $\leq 3 \mu\text{m}$ (Millipore Corp., Bedford, MA) (Ohno and Crannel, 1996). Le filtrat fut centrifugé à nouveau pendant 10 min à 5860 \times g et filtré sous vide à $\leq 0.45 \mu\text{m}$ (Ohno et Erich, 1997). Le WEOC fut mesuré sur TOC-V CSN/ASI-V Shimadzu analyzer (Shimadzu corp., Kyoto, Japan) avec du carbone organique non purgeable (NPOC) option et du PHP (potassium hydrogen phthalate) comme standard (Ohno et Erich, 1997). Le C organique fut extrait au pyrophosphate (CEP) à partir de 0.3 g d'AEO et de 30 ml de 0.1 M pyrophosphate de sodium (McKeague, 1967) et mesuré par TOC comme pour WEOC. Les extraits NDF (Neutral Detergent Fibre), ADF (Acid Detergent Fibre) et ADL (Acid Detergent Lignin) (Van Soest, 1963) furent obtenus avec un appareil Ankom^{200/220} fibre analyzer (Ankom Technology corp., Macedon, NY) (Robin, 1997) et le standard XP U44-162 (AFNOR, 2005). La CF (Fibre brute) fut extraite d'échantillons indépendants selon la procédure Wende avec le standard NF V03-040 (AFNOR, 1993). Les fractions NDF, ADF et ADL furent calculées sur base de PAF. Selon Sharma (1996), la fraction NDF est faite d'hémicelluloses, de cellulose, et de lignine+cutine, la fraction ADF contient de la cellulose et de la lignine, et la fraction ADL contient de la lignine et de la cutine. Les fractions furent calculées comme suit (Eqs. 2~5):

$$\text{SOL} = \text{PAF}/\text{PAF} - \text{NDF} \quad (2)$$

$$\text{HEM} = \text{NDF} - \text{ADF} \quad (3)$$

$$\text{CEL} = \text{ADF} - \text{ADL} \quad (4)$$

$$\text{LIC} = \text{ADL} \quad (5)$$

où SOL, HEM, LIC et CEL, sont les fractions soluble, hémicelluloses, lignine+cutine et cellulose, respectivement, et PAF/PAF signifie que les fractions ont été converties en % relatif au PAF. Le calcul de l'ISB fut effectué comme suit (Linières et Djakovitch, 1993) :

$$\text{ISB} (\%) = 211.2 - 2.009\text{SOL}(\%) - 2.378\text{HEM}(\%) + 0.840\text{LIC}(\%) - 2.216\text{CF}(\%) \quad (6)$$

où CF est le contenu en cellulose brute. La FRC (Robin, 1997) fut calculée selon l'Éq. 7, où SOL, HEM, LIC, CEL et CENDRE furent exprimés sur base de matière sèche (MS) en remplaçant PAF/PAF dans l'Éq. 2 par PAF/MS:

$$\text{FRC} (\%) = 0.3221\text{SOL}(\%) - 0.7155\text{HEM}(\%) + 0.6717\text{CEL}(\%) + 1.8919\text{LIC}(\%) + 0.0271\text{CENDRE}(\%) \quad (7)$$

L'indice au pyrophosphate (PI) fut déterminé sur 0.5 g d'AEO agité dans 50 ml de pyrophosphate de sodium 0.025 M à 300 rpm dans des flacons de 250-mL pendant 16 h. Le mélange fut filtré à travers un papier filtre Whatman no. 42 et dilué à 250 ml avec de l'eau distillée (Parent et Caron, 1993). Les substances humiques furent extraites avec du NaOH 0.1 M (Kuwatsuka et al., 1992; Ikeya et Watanabe (2003). En bref, un échantillon d'AEO contenant 250 mg de C organique fut introduit dans 75 ml de NaOH 0.1 M dans un tube centrifuge de 250 ml centrifuge et extrait à 300 rpm pendant 24 h. Après avoir ajouté 2.25 g de Na_2SO_4 , le mélange fut centrifugé à 10 000 \times g pendant 30 min et filtré sous vide à $< 0.45 \mu\text{m}$. Le filtrat fut récupéré dans des flacons de 100 ml

(extrait A). Le résidu et le papier filtre furent extraits à nouveau pendant 1 h comme précédemment (extrait B). Le résidu fut à nouveau extrait de la même façon (extrait C). Vingt ml de chaque extrait furent combinés pour analyse sur TOC après une dilution 1:6 dans de l'eau bi-distillée. L'extrait combiné fut aussi dosé par colorimétrie à 400 nm et 600 nm. Les indices d'humification A6C et $\Delta\log K$ furent calculés comme suit (Ikeya et Watanabe, 2003) (Eqs. 8-9):

$$A6C = A_{600}/C \quad (8)$$

$$\Delta\log K = \log(A_{400}/A_{600}) \quad (9)$$

où C est la concentration en C organique dans l'extrait NaOH 0.1 M (mg C ml⁻¹) et A₄₀₀ et A₆₀₀ sont des lectures en absorbance à 400 et 600 nm, respectivement. Des spectres de fluorescence entre 300 et 480 nm avec excitation à 254 nm (Zsolnay et al., 1999) furent aussi déterminés dans l'extrait combiné à l'aide d'un spectromètre à luminescence Aminco-Bowman® series 2 (Thermo Electron Corp., Waltham, MA). En bref, le pH initial fut ajusté à 8 à l'aide de HCl 2 N (Milori et al., 2002). La concentration de C fut ajustée à 5 mg C L⁻¹ (Yang et Zhang, 1995) pour réduire l'influence de la concentration sur la qualité du spectre (Ewald et al., 1988). L'influence de l'absorbance sur le spectre de fluorescence fut corrigé par l'absorbance à 254 nm obtenue sur spectrophotomètre UV-visible Lambda40 (PerkinElmer, Boston, MA) et en multipliant le spectre par e^α, où α (cm⁻¹) est l'absorbance à 254 nm (Cox et al., 2004). Le rapport du spectre de fluorescence intégré entre 435 et 480 nm à celui du spectre intégré entre 300 et 345 nm fut calculé comme suit (Zsolnay et al., 1999) (Eq. 10):

$$HD = \frac{\int_{345}^{480} f(x)dx}{\int_{300}^{435} f(x)dx} \quad (10)$$

où f(x) est le spectre corrigé, x est la longueur d'onde (nm) et HD est le degré d'humification.

2.1.3 Analyses de sol et essai d'incubation

Les sols furent analysés comme suit: pH (H₂O ou 0.01 M CaCl₂) dans un rapport 1:2 sol:solution, texture par la méthode hydrométrique (Gee et Bauder, 1986), et P, K, Ca et Mg selon Mehlich III (Mehlich, 1984). Le N inorganique fut extrait avec CaCl₂ 0.01 M dans un rapport de 1g de sol et de 10 ml de solution (Dou et al., 2000). Les extraits furent réfrigérés à 4°C et analysés en dedans de 24 h ou acidifiés à pH 3 avec H₂SO₄ (2 mol L⁻¹) pour entreposage prolongé (Hofer, 2003; Knepel, 2003). Les ions NH₄⁺-N, NO₃⁻-N et NO₂⁻-N furent déterminés par colorimétrie sur Lachat (Lachat instruments, Loveland, CO). Les C et N totaux furent déterminés sur analyseur CNS Leco2000.

Comme les propriétés du sol et la méthode de préparation influencent la quantité de N potentiellement minéralisable dans les AEO (Cabrera, 1993; Gordillo et Cabrera, 1997b), nous avons sélectionné deux types de sol contrastants et une méthode standardisée. Les sols furent prélevés en vrac dans la couche arable (0-20 cm) et tamisés à < 2 mm juste avant le début de l'incubation. Douze AOE d'ISB variables furent moulus à < 2 mm et incubés dans un sable et un loam limoneux 21°C (Kruse et al. 2004) et 75 % de la capacité au champ (CC) (Thuriès et al.,

2001) pendant 26 semaines dans des contenants en polyéthylène perforés de 1 L non scellés pour permettre la circulation de l'air et minimiser l'évaporation. Les AEO furent ajoutés à 1 kg de sol de façon à fournir 45 mg de N organique (N_{org}) par kg de sol ou $\approx 100 \text{ kg } N_{org} \text{ ha}^{-1}$. La somme de N organique et inorganique était de 104 à 199 kg N ha^{-1} selon l'AEO. Le contenu en eau fut ajusté à la CC chaque semaine. Les 78 unités expérimentales furent disposés selon un plan factoriel (2 sols X 12 AEO plus témoins) complètement aléatoire avec 3 répétitions. Des sous échantillons de 25 g furent récoltés aux temps 0, 0.42 (72 h), 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 et 26 semaines analyses de N inorganique. Le N total fut déterminé après 0, 4, 8, 12, 16, 20 et 26 semaines. Le taux de minéralisation cumulatif (NMR) fut obtenu à partir du suivi du N inorganique (López-Tercero et al., 2005) ou de la perte de N organique (He et al., 2000). Le taux net de minéralisation cumulatif ($NMR_{net-soil}$, $\text{mg } N_{min} \text{ kg}^{-1} \text{ soil}$) fut calculé par différence entre le N inorganique à une date donnée et la concentration initiale. Le taux apparent de minéralisation cumulatif ($NMR_{app-soil}$, $\text{mg } N_{min} \text{ kg}^{-1} \text{ soil}$) fut calculé par différence entre le N organique initial et mesuré à une date donnée. Le N organique fut calculé par différence entre le N total et le N minéral. La perte de N inorganique par volatilisation ou dénitrification fut estimé par différence entre le N total initial et final. Les taux cumulatifs de minéralisation de l'azote furent calculés sur la base du N organique ajouté comme suit (Preusch et al., 2002; Hanselman et al., 2004):

$$NMR_{net-OAF} (\text{g } N_{min} \text{ kg}^{-1} N_{org}^{OAF}) = \frac{NMR_{net-soil}^{OAF} - NMR_{net-soil}^{control}}{N_{org}^{OAF}} \times 1000 \text{ g } \text{kg}^{-1} \quad (11)$$

$$NMR_{app-OAF} (\text{g } N_{min} \text{ kg}^{-1} N_{org}^{OAF}) = \frac{NMR_{app-soil}^{OAF} - NMR_{app-soil}^{control}}{N_{org}^{OAF}} \times 1000 \text{ g } \text{kg}^{-1} \quad (12)$$

où $NMR_{net-soil}^{OAF}$ et $NMR_{app-soil}^{OAF}$ sont les taux net et apparent de minéralisation, respectivement; $NMR_{net-soil}^{control}$ et $NMR_{app-soil}^{control}$ sont les mêmes taux dans le traitement témoin sans AEO; et N_{org}^{OAF} est le N organique ajouté. Les données de minéralisation furent ajustées aux modèles suivants :

$$N_{min} = N_e + (N_o - N_e)e^{-he^{-kt}} - (N_o - N_e)e^{-h} \quad (13)$$

$$N_{min} = N_e + (N_o - N_e)(1 - e^{-kt}) \quad (14)$$

où N_{min} est le N minéral cumulé ($\text{g } N \text{ kg}^{-1}$); N_e est le N minéralisé ou immobilisé durant les premières deux semaines de transformation rapide ($\text{g } N \text{ kg}^{-1}$) (Wang et al., 2003); N_o est le N potentiellement minéralisable ($\text{g } N \text{ kg}^{-1}$); h (sans unité) et $k \text{ sem}^{-1}$) sont des constantes de proportionnalité (France et Thornley, 1984; Ellert et Bettany, 1988); et t est le temps débutant à la troisième semaine.

2.1.4 Analyses statistiques

L'analyse spectrale numérique fut effectuée avec la procédure trapz(x,y) de Matlab vs. 7.0 pour Windows (Mathworks Inc, Natick, MA) (Gilat, 2005). Les régressions et corrélations furent calculées sur SPSS vs. 11.5 pour Windows (SPSS Inc., 2002, Chicago, IL) et SAS vs. 8.0 pour Windows (SAS Institute Inc., 2001, Cary, NC). Les AEO furent classés par la procédure hiérarchique de SPSS vs. 11.5. Les courbes furent tracées sur Excel vs.9 pour Windows (Microsoft office, Cambridge, MA). La procédure NLIN a permis de générer des paramètres selon la méthode

itérative de Marquardt. Le meilleur ajustement était celui qui montrait la plus petite racine carrée de l'erreur moyenne (RMSE) (Agbenin et al., 1999) comme suit (Eq. 15):

$$RMSE = \left(\frac{RSS}{n - p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

où RSS est la somme des carrés résiduelle, n le nombre d'observations et p le nombre de paramètres estimés dans le modèle. Le coefficient de corrélation de Pearson entre les paramètres doit être inférieur à 0.9 dans les régressions non linéaires (Robinson 1985). Il y avait aussi des restrictions sur N_e et N_o car N_e doit être égal ou un peu plus élevé que la plus grande valeur pendant les deux premières semaines d'incubation et N_o doit se rapprocher de la valeur observée du N minéralisé cumulatif observé et plus petit que $1000 \text{ g N}_{\text{min}} \text{ kg}^{-1} \text{ N}_{\text{org}}$ (Dendooven et al., 1995). La procédure GLM de SAS fut utilisée pour tester l'interaction sol par AEO et pour calculer les contrastes entre trois groupes de stabilité du C. Le coefficient d'efficacité de l'azote (NEC en %) fut calculé comme suit:

$$NEC = 100 \frac{N_o + \text{added } N_{\text{inorganic}}}{\text{added } N_{\text{inorganic}} + \text{added } N_{\text{organic}}} \quad (16)$$

2.2 Développement des méthodes pour les polymères (CRIQ)

2.2.1 Les polymères de type polyelectrolyte : polyacrilamides (PAM) et acrylamides (CRIQ)

Les travaux suivants ont été réalisés sur les polymères de type polyelectrolyte :

- La revue de littérature sur les méthodes d'analyses des polymères;
- Le choix des méthodes d'analyses;
- Les essais préliminaires sur les méthodes d'analyses retenues;
- Le développement de la méthode d'analyse des polymères;
- La détermination du pourcentage de récupération des polymères de la méthode d'analyse retenue;
- La validation de la méthode d'analyse retenue avec divers polymères commerciaux;
- L'analyse des polymères sur divers types de boues et de composts issus de systèmes pleine grandeur de traitement du lisier de porc.

Pour la suite du projet et, en accord avec les lectures effectuées, il a été convenu d'expérimenter une étape de prépurification des polyelectrolytes avant leur analyse. La procédure suggérée pour réaliser les essais est la suivante :

- La solubilisation du polymère dans l'eau par extraction solide/liquide après une dispersion de l'échantillon solide dans l'eau;
- La filtration ou la centrifugation du mélange pour réaliser la séparation solide-liquide;
- Une étape de prépurification du filtrat par extraction sur phase solide (SPE, résine ionique, C18, C8 ou charbon activé) sera peut-être nécessaire, surtout pour les polymères cationiques;
- Le dosage des polymères par titration, colorimétrie, spectroscopie infrarouge ou spectroscopie UV-Visible.

Cette procédure a été sélectionnée, au détriment de la chromatographie ionique ou de la HPLC, en tenant compte que la méthode qui sera développée devra, pour être applicable, être universelle, rapide et la plus simple possible. L'utilisation de la chromatographie liquide pour isoler et quantifier ces substances est complexe par la grande sélectivité des colonnes et des éluants et la vaste distribution des masses molaires de ces polymères. Les polymères cationiques et anioniques utilisés pour les essais sont les suivants :

- Un polymère commercial cationique (provenant de LPM technologies inc.);
- Un polymère cationique de référence (polyvinylsulfuric acid potassium salt, Sigma-Aldrich);
- Un polymère anionique de référence (1,5-diméthyl-1,5-diazaundecaméthylène polyméthobromide (Hexadiméthrine Bromide), Sigma-Aldrich).

2.2.2 Début des essais en laboratoire

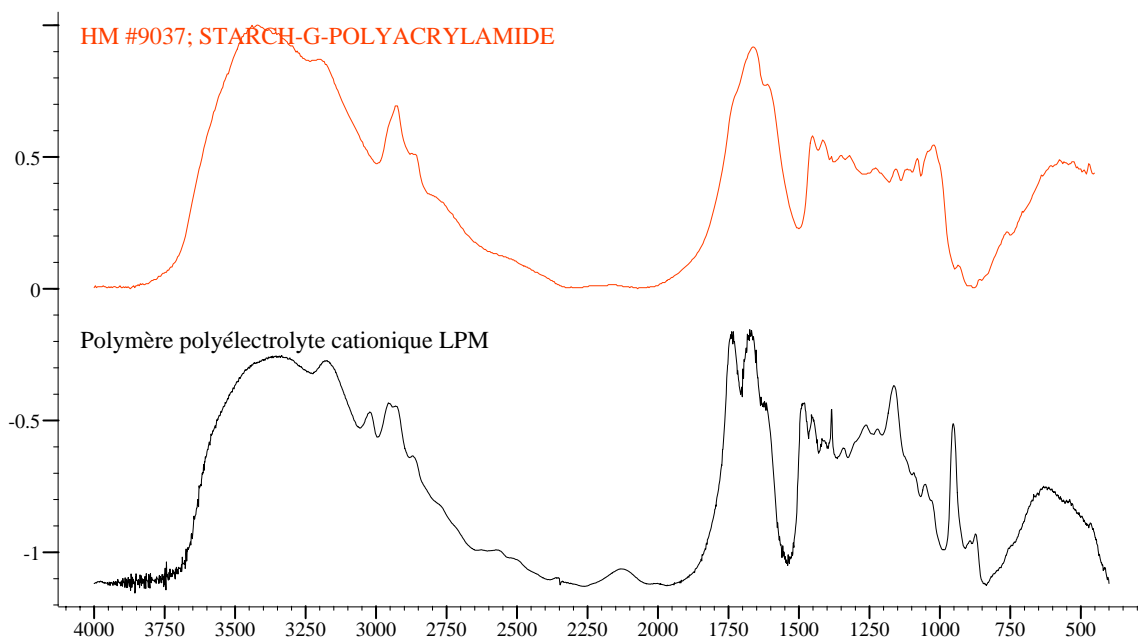
Les essais d'analyse sur le polymère cationique LPM ont démontré que la spectroscopie infrarouge est très efficace pour différencier les différents types de polymères utilisés pour la coagulation. Un exemple d'identification de ce polymère par recherche sur banques de données numériques (Sadler/BioRad) est présenté à la figure 1.

Des essais d'identification similaires ont été effectués avec succès sur le sel de potassium de l'acide polyvinylsulfurique et le bromure d'hexadiméthrine. Les spectres infrarouges de ces polymères diffèrent entre eux. Par exemple (figure 2), le spectre du sel de potassium de l'acide polyvinylsulfurique ne possède pas de pic d'absorbance dans la région de $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ contrairement à celui du polymère LPM. Ainsi, chaque famille de polymères possède ses absorbances spécifiques.

Les résultats de ces premiers essais d'analyses de polyélectrolytes en laboratoire semblent donc indiquer que la méthode de détermination infrarouge des polymères serait valable seulement si l'on restreint le nombre de classes de polymères à analyser. Dans le cas qui nous intéresse, comme la majorité des polymères ou copolymères (polyélectrolytes cationiques ou anioniques) utilisés commercialement sont de type polyacrylamides et/ou polyacrylates et que ces polymères possèdent une signature infrarouge similaire (figure 3), les données de validation de la méthode devront être effectuées sur ce type de polymère à moins d'indication contraire.

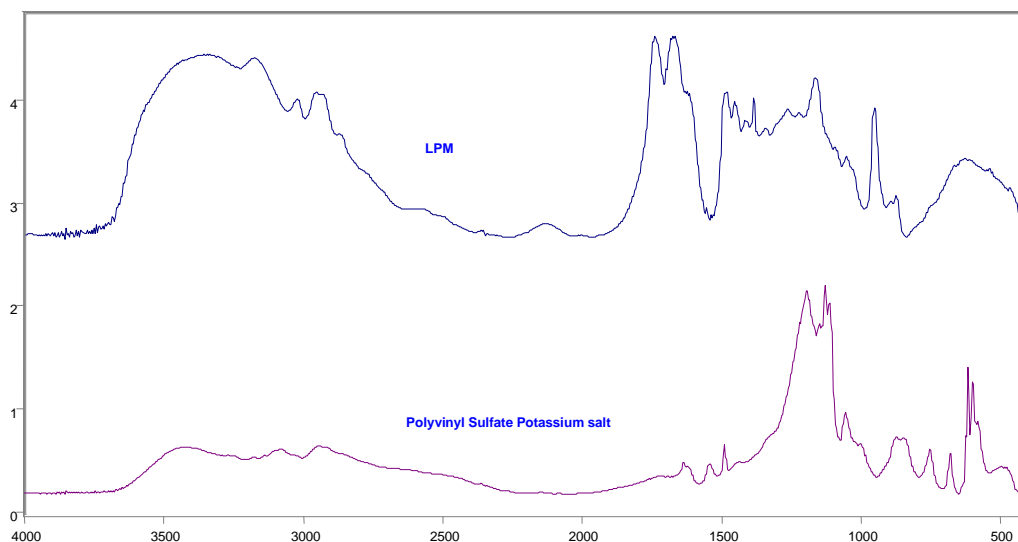
Malheureusement, les essais subséquents effectués ont démontré que la méthode par spectroscopie infrarouge manque de sensibilité en milieu aqueux pour un dosage quantitatif à faible concentration des polyélectrolytes. La présence des bandes d'absorption de l'eau près de $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ accentue le bruit de fond à ces fréquences et augmente donc la limite de détection effective.

L'effet du pH sur la sensibilité des absorptions à $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ et à $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ (fonctions carbonyles des sections acrylate et acrylamide du polymère) est important, un facteur d'augmentation de quatre fois est observé en milieu acide par rapport à une analyse en milieu neutre (figure 4). Un facteur aussi important est remarqué en milieu basique mais on observe alors une modification des longueurs d'ondes d'absorption (déplacement vers les grandes longueurs d'ondes) causée par la formation de carboxylates sur les fonctions acides libres.



Name	Value	Unit
Title	STARCH- G-POLYACRYLAMIDE	
Source of Sample	L. K. Varma, Indian Institute of Technology, Centre for Materials, New Delhi, India	
Technique	KBr	
Formula	C.3.H.5.N.1.O.1.- C.6.H.10.O.5.	
Comments	Method Of Synthesis= grafting of an aqueous solution of starch with acrylamide in the presence of ceric ammonium nitrate Chemical Description= 53.7% polyacrylamide Physical Description= beige powder	
Classification	POLYAMIDES	
Synonyms	STARCH- GRAFT- POLYACRYLAMIDE	

Figure 1 Exemple de recherche sur banques de données (polymère LPM)



Absorbance / Wavenumber (cm-1)

Stacked Y-Zoom CURSOR

File # 2 : POLYVINYL SULFATE_K.ABSORBANCE

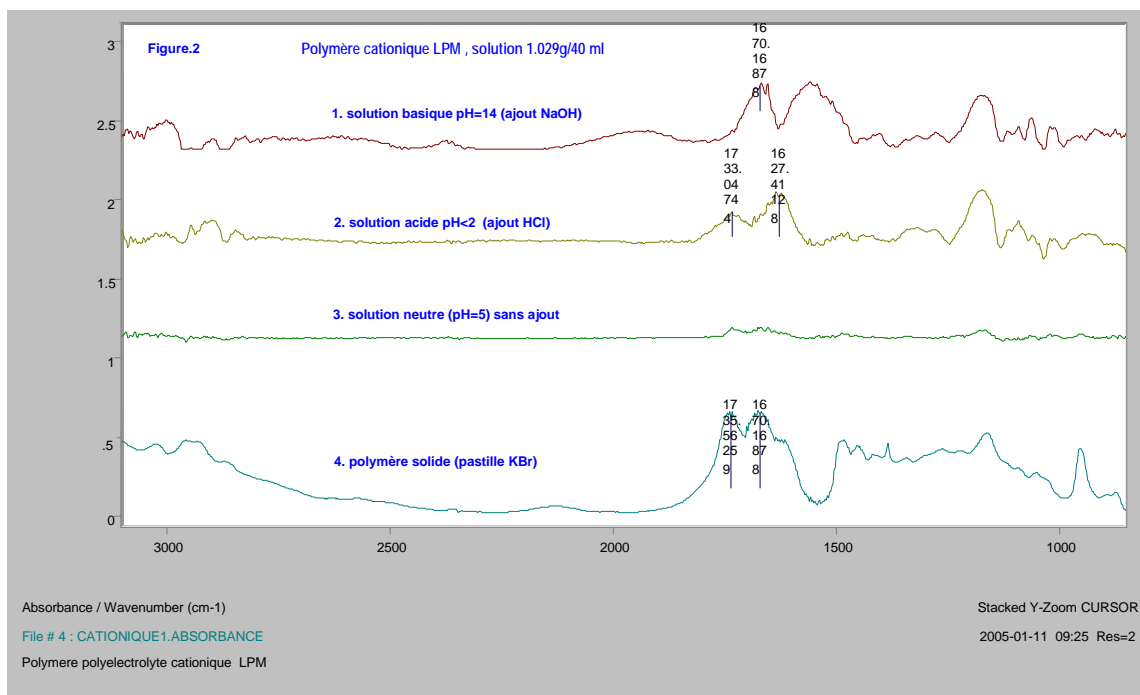
2005-01-11 10:17 Res=2

Polymere polyelectrolyte ALDRICH polyvinylsulfate K

Figure 2 Comparaison spectrale entre le polymère LPM et le sel de potassium de l'acide polyvinylsulfurique

DB	ID	Name	Spectrum
BP	171	POLYACRYLAMIDE CARBOXYL MODIFIED*HIGH CARBOXYL CONTENT	
BP	172	POLYACRYLAMIDE CARBOXYL MODIFIED*LOW CARBOXYL CONTENT	
BP	285	POLYACRYLAMIDE, HOMOPOLYMER*MILLED	
BP	286	POLYACRYLAMIDE, HOMOPOLYMER*GRANULAR, THICKENING	
BM	394	POLYACRYLAMIDE	
BM	395	POLYACRYLAMIDE M.W. 18,000,000 (NOMINAL)	
BM	396	POLYACRYLAMIDE M.W. 5,000,000-6,000,000	
BM	779	STARCH POLYACRYLAMIDE POLYACRYLIC ACID SODIUM SALT, GRAFTED 60%	
CL	234	POLYHALL402 NONIONIC*HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYACRYLAMIDE	

Figure 3 Exemple de spectres infrarouges de différents polyacrylamides



Note : Les spectres 1, 2 et 3 ont été enregistrés avec des concentrations de LPM identiques et sur la même échelle d'absorbance avec une cellule ATR à parcours optique fixe.

Figure 4 Extraits aqueux du polymère LPM à différents pH

2.2.3 Développement de la méthode d'analyse des polyelectrolytes

En tenant compte des résultats obtenus dans les essais préliminaires et en partant du principe que la méthode sélectionnée devait être la plus générale possible afin d'inclure les différents types de polyelectrolytes (anioniques et cationiques) disponibles commercialement, nous avons développé une méthode basée sur une titration colorimétrique avec détection UV/Visible.

Cette méthode décrite en annexe est principalement basée sur les articles de L.K. Wang et W.W. Shuster (1975), B.Thiele, K. Günther et M.J. Schwuger (1999) et T. Masadome (2003) et est également applicable pour l'analyse des polyelectrolytes anioniques. Celle-ci a été utilisée pour l'analyse des 8 échantillons prélevés au cours du projet (4 boues de lisiers et 4 composts). Cette méthode a été validée selon la procédure DR-12-VMC (protocole de validation d'une méthode d'analyse en chimie) du Centre d'expertise en analyse gouvernementale du Québec (ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parc du Québec).

La validation de la méthode comprend une mesure de la limite de détection, de quantification, de la fidélité, de la justesse et du pourcentage de récupération.

Le dosage de l'acrylamide, basé sur la méthode décrite de K. Grob et ses collaborateurs (2003), a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS)

après une extraction aqueuse du substrat et plusieurs séparations liquide-liquide de l'extrait obtenu.

2.2.4 Taux d'assimilation d'oxygène

Les travaux suivants ont été réalisés :

- L'échantillonnage des boues de Viaporc inc. et de la ferme-école de Saint-Anselme (Envirogain) a été réalisé à deux reprises, soit en novembre 2004 et en août 2005;
- L'analyse du taux d'assimilation en oxygène, de la teneur en eau (TEE) et de la teneur en matière organique totale (MOT) sur ces deux types de boues;
- L'échantillonnage des composts produits par Les Composts du Québec inc. fabriqués à partir des boues de Viaporc inc. et de la ferme-école de Saint-Anselme a été réalisé à deux reprises, soit le 24 mai 2005 et le 23 janvier 2006;
- L'analyse du taux d'assimilation en oxygène (TAO), de la TEE et de la MOT sur ces deux types de composts.

Les méthodes analytiques utilisées pour le TAO, la TEE et la MOT sont celles reconnues pour la caractérisation des fumiers (CPVQ, 1988, AGDEX 533 ; McKeague, 1978) et des composts (BNQ, 1997). Pour les deux sites, les boues ont été échantillonnées sur un volume représentatif de la réalité du terrain soit de 10 à 20 m³. Les boues de Viaporc inc. ont été échantillonnées le 23 novembre 2004 par le personnel du CRIQ, à leur arrivage sur le site Les Composts du Québec inc. Les boues de Saint-Anselme ont été échantillonnées le 1^{er} décembre 2004 par le personnel des Composts du Québec inc. dès leur arrivée sur ce site de compostage. Les composts eux ont été échantillonnés par le personnel de Les Composts du Québec inc. suite à leur fabrication sur ce même site de compostage.

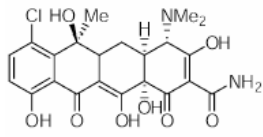
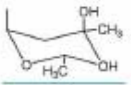
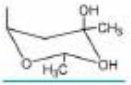
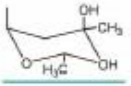
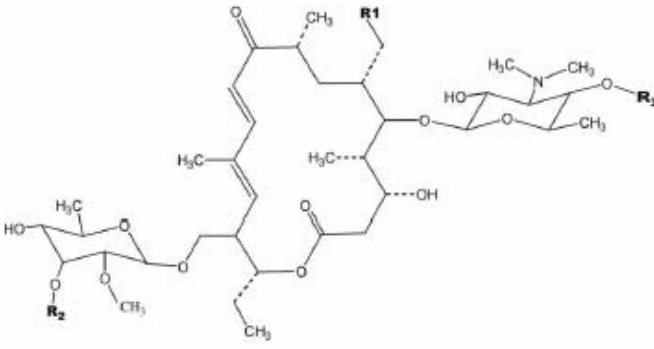
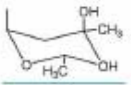
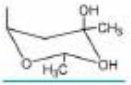
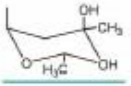
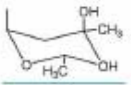
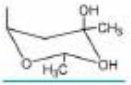
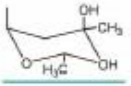
2.3 Analyse des antibiotiques tylosine et chlortétracycline (FMV, U. Laval)

2.3.1 Dosage sur LC-ESI/MS/MS (FMV)

La tylosine est un antibiotique appartenant à la famille des macrolides. C'est un produit de fermentation de souches de *Streptomyces*. La tylosine produite n'est pas un composé pur, mais un mélange de plusieurs substances reliées, dont la tylosine A est la principale composante. Les autres composés sont la desmycosine (tylosine B), la macrosine (tylosine C) et la relomysine (tylosine D) (Tableau 1). Ces composés sont aussi des produits de transformation de la tylosine A, avec la tylosine B comme principal produit de transformation (Loke et al., 2000). D'autres produits de transformation connus sont la lactenocine et la desmycosyltylosine (Loke et al., 2000).

La chlortétracycline est un antibiotique appartenant à la famille des tétracyclines (Tableau 1). Elle est plus soluble à l'eau, mais moins soluble dans les lipides que les tylosines. Les principaux produits de transformation de la chlortétracycline sont l'épichlortétracycline et l'anhydrochlortétracycline (Aga et al., 2003).

Les antibiotiques CTC et TYL ont des formules chimiques très différentes (Fig. 5)

	Chlortétracycline	Tylosine																				
Famille chimique	tétracyclines	macrolides																				
Structure chimique		<p><u>Chemical structure of the macrolide antibiotic Tylosin</u></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Compound</th> <th>R1</th> <th>R2</th> <th>R3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Tylosin (A)</td> <td>-CHO</td> <td>-CH₃</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Desmycosin (B)</td> <td>-CHO</td> <td>-CH₃</td> <td>-H</td> </tr> <tr> <td>Macrocin (C)</td> <td>-CHO</td> <td>-H</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Relomycin (D)</td> <td>-CH₂OH</td> <td>-CH₃</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> 	Compound	R1	R2	R3	Tylosin (A)	-CHO	-CH ₃		Desmycosin (B)	-CHO	-CH ₃	-H	Macrocin (C)	-CHO	-H		Relomycin (D)	-CH ₂ OH	-CH ₃	
Compound	R1	R2	R3																			
Tylosin (A)	-CHO	-CH ₃																				
Desmycosin (B)	-CHO	-CH ₃	-H																			
Macrocin (C)	-CHO	-H																				
Relomycin (D)	-CH ₂ OH	-CH ₃																				
Solubilité à l'eau	8 g/L ^c 0,23 à 52 g/L ^d	5 mg/L (tylosine A) ^b 0,45 à 15 mg L ^{-1e}																				
Nature ionique	amphotère	base faible																				
pK _A	3.30 ^a 7.44 ^a 9.27 ^a	7.7 (tylosine A) ^a 7.1 (tylosine A) ^b																				
log(K _{ow})	-1,3 à 0,05 ^d	2,5 ± 0,84 (tylosine A) ^a 1,66 ± 0,7 (tylosine B) ^a 2,2 ± 0,84 (tylosine C) ^a 2,17 ± 0,8 (tylosine D) ^a 1,6 à 3,1 ^e																				

^aHalling-Sorensen et al. (2005); ^bTolls (2001), ^cMSDS de Sigma pour chlortétracycline hydrochloride, ^dvaleurs pour la famille des tétracyclines, Thiele-Bruhn (2003), ^evaleurs pour la famille des macrolides, Thiele-Bruhn (2003)

Figure 5. Propriétés de la chlortétracycline et de la tylosine.

Les antibiotiques sont généralement extraits à l'aide d'une solution tampon légèrement acide et dosés par chromatographie HPLC (High Performance Liquid Chromatography), LC-MS (Liquid chromatography mass spectrometry) ou LC-ESI-MS/MS (Liquid chromatography electrospray ionisation tandem mass spectrometry) en combinaison avec des tests d'inhibition microbienne (Nakazawa et al., 1999; Pena et al., 1999; Mulders et Van De Lagemaat, 2003; Thiele-Bruhn, 2003; Quack et al., 2005; Himmelsbach et Buchberger, 2005; Jacobsen et Halling-Sorensen, 2006). Une première étude (FMV) a porté sur la concentration de tylosine dans l'eau par LC-ESI/MS/MS après passage à travers plusieurs types de sols jusqu'à une limite de détection de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. L'eau fut fortifiée à la concentration de 5 g L^{-1} . Afin de déterminer la concentration de tylosine dans l'eau, une courbe standard de 1 à $100 \mu\text{g L}^{-1}$ fut utilisée pour quantifier la tylosine dans les échantillons recueillis (l'eau fortifiée non traitée fut diluée par un facteur 100 avant l'analyse). Tous les échantillons ayant une concentration supérieure à $150 \mu\text{g L}^{-1}$ furent dilués. La courbe d'étalonnage fut préparée à partir des concentrations présentées au Tableau 23. Pour la dilution 1 :1000, on a mélangé $10 \mu\text{L}$ d'échantillon avec $990 \mu\text{L}$ d'eau; pour la dilution 1 :100, on a mélangé $100 \mu\text{L}$ d'échantillon à $900 \mu\text{L}$ d'eau. Les échantillons furent préparés ainsi : un aliquot de $20 \mu\text{L}$ d'échantillon fut mélangé avec $280 \mu\text{L}$ eau (contenant $10 \mu\text{g OTC mL}^{-1}$); les échantillons furent agités et centrifugés à $9000 \times g$ pendant 5 minutes; le surnageant fut transféré dans les vials d'injection. L'analyse par chromatographie fut conduite comme suit : colonne analytique: Phenomenex Luna C8(2), $50 \times 4.6 \text{ mm}$ (5μ); phase mobile 50:50 acetonitrile:0.5% HCOOH/H₂O; flow: 0.8 mL/min ; volume d'injection : $15 \mu\text{L}$; split 1:20. La spectrométrie de masse fut effectuée comme suit : instrument: PE Sciex API 3 plus; source: Electrospray, 4000V ; SRM: $917 \rightarrow 174$ (tylosine), $461 \rightarrow 426$ (IS:OTC); Elab: 25 V , CGT: 280 (2.6×10^{14} molécules/cm²); la source ESI était à 2.5 cm de l'orifice afin d'éviter la saturation du signal dû à la très haute concentration des échantillons.

2.3.2 Fixation de CTC et de TYL dans les sols (UL)

Une étude FMV-UL a porté sur la fixation de la tylosine (TYL) et la chlortétracycline (CTC) par un loam sableux Pontiac (3,0% C et 2% argile) et une argile lourde Ste Rosalie (1,1% C et 57% argile) de pH (CaCl₂ 0.01 M) de 5,6-5,7 (Allaire et al., 2006). Les sols furent tamisés à $< 2 \text{ mm}$ et séchés à 105°C pendant 24 h avant usage. Une portion des sols fut stérilisée à 120°C pendant 20 min pour empêcher la dégradation des antibiotiques par les microbes et les enzymes du sol. A 70 g de loam sableux et 35 g (CTC) ou 70 g (TYL) d'argile lourde, on a ajouté 140 g de solutions de $200 \text{ mg CTC L}^{-1}$ et $3000 \text{ mg TYL L}^{-1}$ dans des bouteilles de $0,025 \text{ L}$. A la suite d'une agitation ($100 \text{ coups min}^{-1}$) d'une heure à la température de la pièce précédant le début de l'expérience, des sous-échantillons de $400 \mu\text{L}$ furent prélevés 0,00, 0,017, 0,080, 0,25, 0,75, 3, 7, 24 et 48 h plus tard dans des vials puis congelés à -80°C . Les échantillons furent dégelés 1 min et filtrés à $< 0,2 \mu\text{m}$ avant l'analyse sur HPLC (deux passages de 3 répétitions) avec une limite de détection de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Le flux était de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$ à l'aide de deux solvants : l'acide formique 0,5% et l'acétonitrile 100%.

2.3.3 Développement de méthodes (UL)

Les méthodes HPLC et LC-MS/MS coûtent cher, demandent du temps et requièrent du personnel spécialisé et des équipements de haute technologie (Quack et al., 2005). Les tests ELISA sont

rapides, précis (seuil de détection = 0,10 µg TYL L⁻¹ et 0,05 µg CTC L⁻¹ dans des échantillons d'eau) et facilement adaptés aux échantillons en série (Kumar et al., 2004) comme pour le contrôle de la qualité des procédés de fabrication des EOP (engrais organo-phosphatés). Cependant, ils détectent l'ensemble des molécules qui se comportent comme l'antibiotique. Par exemple, un test ELISA sur la tylosine ne distingue pas la TYL A de la TYL B ou d'un métabolite actif. Par contre, le LC-ESI-MS/MS détecte spécifiquement la molécule.

Le dosage de composés avec la méthode ELISA est peu spécifique. Cette méthode permet de détecter la molécule initiale, mais aussi les produits de transformation dont la structure chimique est similaire à la molécule d'origine. Pour le dosage de la chlortétracycline dans du lisier de porc, Kumar et al. (2004) ont obtenu des résultats supérieurs de 19 à 52 % en dosant avec la méthode ELISA (Ridascreen tetracycline kit, R-Biopharm) comparativement avec la méthode de dosage par LC-MS. De façon similaire, Aga et al. (2005) ont obtenu des concentrations de plusieurs fois plus élevées de tétracycline dans des sols ayant reçu du fumier en dosant avec la méthode ELISA (R-Biopharm) comparativement au dosage par LC-MS. Selon ces auteurs, les grandes différences entre les deux méthodes de dosage tendent à suggérer la formation de produits de transformation qui sont détectés avec la méthode ELISA. Aga et al. (2003) ont évalué la réactivité croisée du test ELISA pour différents composés appartenant à la famille des tétracyclines. La sensibilité du test ELISA envers les différents produits testés suivait l'ordre décroissant suivant : chlortétracycline > épitétracycline > oxytétracycline ≈ tétracycline > épichlortétracycline > épianhydrotétracycline > anhydrotétracycline > anhydrochlortétracycline

L'épitétracycline, l'épianhydrotétracycline et l'anhydrotétracycline sont des produits de transformation de la tétracycline, tandis que l'épichlortétracycline et l'anhydrochlortétracycline sont des produits de transformation de la chlortétracycline. Selon Aga et al. (2005), une caractéristique unique des tests ELISA est qu'ils peuvent être utiles pour détecter la présence de plusieurs produits reliés aux tétracyclines, incluant des produits de transformation inconnus. Il est possible qu'il en soit de même pour le test ELISA de la tylosine, bien qu'aucune étude ne soit disponible sur le sujet. Cependant, les informations fournies avec le kit par la compagnie productrice mentionne que la sélectivité du kit est de 100% pour la tylosine A, 70% pour la tylosine B, 110% pour la tylosine D et 95% pour la tylosine-urée. Il est donc fort possible que si ces composés sont présents dans les extraits ils contribuent à la lecture obtenue. À noter que la tylosine B est le principal produit de transformation de la tylosine A (Loke et al., 2000).

Un premier protocole élaboré en 2005 comprenait une fortification, une extraction et une quantification de CTC et TYL par ELISA. Les concentrations en antibiotique peuvent être faibles dans les boues de lisier. L'étape de fortification nous permet d'ajouter une quantité connue d'antibiotique afin d'en faciliter la mesure. La fortification s'est faite à partir d'une solution mère de 250 µg TYL ou CTC L⁻¹. Après l'ajout de la solution mère, la concentration finale était de 50 µg kg⁻¹ dans les échantillons de boue fraîche. Le mélange a été homogénéisé et mis en équilibre pendant 24 h. L'extraction a été faite en triplicata avec 5 g de boue fraîche dans un tube à centrifuger en verre. On a ajouté 10 ml de solution extractive faite de méthanol : 0.1 M Na₂EDTA : tampon McIlvain pH 4.0 dans des proportions 50 :25 :25 ou bien sans méthanol dans des proportions 50 :50. Le tampon McIlvain est constitué de 0.1 M d'acide citrique monohydrate et de 0.2 M Na₂HPO₄. Le mélange a été homogénéisé au vortex pendant 30 sec, soumis aux ultrasons durant 10 min et centrifugé à 1200 Xg pendant 15 min. Le surnageant a été récolté. Le

culot a été extrait à nouveau. Les surnageants ont été combinés puis filtrés sur une pré-membrane AP-15 et sur une membrane 0,45 µm, concentrés sur colonne SPE C18 Bakerbond et élués avec 2 x 1ml d'une solution 20mM d'acide oxalique dans le méthanol. Selon Himmelbach et Buchberger (2005), les échantillons d'eau et de sédiments ont un protocole de quantification par ELISA similaire à celui du lait (International Diagnostic Systems Corp. 2006 Oct. Tylosin One-step ELISA for agricultural and veterinary testing, IDS-Kits, Cat. TY-96-AV). Nous avons suivi cette recommandation pour identifier les kits à utiliser. Les solutions ont été diluées 1 :10 avec les solutions extractives dosées (4 répétitions pour chacun des trois échantillons) avec les kits ELISA, selon les procédures de la compagnie (r-biopharm. 2005 juill. Ridascreen Tetracyclin: Enzyme immunoassay for the quantitative analysis of tetracycline, R-Biopharm, Art. R3501; Techna R&D Diagnostics Biotechnology. 2004 août. Techna S.r.l., cod. AB 625). Les kits ELISA utilisés sont normalement conçus pour la détection d'antibiotiques dans, entre autres, le lait (Tylosine ELISA kit cod. AB625 de Techna et Ridascreen Tetracyclin no.R3501 de r-biopharm).

En 2006, trois échantillons des deux boues brutes ont été comparés selon un protocole différent de celui utilisé en 2005 ne comportant que l'extraction et le dosage par ELISA. On a pesé 25 g de boue fraîche dans un tube à centrifuger en verre. Puis, on a ajouté 50 ml de solution extractive 0.1 M Na₂EDTA : tampon McIlvain pH 7.8 dans des proportions 50 :50. Un contrôle positif de 250 ppb (µg L⁻¹) fut utilisé pour déterminer la perte d'antibiotique durant l'extraction. On a mélangé au vortex et laissé les échantillons dans le bain à ultrasons pendant 10 min à 40°C. Après centrifugation, le surnageant a été récolté. Une 2^e extraction a été réalisée et les surnageants furent combinés et ajustés à pH 4.0 avec du H₂SO₄ concentré. Les extraits furent ensuite filtrés, concentrés dans des colonnes SPE Oasis HLB 500 et élués avec 6 ml d'une solution 20 mM d'acide oxalique dans le méthanol. Les extraits furent dilués 1 :100 avec le tampon contenu dans le kit ELISA et dosés en duplicata. Un autre kit ELISA pour détecter la tylosine a été employé pour quelques expériences (tylosine ELISA kit cod. 30006TYE1 de IDS corp) (Kumar et al., 2004). Pour conserver les échantillons pendant longtemps, on procède à l'évaporation complète du méthanol sous vapeur d'azote avec l'ajout de 1 ml de tampon McIlvain pH 4.0 (Pena et al., 1999). On les protège de la lumière soit dans un sac ou avec du papier en aluminium et on les congèle.

2.4 Détection des microorganismes Pathogènes (IRDA)

Pour chacune des technologies à l'étude, les paramètres analysés concernant la bactériologie étaient les bactéries *Escherichia coli*, *Salmonella* spp. ainsi que les entérocoques. Deux parasites ont également été examinés, soit *Cryptosporidium* et *Giardia*. L'échantillonnage de la fraction solide des lisiers, des boues compostées et des granules a été effectué de façon à représenter adéquatement les lots à l'étude. Les échantillons, traités dans un délai de 48 heures, ont été conservés entre 2 et 8 °C jusqu'aux analyses.

Les bactéries ont été analysées par des méthodes de tubes multiples. Afin de pouvoir comparer la sensibilité des 2 méthodes, les bactéries *E. coli* ont également été analysées par la méthode des Pétrifilms™. Étant donné que ces bactéries servent de micro-organismes indicateurs de contamination fécale, il était intéressant de pouvoir comparer des méthodes qui sont régulièrement utilisées, quoique les Pétrifilms™ ne soient pas une méthode officielle de détection de *E. coli* dans des substrats tels que le lisier. Le dénombrement des salmonelles a été effectué selon la méthode d'analyse officielle MA. 700-Sal-tm 1.0 du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ, 1999). Les entérocoques ont été dénombrés en utilisant le réactif Enterolert™, selon les directives du fabricant (IDEXX, Me, USA). Les bactéries *E. coli* ont été dénombrées par la méthode officielle MA. 700-Fec-tm 1.0 du CEAEQ (CEAEQ, 1999), ainsi que par Pétrifilms™ selon les directives du manufacturier (3M Microbiology, St-Paul, MN, USA). Enfin, *Cryptosporidium* et *Giardia* ont été détectés par immunofluorescence selon la méthode 1623 de l'Environmental Protection Agency (EPA, 2005). Cette méthode a cependant dû être adaptée pour le type de substrat analysé.

3.0 RÉSULTATS

3.1 Stabilité biologique (U. Laval)

3.1.1 Développement des critères

Les propriétés chimiques et biochimiques des AEO se situaient dans les spectres de celles publiées (Tableaux 2 et 3).

Tableau 2. Propriétés chimiques des 30 AEO

Propriété	Moyenne	SD [†]	Portée	Médiane	Spectres rapportés
	Sans unité				
C/N	21.5	7.8	6.10-41.8	22.4	1.4-83.8 ^{‡§}
pH (H ₂ O)	7.1	1.1	4.2-9.2	7.2	3.2-12.9 [‡]
Analyse totale	g kg ⁻¹				
N	19.5	9.2	6.3-50.4	17.7	5.2-160.3 ^{‡§¶}
P	8.7	10.6	0.4-55.7	5.1	0.2-34.9 ^{‡##++}
S	6.7	4.5	1.8-21.3	5.3	1.1-9.2 ^{‡#}
Ca	33.7	27.9	0.8-101.8	24.8	4.8-115.0 ^{‡¶##++}
Mg	3.9	2.9	0.2-16.4	3.7	2.3-38.2 ^{‡¶##++}
K	12.4	8.4	0.1-33.1	11.8	0.4-123.0 ^{‡¶#}
Na	2.8	2.2	0.1-9.1	2.2	0.0-55.0 ^{‡#}
Al	8.6	10.7	0.6-35.8	3.9	0.0-25.9 ^{§##++§§}
Fe	3.7	3.6	0.5-17.2	2.7	0.3-48.1 ^{‡#}
	mg kg ⁻¹				
Mn	253	139	10-583	252	8-7533 ^{‡#}
Cu	128	255	0-1405	49	1-2750 ^{‡###}
Zn	259	231	19-1165	179	40-4625 ^{‡###}
Mo	3.1	2.5	0.1-10.2	2.4	0.1-17.4 ^{‡#}
B	20.7	14.2	2.0-73.8	21.0	9.9-49.6 [‡]
Cd	0.5	0.3	0.2-1.3	0.4	0.0-7.0 ^{‡#}
Cr	39.9	31.1	4.3-122.1	34.7	0.0-277.0 ^{‡#}
Co	16.3	10.9	3.4-54.3	15.1	-
Ni	43.4	26.6	8.0-112.6	38.7	0.0-335.0 ^{‡#}
Pb	28.6	13.5	7.9-60.4	29.7	1.7-335.0 ^{‡#}
As	ND (< 0.053 mg L ⁻¹)				-
Hg	ND (< 0.060 mg L ⁻¹)				-
	dS m ⁻¹				
Conductivité électrique	2.9	2.2	0.1-8.5	2.3	2.8-56.5 [‡]

[†] Écart-type; [‡]Deiana et al., (1990), Ayuso et al., (1996a,b), Schumann et Sumner (2000); [§] Linères et Djakovitch (1993), Robin (1997), Vaillancourt et al. (1999); [¶]Sakala et al. (2004); [#] Ihnat et Fernandes (1996); ⁺⁺ Elliott et al. (2005); ^{##} Pig Sludge (Giusquiani et al., 1998)
^{§§} Villar et al. (1993)
 ND : non détecté

Tableau 3. Propriétés biochimiques de 30 AEO du Québec

Propriété	Moyenne	SD [†]	Portée	CV (%) [†]	Données publiées
	Sans unité			%	Sans unité
Degré d'humification (DH)	2.3	0.6	1.4-3.1	26.1	0.4-12.3 [‡]
A6C	0.9	0.6	0.1-1.7	66.7	1.3-11.2 [§]
ΔlogK	1.1	0.1	0.9-1.4	9.1	0.5-1.0 [§]
Indice au pyrophosphate (IP)	0.2	0.1	0.0-0.4	50.0	0.0-1.1 [¶]
	%			%	%
Fraction soluble (SOL)	30.6	11.3	5.5-53.3	36.9	14.8-60.9 [¶]
Hémocelluloses (HEM)	16.5	10.7	0.0-35.4	64.8	0.0-37.0 [¶]
Cellulose (CEL)	23.2	11.4	6.9-51.2	49.1	1.2-53.9 [¶]
Lignine et cutine (LIC)	29.9	10.6	4.2-49.0	35.5	0.6-49.0 [¶]
Fibres brutes (CF)	30.0	14.2	3.0-55.0	47.3	26.9-69.8 [¶]
Indice de stabilité biologique (ISB)	69.7	20.8	35.9-94.6	29.8	6-94 [¶]
Fraction réfractaire du carbone (FRC)	45.6	16.0	7.4-75.5	35.0	2.0-121 [¶]
	g kg ⁻¹			%	g kg ⁻¹
Carbone organique total (COT)	369.9	93.3	80.0-557.6	25.2	128.6-531.3 [¶]
Perte au feu (PAF)	696.5	172.7	147.0-984.2	24.8	318.0-831.0 [¶]
Contenu en cendre	361.8	161.1	38.6-862.2	44.5	2.9-807.9 [¶]
Carbone extrait à l'eau (CSE)	11.8	17.4	1.1-59.8	147.5	0.0-30.3 [#]
Carbone extrait au pyrophosphate (CEP)	35.5	23.1	12.8-98.3	65.1	-

[†] Écart-type (SD) et coefficient de variation (CV); [‡] Cox et al. (2004)

[§] Ikeya et Watanabe (2003) et Ikeya et al. (2004); [¶] Linères et Djakovitch (1993), Robin (1997), Vaillancourt et al. (1999), Sakala et al. (2004)

[#] Ayuso et al. (1996a,b) selon la méthode de Yeomans et Bremner (1988)

Le COT était liée étroitement à la PAF avec une pente de 0,53 ($R^2 = 0,94$) tout comme chez les 61 échantillons de Robin (1997) (pente de 0,53, $R^2 = 0,94$). Le sable et le loam limoneux montraient des propriétés physiques et chimiques contrastantes (Tableau 4) pouvant influencer le taux de minéralisation des AEO.

La fraction SOL montrait une corrélation négative avec LIC (Tableau 5). Les fractions lignine et cellulose sont relativement stables et contribuent à l'humus alors que SOL et HEM se dégradent rapidement (Robin et al., 1997). Les propriétés CSE et CEP étaient très reliées entre elles ($r = 0.92$) et similairement avec SOL ($r = 0.39$), indiquant que SOL contient surtout des composés non humiques (Linères et Djakovitch, 1993). La fraction CF, faite de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine (Linères et Djakovitch, 1993), était très corrélée à CEL. L'ISB était négativement corrélé à SOL ($r = -0.56$) et positivement corrélé à LIC ($r = 0.73$) (Tableau 6), mais pas à la fraction CF ($r = 0.30$) (Tableau 6). La fraction LIC était la mieux corrélée aux indices de C stable (Tableau 6), et contribue le plus à l'humification (Burdon, 2001).

Les indices d'humification les mieux corrélés étaient DH et A6C (Tableau 7 et Fig. 6). L'indice $\Delta\log K$ montrait une relation cubique avec DH et A6C (Fig. 7). Ikeya et Watanabe (2003) ont aussi observé une relation non linéaire entre A6C et $\Delta\log K$. Une relation cubique reliait IP à $\Delta\log K$, DH et A6C ($R^2 = 0.77, 0.80$ et 0.75 , respectivement). Les indices HD et A6C étaient mieux reliés à l'ISB qu'à FRC (Tableau 6). Les indices DH, A6C et ISB étaient interchangeables comme suit:

$$\text{ISB (\%)} = 33.75 \cdot \text{DH} - 8.05 \quad (R^2 = 0.99) \quad (16)$$

$$\text{ISB (\%)} = 35.70 \cdot \text{A6C} + 36.59 \quad (R^2 = 0.96) \quad (17)$$

Cependant, les indices DH et A6C sont plus faciles à obtenir que l'ISB.

Tableau 4. Propriétés des sols des essais de minéralisation de l'azote organique

Propriété	Sol sableux	Loam limoneux
	g kg ⁻¹	
Sable	930	241
Limon	45	502
Argile	25	257
Capacité au champ	75	436
C total	6.92	39.60
N total	0.23	2.47
	mg kg ⁻¹	
NH ₄ ⁺ -N (0.01 M CaCl ₂)	3	72
NO ₃ ⁻ -N (0.01 M CaCl ₂)	29	172
P (Mehlich 3)	129	34
K (Mehlich 3)	84	225
Ca (Mehlich 3)	230	2124
Mg (Mehlich 3)	34	218
	Sans unité	
pH _{water}	6.4	5.9
pH _{CaCl₂}	5.2	5.6

Tableau 5. Corrélations entre les fractions organiques de 30 AEO

Propriété	Sol	HEM	CEL	LIC	CF	CSE	CEP
Coefficient de corrélation							
SOL	1.00						
HEM	-0.30ns	1.00					
CEL	-0.27ns	-0.52**	1.00				
LIC	-0.50**	-0.13ns	-0.26ns	1.00			
CF	-0.22ns	-0.78**	0.74**	0.25ns	1.00		
CSE	0.39*	-0.28ns	0.25ns	-0.42**	0.22ns	1.00	
CEP	0.39*	-0.11ns	0.02ns	-0.34ns	0.00	0.92**	1.00

ns, *, **: non significatif et significatif aux seuils de 0.05 et 0.01, respectivement

Tableau 6. Corrélation entre les indices d'humification et les extraits ADF-NDF de 30 AEO

Propriété	Indice d'humification					
	DH	A6C	$\Delta\log K$	IP	ISB	FRC
	Coefficient de corrélation					
SOL	-0.58**	-0.55**	0.41*	-0.47**	-0.56**	-0.43*
HEM	0.29ns	0.25ns	-0.14ns	0.21ns	0.26ns	-0.40*
CEL	-0.33ns	-0.31ns	0.36*	-0.23ns	-0.33ns	0.21ns
LIC	0.71**	0.70**	-0.72**	0.56**	0.73**	0.69**
CF	-0.28ns	-0.26ns	0.21ns	-0.23ns	-0.26ns	0.48**

ns, *, **: non significatif et significatif aux seuils de 0.05 et 0.01, respectivement

Tableau 7. Corrélation entre les indices d'humification des 30 AEO

Indice d'humification	DH	A6C	$\Delta\log K$	IP	ISB
	Coefficient de corrélation				
A6C	0.987**	-			
$\Delta\log K$	-0.912**	-0.923**	-		
IP	0.844**	0.837**	-0.777**	-	
ISB	0.994**	0.980**	-0.919**	0.832**	-
FRC	0.497**	0.504**	-0.447*	0.393*	0.493**

*, **: significatif aux seuils de 0.05 et 0.01, respectivement

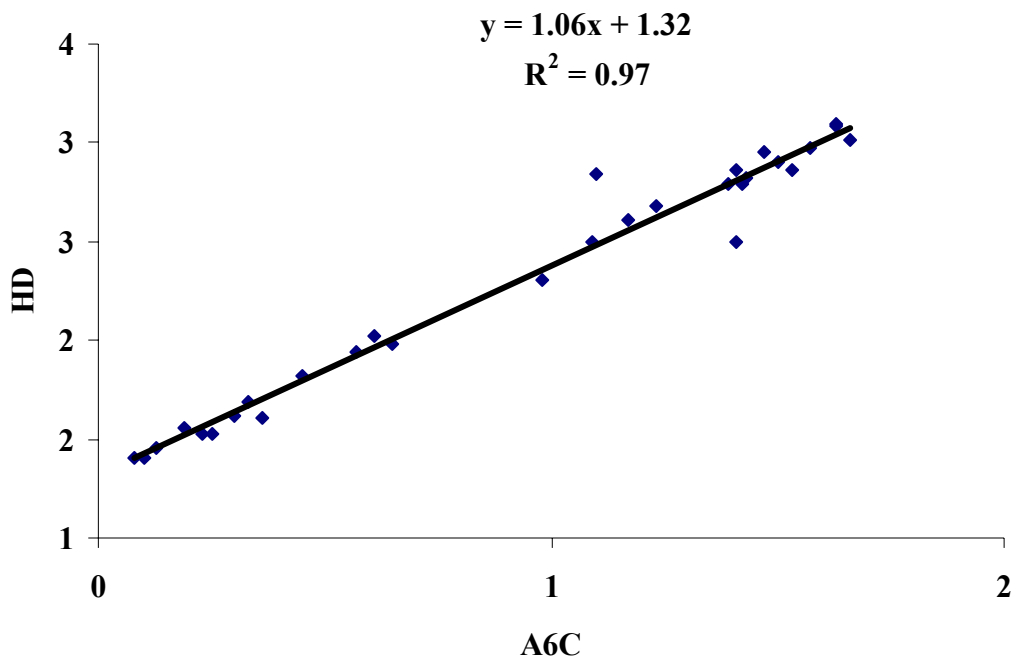


Figure 6. Relation entre les indices DH (HD) et A6C.

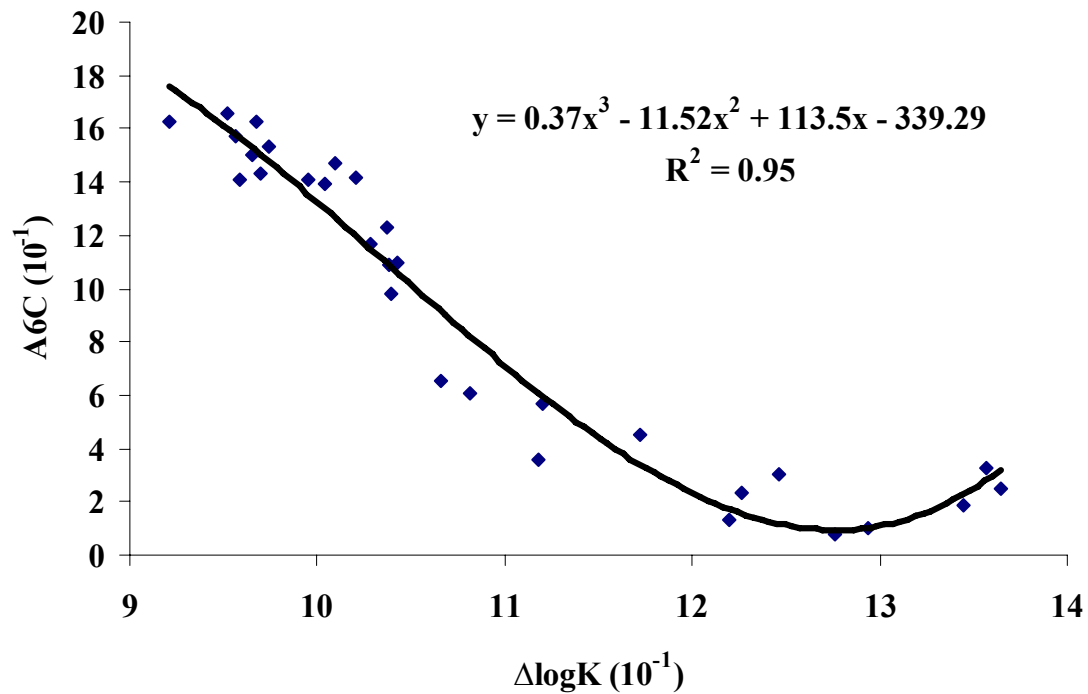
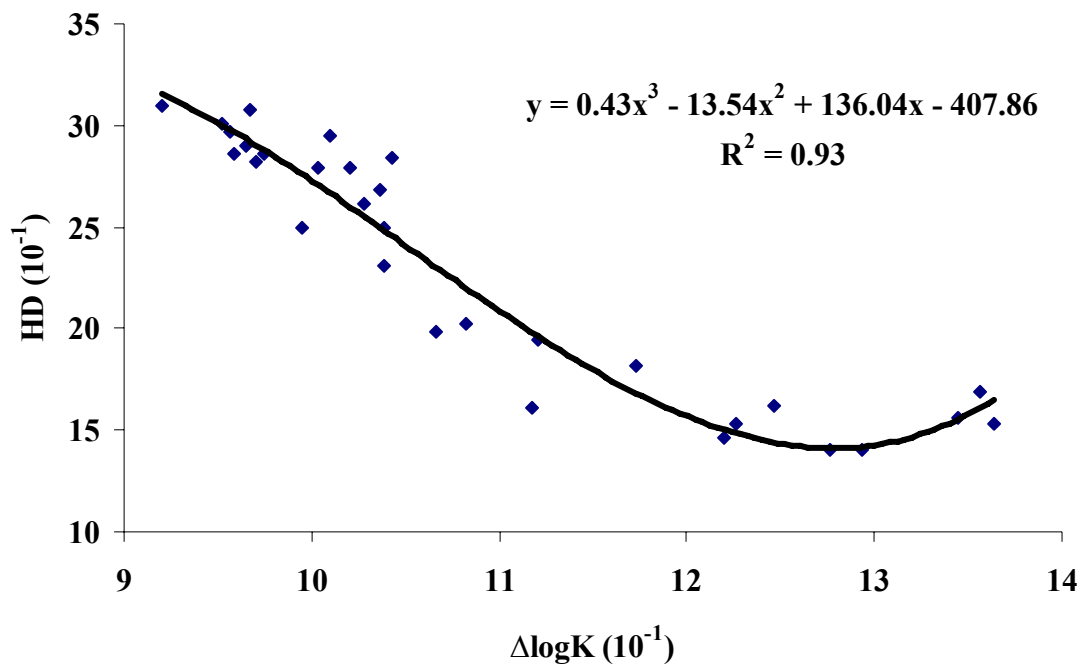


Figure 7. Relations entre les indices de stabilité du carbone.

Les 30 AEO furent classifiés selon l'ISB (AFNOR, 2005) en faible (35.9-52.5%), moyen (60.2-76.9%) et élevé (80.7-94.6%) (Tableau 8). La séparation se situait à 56% entre les faibles et les moyens et à 80% entre moyens et élevés. Les matériaux non compostés montraient une faible stabilité du C et la tourbe était stabilisée. Les matériaux compostés relevent l'humus du sol (Chaussod et al. 1997). Le temps de compostage et l'origine des matériaux organiques influencent aussi l'ISB. Les composts de 5 ou 6 montraient des ISB inférieurs aux composts de 10 à 12 mois pour le même AEO (Tableau 8). Toutefois, des composts de résidus végétaux de 6 ou 12 mois avaient des ISB supérieurs aux boues d'abatage ou de papetière et aux fumiers (Tableau 8). Ainsi, l'ISB tient compte de la composition initiale et du degré de maturité.

Tableau 8. Regroupement des 30 AEO selon l'ISB

AEO	ISB (%)	DH	A6C	Groupe
	Mean±Standard deviation			
Boues brutes de lisier (K)	35.9±1.2	1.4±0.0	0.1±0.0	faible
Fumier de volaille granulé (J)	38.6±1.3	1.4±0.0	0.1±0.0	faible
Fumier brut de poules (L)	40.7±2.2	1.5±0.0	0.1±0.0	faible
Litière brute de volaille	43.1±2.6	1.5±0.0	0.2±0.0	faible
Litière brute de porc	44.2±2.1	1.6±0.1	0.2±0.0	faible
Mélange de litière de bétail granulé	44.4±1.9	1.5±0.0	0.2±0.0	faible
Mélange de litière de poule et de fumier de porc granulé (I)	45.9±1.7	1.6±0.1	0.4±0.0	faible
Compost de boues municipales (Outaouais)	46.2±1.4	1.6±0.1	0.3±0.0	faible
Litière brute de bovin	46.9±2.0	1.7±0.1	0.3±0.0	faible
Compost de boues d'abattoir de 5 mois	52.5±1.6	1.8±0.1	0.5±0.0	faible
Compost de boues de papeteries de 6 mois	60.2±2.3	2.0±0.1	0.6±0.0	moyen
Compost de boues d'abattoir de 10 mois	62.6±3.6	1.9±0.0	0.6±0.0	moyen
Compost de boues de papeteries de 12 mois (F)	65.4±2.2	2.0±0.1	0.7±0.0	moyen
Compost de résidus organiques de Comté (H)	70.2±1.4	2.3±0.1	1.0±0.0	moyen
Compost de fumier de 6 mois (E)	74.0±3.3	2.5±0.1	1.1±0.0	moyen
Compost de fumier de vache (G)	76.9±2.4	2.5±0.1	1.1±0.0	moyen
Compost d'un mélange de crevette, de fumier et de mousse de tourbe	80.7±4.4	2.6±0.0	1.2±0.0	élevé
Compost d'un mélange de FTCA	83.1±4.2	2.7±0.1	1.2±0.0	élevé
Compost bio-correcteur	84.0±2.8	2.9±0.1	1.4±0.0	élevé
Tourbe de Sphaigne de St-Henri de Lévis	86.9±4.2	2.8±0.1	1.4±0.0	élevé
Compost d'un mélange de farine de crabe et d'algues marines	87.0±3.0	2.8±0.1	1.4±0.0	élevé
Compost de résidus forestiers	87.9±3.8	2.9±0.2	1.5±0.0	élevé
Compost de fumier de 12 mois	88.7±4.0	2.8±0.1	1.4±0.0	élevé
Compost de résidus de plantes de 6 mois	90.3±3.1	2.8±0.1	1.4±0.1	élevé
Compost bio-plus	90.8±2.1	2.9±0.1	1.5±0.0	élevé
Compost de fumier de poulet (D)	92.3±2.5	3.0±0.2	1.6±0.1	élevé
Compost de résidus de plantes de 12 mois (A)	92.5±3.9	3.0±0.1	1.5±0.1	élevé
Tourbe de Sphaigne de St-Lambert	92.8±4.7	3.1±0.1	1.6±0.1	élevé
Compost d'un mélange de tourbe et de crevette (B)	93.7±1.3	3.1±0.1	1.6±0.0	élevé
Compost de fumier de mouton (C)	94.6±4.7	3.0±0.1	1.7±0.0	élevé

L'ISB était un bon estimateur du coefficient iso-humique k_1 . L'ISB moyen de 42% de 8 fumiers était semblable au k_1 de 40% de Soltner (1994) pour les fumiers non décomposés. L'ISB du 90% pour la tourbe de *Sphagnum* se rapprochait du k_1 91% de Prats (1970) pour les tourbes. Toutefois, l'ISB de 85% de 5 fumiers compostés dépassait le k_1 de 50-52% de Mustin (1987), Soltner (1994) et Prats (1970) pour le fumier bien décomposé, en raison sans doute des

matériaux d'accompagnement riches en lignine comme des résidus forestiers et la tourbe. L'ISB de 59% de 13 fumiers était semblable au k_1 moyen de 47 % pour les fumiers peu à bien décomposés (Prats 1970; Mustin 1987; Soltner 1994). Comme les taux de minéralisation apparents et nets étaient fortement corrélés ($R < 0.99$), seul le taux net est rapporté ici. La forme nitrate a été dominante et, après 3 semaines d'incubation, la forme ammonium est devenu non détectable, soit sous $0.035 \text{ mg N L}^{-1}$ (Hofer, 2003), comme observé aussi par Beauchamp et al., 1986). Ainsi, la forme nitrate devient suffisante pour décrire le patron de minéralisation du N organique (Nendel et al., 2004). Comme il n'y avait pas de corrélation significative entre N_0 et k comme chez Bonde et Rosswall (1987), les paramètres des fonctions de Gompertz et exponentielle à un compartiment apparaissaient valables. Ces fonctions ont donné des valeurs N_0 semblables (Tableau 8) reliées comme suit:

$$N_0 \text{ (exponentiel)} = 0.9996 * (N_0 \text{ (Gompertz)}) \quad (R^2 = 0.994) \quad \text{pour le sable} \quad (18)$$

$$N_0 \text{ (exponentiel)} = 0.9863 * (N_0 \text{ (Gompertz)}) \quad (R^2 = 0.993) \quad \text{pour le loam} \quad (19)$$

Tableau 9. Minéralisation de l'azote organique de 12 AEO dans un sable et un loam

AEO [†]	Fonction de Gompertz					Fonction exponentielle à un pool			
	N_e	N_0	h	k	RMSE	N_e	N_0	k	RMSE
	g kg^{-1}	Sans unité	wk^{-1}			g kg^{-1}		wk^{-1}	
Sable									
A	-29	227	3.31	0.20	26.84	-13	249	0.07	35.50
B	-58	162	4.15	0.23	18.88	-29	184	0.07	37.45
C	-28	179	5.00	0.25	15.81	-14	188	0.08	31.55
D	-25	286	2.60	0.16	21.84	-5	285	0.07	28.71
E	-5	439	4.58	0.15	7.63	12	404	0.06	58.45
F	30	291	2.05	0.14	14.97	57	293	0.06	20.44
G	-2	237	2.80	0.18	9.11	19	246	0.07	19.43
H	32	215	2.26	0.14	15.61	18	214	0.08	13.19
I	68	593	6.92	0.17	23.52	52	598	0.05	77.90
J	206	748	3.25	0.16	31.79	192	749	0.07	47.62
K	70	491	3.94	0.16	16.89	74	492	0.06	45.92
L	63	516	2.20	0.14	36.13	111	512	0.06	38.97
Loam									
A	28	180	3.19	0.13	4.85	32	167	0.06	14.91
B	28	185	3.84	0.11	2.18	21	152	0.06	13.87
C	40	124	5.23	0.13	5.26	24	128	0.05	7.06
D	23	220	3.28	0.14	5.10	28	204	0.07	19.58
E	40	341	2.82	0.14	17.52	27	343	0.07	21.60
F	87	348	3.65	0.14	8.91	82	345	0.06	24.33
G	21	234	2.39	0.14	14.25	21	237	0.06	16.50
H	34	224	3.34	0.11	8.78	36	194	0.06	19.24
I	86	535	3.69	0.16	12.14	70	537	0.07	38.90
J	108	620	5.27	0.17	12.68	93	616	0.06	63.80
K	120	475	8.76	0.17	18.91	72	471	0.06	49.20
L	75	424	5.90	0.17	11.34	49	424	0.06	42.83

[†] AEO spécifié au tableau 7

Des valeurs positives et négatives de N_e dénotent de la minéralisation ou de l'immobilisation nette. Le N potentiellement minéralisable calculé variait entre 128 g kg⁻¹ dans les composts et 749 g kg⁻¹ dans le fumier de volaille granulé (Tableau 9), ce qui se compare à des spectres entre l'immobilisation nette et 700 g kg⁻¹ (Constantinides et Fownes, 1994) et même 1000 g kg⁻¹ (Bitzer and Sims, 1988). Le N_o moyen était 16% plus élevé dans le sable que dans le loam. Les effets du sol, des AEO et de leur interaction étaient significatifs ($P \leq 0.0001 \sim 0.0273$; coefficient of variation = 2.1%). Les AEO de faible stabilité du C montraient des valeurs de N_o plus élevées que les autres (Tableau 10).

Tableau 10. Minéralisation nette du N organique de 12 AEO (4 AEO par groupe ISB)

Groupe ISB	Minéralisation nette du N [†]	
	Sable	Loam
	g N minéral kg ⁻¹ N organique	
< 56	588a	512b
56-80	289c	280c
> 80	227d	163e
	l.s.d. (0.05) = 38	

[†] Les moyennes suivies de la même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 0.05 selon le test de la plus petite différence significative

Le N_o était mieux relié aux indices de stabilité du C ($r = -0.86 \sim -0.90$) qu'au rapport C/N ($r = -0.63$ to -0.68 , $P \leq 0.05$). Jedidi et al. (1995) ont trouvé des corrélations significatives centre N_o des AEO et NDF, ADF et C/N. Le rapport C/N est souvent utilisé comme indice de minéralisation du N organique (Trinsoutrot et al., 2000). Cependant, le rapport C/N est peu efficace pour les matériaux riches en lignine (Cabrera et al., 2005). Bien que DH, A6C et ISB étaient reliés entre eux (Tableau 7), le N_o était mieux relié à DH et ISB ($R^2 = 0.86$) par rapport à A6C ($R^2 = 0.70$) (Fig. 8). L'indice A6C index était médiocre lorsque N_o était élevé (Fig. 7). En conséquence, DH apparaissait comme le meilleur test pour la stabilité du C et la minéralisation du N organique.

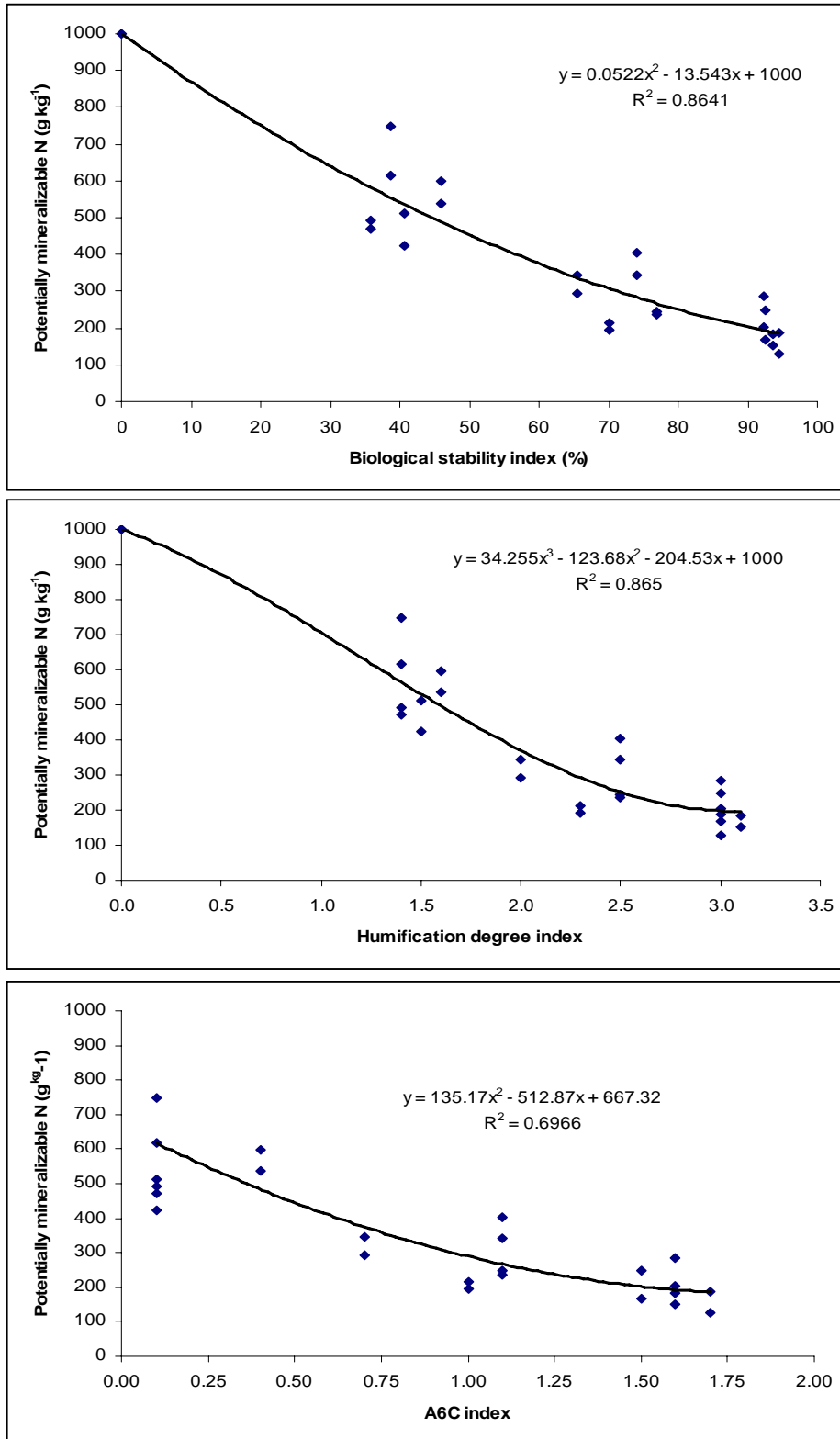


Figure 8. Relations entre le N potentiellement minéralisable (g N minéral kg⁻¹ N organique) et trois indices de stabilité du C.

3.1.2 Analyses biochimiques des boues brutes

Les boues brutes provenant des procédés Biofertile et Biosor ont montré des valeurs ISB inférieures aux boues compostées correspondantes (Tableau 11). Elles se classent donc comme engrais organiques avec des ISB inférieurs à 56 (Tableau 8). Les boues compostées montrent des ISB supérieur à 52, près ou dans l'intervalle des amendements organiques. Pour la fabrication d'engrais organo-minéraux, les intrants organiques peuvent être des engrais organiques pourvu que les odeurs, les pathogènes et les substances exogènes soient largement éliminés par un compostage minimum et les traitements subséquents. De plus, le compostage doit être suffisamment avancé pour éviter la présence de fibres qui nuisent à la granulation par extrusion et ne permettent pas d'obtenir des granules denses (i.e. > 600 kg m⁻³) et cohérent, sans foisonnement ou désagrégation après extrusion (compression) et séchage à 8-10% d'humidité.

Tableau 11. Analyses biochimiques des boues brutes et traitées de deux origines en 2004 et 2005

Boue	Séchage	C	N	P	K	SOL	HEM	CEL	LIC	CF	ISB (N _{pm})
		g kg ⁻¹							%		
Envirogain 2004											
Biofertile brut	séchoir à 45°C	342.3	31.2	38.4	9.7	35.8	35.0	22.3	7.0	16.1	26.5 (-)
Biofertile composté	séchoir à 45°C	338.8	19.2	11.1	4.9	16.6	13.2	31.6	38.7	48.1	72.6 (292)
Envirogain 2005											
Biofertile brut	lyophilisé	372.7	35.0	29.0	9.3	31.5	49.5	14.6	4.3	14.4	1.9 (-)
Biofertile brut	séchoir à 45°C	392.9	29.2	23.8	8.0	34.1	33.4	23.3	9.2	29.5	5.6 (-)
Biofertile composté	séchoir à 45°C	435.0	22.9	23.4	8.1	36.9	15.9	16.8	30.5	32.7	52.5 (433)
CRIQ 2004											
Biosor brut	lyophilisé	458.2	56.9	14.9	5.4	93.7	6.3	0.0	0.0	3.0	1.4 (-)
Biosor composté	séchoir à 45°C	447.4	19.5	5.3	4.4	29.7	1.7	28.8	39.8	44.6	82.3 (239)
CRIQ 2005											
Biosor brut	lyophilisé	415.1	63.6	16.7	11.2	100.0	0.0	0.0	0.0	1.3	7.4 (-)
Biosor composté	séchoir à 45°C	383.8	24.4	6.2	5.5	42.5	6.9	24.8	25.8	34.7	54.1 (420)

SOL, HEM, CEL et LIC sont les fractions soluble, hémicellulose, cellulose et lignine+cutine, respectivement; CF est le contenu en cellulose brute; ISB est l'indice de stabilité biologique; Npm est l'azote potentiellement minéralisable calculé pour un ISB > 35 (Fig. 8)

Les analyses d'EOP fabriqués avec diverses boues brutes ou compostées provenant de divers élevages et de procédés de traitement et de compostage utilisés au Québec sont présentées au Tableau 12. Les normes MRF (Environnement Québec, 2006) maximales ici utilisées comme point de repère scientifique sont de 0,1% pour Cu et de 0,185% pour Zn. Nos boues granulées se classent généralement sous ces normes et elles sont toutes sous une norme maximale dépassant 50% de la norme prescrite. La somme des ingrédients N+P₂O₅+K₂O a varié de 22 à 33% (Tableau 12). Les EOP dépassaient généralement la norme minimale de composition de 24% pour les engrais dont les composants contiennent au moins 50% de matière organique d'origine animale ou végétale et qui fournissent 25% de l'azote sous forme soluble dans l'eau (Loi canadienne sur les engrais, 1993). Des déclarations comme suppléments devront être faites pour les concentrations en Mg (> 0.500%) et en Ca (> 1.000%) et parfois pour les concentrations en Zn et en Mn (> 0.050%). En plus des éléments nutritifs, ces EOP contiennent du soufre et du

carbone qui peuvent activer les micro-organismes du sol. Leur contenu en Fe et Al indique que la disponibilité apparente calculée du P est de 74 à 77%, comparativement à 80% pour une boue sans Fe et Al, selon la formule (Environnement Québec, 2006) :

$$\% \text{ P disponible} = 70 - (\text{Al} + 0,5\text{Fe} - 20\ 000)/2000 \text{ (Al et Fe en mg kg}^{-1}\text{)}$$

Tableau 12. Composition des granules d'EOP fabriqués à l'aide de boues brutes ou compostées

Analyse totale	Boue brute			Boue compostée				LCE§
	Biofertile	LIOR	LISOX	Biofertile	Biosor	GSI écorces	Sequencia	
	% (base sèche)							
C	28.0	18.4	28.1	22.2	26.0	21.1	25.8	
S	1.6	1.9	2.4	1.4	1.4	1.5	1.3	
N	5.1	5.6	6.0	6.8	7.1	6.6	7.5	
P (citrate)	7.1	8.2	8.9	10.7	10.1	11.2	11.1	
K	0.8	5.0	1.9	0.5	0.3	0.3	0.2	
Mg	0.8	1.6	1.2	0.6	0.3	1.3	0.4	0.500
Ca	5.4	5.3	3.4	2.8	1.3	3.4	1.1	1.000
N+P ₂ O ₅ +K ₂ O	22	30	29	32	31	33	33	24
Cu	0.029	0.045	0.032	0.030	0.012	0.016	0.005	0.050
Zn	0.222	0.127	0.107	0.051	0.037	0.049	0.017	0.050
Mn	0.035	0.069	0.050	0.036	0.036	0.037	0.023	0.050
	mg kg ⁻¹							
Fe	7317	6507	5073	5620	9616	5389	5282	
Al	3114	3025	2969	5261	6414	6220	6543	
	Sans unité							
pH (eau)	6.34	6.35	6.98	5.97	5.82	5.80	5.96	

§ Norme minimale de composition d'un engrais (N+P₂O₅+K₂O) ou déclaration pour une concentration nutritive dépassant le minimum indiqué par la Loi canadienne sur les engrais (1993)

3.2 Résultats d'analyses : TAO, TEE ET MOT (CRIQ)

Cette section présente les résultats d'analyses du taux d'assimilation en oxygène (TAO), de la teneur en eau (TEE) et de la teneur en matière organique total (MOT) des boues brutes en provenance des porcheries Viaporc inc. (CRIQ) et de la ferme-école de Saint-Anselme (Envirogain) ainsi que des composts produits par les composts du Québec à partir de ces boues.

Les résultats obtenus sur les boues provenant des porcheries Viaporc inc. (CRIQ) et de la ferme-école de Saint-Anselme (Envirogain) sont présentés aux tableaux 13, 14, 15 et 16. Nous retrouvons aux tableaux 17, 18, 19 et 20 les résultats obtenus sur les composts produits à partir de ces boues.

Tableau 13. Caractéristiques des boues fraîches de Viaporc Inc. (23 novembre 2004)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v. - h)
Boue Viaporc inc. (1)	89,81	76,67	13 397,6
Boue Viaporc inc. (2)	89,86	76,32	13 283,8
Boue Viaporc inc. (3)	89,87	76,30	15 020,1
Moyenne	89,85	76,43	13 900,5

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 14. Caractéristiques des boues fraîches de Viaporcs Inc. (28 Août 2005)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v. - h)
Boue Viaporc inc. (1)	88,58	74,53	14 471,7
Boue Viaporc inc. (2)	88,53	74,63	14 158,2
Boue Viaporc inc. (3)	88,57	74,57	13 952,4
Moyenne	88,56	74,58	14 194,1

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 15. Caractéristiques des boues fraîches de Saint-Anselme-Envirogain (1^{er} décembre 2004)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v.- h)
Boue Envirogain (1)	78,45	84,00	3 125,7
Boue Envirogain (2)	79,37	83,21	2 803,5
Boue Envirogain (3)	81,91	80,65	2 857,7
Moyenne	79,91	82,62	2 929,0

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 16. Caractéristiques des boues fraîches de Saint-Anselme-Envirogain (28 août 2005)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v.- h)
Boue Envirogain (1)	80,53	75,19	3 173,1
Boue Envirogain (2)	80,45	75,01	3 022,7
Boue Envirogain (3)	80,8	74,77	2 924,0
Moyenne	80,59	74,99	3 039,9

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 17. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Saint-Anselme-Envirogain (24 mai 2005)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v.- h)
Compost Envirogain (1)	62,9	80,10	229,4
Compost Envirogain (2)	62,87	80,23	265,1
Compost Envirogain (3)	62,97	79,98	265,5
Moyenne	62,91	80,10	253,3

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 18. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Saint-Anselme-Envirogain (23 janvier 2006)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v.- h)
Compost Envirogain (1)	51,94	65,01	173,3
Compost Envirogain (2)	51,98	65,37	172,5
Compost Envirogain (3)	52,51	66,60	148,9
Moyenne	52,1	65,7	164,9

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 19. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Viaporc Inc. (24 mai 2005)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v.- h)
Compost Viaporc inc. (1)	55,63	81,39	219,3
Compost Viaporc inc. (2)	55,51	80,84	192,7
Compost Viaporc inc. (3)	55,43	81,35	220,6
Moyenne	55,52	81,19	210,9

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

Tableau 20. Caractéristiques d'un compost fabriqué avec une boue de Viaporc Inc. (23 janvier 2006)

Paramètre	TEE b.h. (%)	MOT b.s. (%)	Taux d'assimilation en oxygène (mg O ₂ /kg s.v.- h)
Compost Viaporc inc. (1)	47,31	70,76	126,9
Compost Viaporc inc. (2)	47,24	70,54	144,6
Compost Viaporc inc. (3)	47,37	70,48	105,3
Moyenne	47,3	70,6	125,6

TEE b.h. : Teneur en eau base humide.

MOT b.s. : Teneur en matière organique totale base sèche.

3.2.1 Méthode de dosage des polyélectrolytes cationiques (polyacrylamides)

La méthode développée par le CRIQ est présentée à l'annexe 1.

3.2.2 Résultats d'analyses des polyélectrolytes

Les résultats de l'analyse des polyélectrolytes cationiques de type polyacrylamide sont présentés au tableau 21. Les quantités de polyélectrolytes cationiques retrouvés dans les échantillons ont été exprimées en mg/kg à partir d'équivalent d'un polyélectrolyte de la compagnie LPM Technologie (environ 120 g/équivalent).

Tableau 21. Résultats d'analyses des polyélectrolytes dans les boues et les composts

Échantillon	Date d'échantillonnage	Teneur en polyélectrolytes	
		(mg/kg) ⁽¹⁾	m. éq./kg
Boues 1 Viaporc inc.	2004-11-23	< 50	< 0,4
Boues 2 Viaporc inc.	2005-08-28	< 50	< 0,4
Boues 1 Saint-Anselme	2004-12-01	< 50	< 0,4
Boues 2 Saint-Anselme	2005-08-28	< 50	< 0,4
Compost 1 Viaporc inc.	2005-05-24	< 80	< 0,6
Compost 2 Viaporc inc.	2006-01-23	< 60	< 0,5
Compost 1 Saint-Anselme	2005-05-24	< 80	< 0,6
Compost 2 Saint-Anselme	2006-01-23	< 60	< 0,5

1) Mesuré à partir d'équivalents de polyélectrolytes cationiques LPM (1 éq. ~ 120 g), les analyses ont été réalisées en triplicata. Base humide.

La méthode d'analyse utilisée indique que les teneurs en polyélectrolytes cationiques dans les boues ou dans les composts étudiés sont inférieures à la limite de détection de la méthode. La teneur maximale en polyélectrolytes cationiques observables dans les boues, en tenant compte de la quantité ajoutée originellement dans le lisier pour les boues Viaporc inc., devrait être d'environ 300 mg/kg et les résultats obtenus sont largement inférieurs à cette valeur. Il convient de spécifier que la méthode d'analyse utilisée permet le dosage du polymère cationique libre dans les boues. Si la structure du polymère a été altérée lors de la floculation ou dégradée partiellement par la suite, la méthode ne permet pas de doser ces nouvelles formes du polymère. Une partie du polymère pourrait également se retrouver dans la partie liquide après la floculation.

La limite de détection observée dans les composts est légèrement plus élevée que celle dans les boues en raison de la présence plus importante de substances interférentes. Nous observons également, mais dans une moindre mesure, des substances interférentes dans les extraits de boues, ce qui explique une limite de détection réelle plus élevée que la limite théorique.

Les résultats obtenus pour le dosage l'acrylamide (monomère), basé sur la méthode décrite de K. Grob et ses collaborateurs (2003), sont présentés au tableau 22. Aucune trace de ce produit ne peut être détectée dans les échantillons de boues ou de composts analysés.

Tableau 22. Dosage de l'acrylamide (monomère) dans différents échantillons de boues et de composts

Échantillon	Date d'échantillonnage	Teneur en acrylamide ⁽¹⁾
		(µg/kg)
Boues 1 Viaporc inc.	2004-11-23	< 90
Boues 2 Viaporc inc.	2005-08-28	< 90
Boues 1 Saint-Anselme	2004-12-01	< 90
Boues 2 Saint-Anselme	2005-08-28	< 90
Compost 1 Viaporc inc.	2005-05-24	< 90
Compost 2 Viaporc inc.	2006-01-23	< 90
Compost 1 Saint-Anselme	2005-05-24	< 90
Compost 2 Saint-Anselme	2006-01-23	< 90

1) Méthode K. Grob, FLUKA, Acrylamide-Kit (référence 22). Base humide.

Ce résultat indique que le processus de dégradation des polyélectrolytes à base de polyacrylamide utilisés dans le traitement des boues agricoles génère très peu d'acrylamides libres dans les boues elles mêmes ou dans les amendements organiques (composts) fabriqués à partir de ces boues.

3.3 Méthodologie d'analyse des antibiotiques (U. Laval, FMV)

3.3.1 Étalonage du chromatographe et du spectromètre de masse (FMV)

La courbe d'étalonnage dans l'intervalle de concentration établie au tableau 23 montre un coefficient de corrélation de 0,995 (Fig. 9). Cependant, la pente moyenne est de 0.091 (Fig. 9) par rapport à 0.010 comme attendu à partir des préparations 1 :10 (Tableau 23).

Tableau 23. Concentrations de référence pour la tylosine dans l'eau (la solution stock est préparée dans l'eau)

Stock conc.	100	PPM		
	VOLUME TOTAL	V. Water	V. Stock	Conc. PPM
STD B	1000	990	10	1
STD C	1000	950	50	5
STD D	1000	900	100	10
STD E	1000	800	200	20
STD F	1000	500	500	50
STD G	1000	0	1000	100

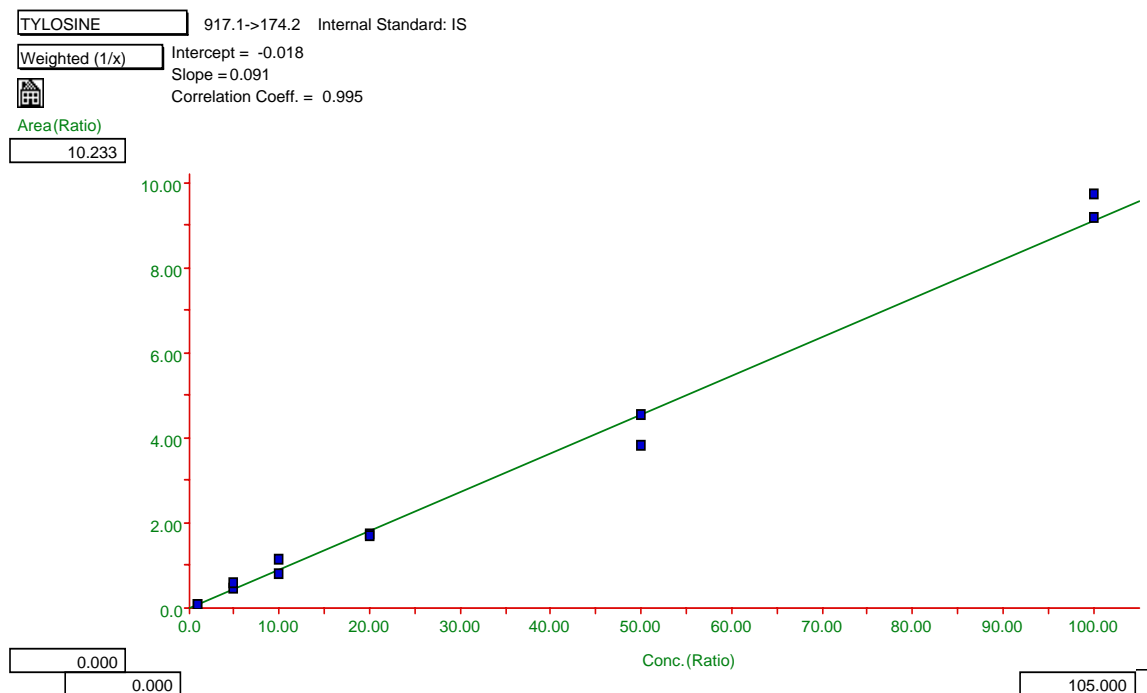


Figure 9. Courbe d'étalonnage de la tylosine dans l'eau.

3.3.2 Fixation de la chlortétracycline et de tylosine dans le sol et mécanismes probables de transport

La stérilisation du sol n'a pas eu d'effet sur la dégradation de la CTC et de la TYL (Allaire et al., 2006). Donc, les micro-organismes ne les ont pas dégradées en quantités mesurables au cours de la période d'équilibre (seuil de détection : $50 \mu\text{g L}^{-1}$). L'adsorption de la CTC et de la TYL se produit dans un loam sableux et une argile lourde en dedans de 24 h. La CTC est fixée à plus de 95% en dedans de 3 min, par rapport à 3 h pour la TYL. Donc le transport de ces antibiotiques dans le sol doit se faire sous forme particulaire.

3.3.3 Tests ELISA de détection de CTC et de TYL effectués en 2005

Les boues non séchées avaient une densité près de 1 ml g^{-1} et les résultats sont exprimés en μg d'antibiotique par kg ou L de boue humide. La boue Biosor contenait 9.3% de matière sèche, alors que la boue Biofertile en contenait 17.3%. Les courbes standards se situaient entre 1,25 et 4,05 $\mu\text{g CTC L}^{-1}$ et entre 10 et 100 $\mu\text{g TYL L}^{-1}$. Le seuil de détection dans les boues humides à la limite inférieure des courbes standards après dilution au besoin correspondaient à 1,25 $\mu\text{g CTC kg}^{-1}$ et 20 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$. La solution extractive était un tampon McIlvaine à pH 4,0 avec du méthanol. La concentration d'antibiotiques était plus faible que prévu. Nous avons donc effectué une vérification de leur perte au moment de la filtration. Les solutions filtrées ou non filtrées montraient des résultats comparables. Par conséquent, l'étape de filtration n'était pas une cause de la diminution de la concentration en antibiotiques. Après avoir observé une quantité non négligeable de TYL dans les échantillons non fortifiés de Biosor, des échantillons fortifiés ont été comparés à des non fortifiés. Les concentrations en TYL mesurées dans Biosor dépassaient la courbe standard et une dilution était nécessaire. Les boues fortifiées furent diluées 1 :300 au lieu de 1 :10. Après dilution, l'échantillon fortifié à 150 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ de boue humide a dosé en moyenne 190 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$, et le non fortifié, 93 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ (Tableau 24). Avec Biofertile, les fortifiés à 150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dosaient en moyenne 88 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ et les non fortifiés, 35 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ (Tableau 24). Dans un sol organique utilisé comme témoin négatif, la valeur était $< 20 \mu\text{g TYL kg}^{-1}$, inférieure à la limite de détection dans les boues. Avec Biofertile, les valeurs des boues fortifiées au CTC étaient faibles (5 $\mu\text{g CTC kg}^{-1}$) mais plus élevées que celles des boues non fortifiés (1.5 $\mu\text{g CTC kg}^{-1}$) (Tableau 25). Les résultats étaient plus faibles ou plus élevés qu'attendus et trop instables; ceci était dû à des méthodes de fortification ou d'extraction peu efficaces qui conduisaient à un coefficient de variation trop élevé. Nous avons alors utilisé un sol organique fortifié d'une quantité connue d'antibiotiques pour vérifier la reproductibilité des répétitions. Les concentrations de TYL étaient sous la limite de détection ($< 20 \mu\text{g TYL kg}^{-1}$) et celles de CTC étaient faibles, mais quantifiables et répétitives (tableau 25). Les extractions du sol organique et de l'échantillon de Biosor ont été réalisées pour tester l'ajout de méthanol. Comme prévu, dans le sol organique, aucune trace de TYL n'a été détectée. Dans Biosor, nous avons trouvé une quantité non négligeable de TYL, soit 100 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ avec la méthode sans méthanol et 174 $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ avec méthanol (Tableau 24). Selon Gupta et al. (2005), la meilleure méthode d'extraction est celle avec 0.2 M Na_2EDTA et sans méthanol. Selon Himmelsbach et Buchberger (2005), l'acide citrique est important. Selon Aga Diana et al. (2005), un tampon McIlvain à pH 7.8 lors de l'extraction est préférable au tampon à pH 4,0. Ainsi, il apparaissait préférable d'utiliser la

méthode d'extraction sans méthanol avec 0.1 M Na₂EDTA, garder le tampon McIlvaine qui contient du citrate, et tamponner la solution extractive à pH 7,8 plutôt qu'à 4,0. Ceci a constitué la base de la méthode utilisée en automne 2006.

Tableau 24. Essais réalisés en 2005 pour déterminer les concentrations de TYL dans 5 g de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor selon différents paramètres testés en 2005

Boue	Fortification	Essai	Concentration de tylosine (ppb = µg kg ⁻¹ boue humide)			
			Avec méthanol		Sans méthanol	
			Moyenne	Écart-type [¥]	Moyenne	Écart-type [¥]
Biofertile	Fortifié à 150 ppb	no 1	88	31	n.d.	n.d.
		no 2	150	50	127	70
	Fortifié à 50 ppb	no 1	62	28	49	23
		no 2	<20	0	<20	0
	Non fortifié	no 1	<20	0	<20	0
		no 2	35	22.5	n.d.	n.d.
Biosor	Fortifié à 150 ppb	no 1	190	22	n.d.	n.d.
		no 2	174	n.d.	100	n.d.
	Fortifié à 50 ppb	no 1	358	80	365	377
		no 2	286	n.d.	62	n.d.
	Non fortifié	no 1	93	32	n.d.	n.d.
		no 2	93	32	n.d.	n.d.
Sol organique	Fortifié à 50 ppb	no 1	<20	n.d.	n.d.	n.d.
		no 2	<20	n.d.	n.d.	n.d.

§ correspond au nombre d'essai en labo pour une même méthode

¥ 3 répétitions

n.d. : non disponible

Tableau 25. Essais réalisés en 2005 pour déterminer les concentrations de CTC dans les échantillons de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor selon différentes conditions

Boues	Fortification	Concentration de tétracycline (ppb = $\mu\text{g kg}^{-1}$ boue humide)			
		Avec Méthanol		Sans Méthanol	
		Moyenne	Écart-type \forall	Moyenne	Écart-type \forall
Biofertile	Fortifié à 150 ppb	Trop dilués	n.d.	n.d.	n.d.
	Fortifié à 50 ppb	5	3.5	12	1.5
	Non fortifié	1.5	1.5	n.d.	n.d.
Sol organique	Fortifié à 50 ppb	> 40,5	n.d.	n.d.	n.d.
	Fortifié à 10 ppb	22.25	36.5	2.25	0.5
		6.5	6.4	n.d.	n.d.

\forall 3 répétitions

n.d. : non déterminé

3.3.4 Tests ELISA de détection de CTC et de TYL effectués en 2006

Les pourcentages de matière sèche dans Biosor était de 10.1% et Biofertile, 20.8%. Les concentrations de CTC et de TYL ont été évaluées dans les échantillons Biosor avec 5 g, 25 g et 100 g de boue humide. Les concentrations dans les échantillons de 5 g, 25 g et 100 g étaient trop élevées. Nous recommandons une dilution minimum 1 :10 pour chaque 5 g d'échantillon. Pour Biosor, nous avons élué avec 6 ml et pour Biofertile, avec 3 x 1ml. Une couleur foncée a été remarquée dans la colonne Oasis 500, possiblement des résidus métalliques. Il se peut qu'une certaine quantité de métal soit restée liée à l'antibiotique. Notre but premier étant d'adapter aux boues la méthode d'extraction, une élution de 6 ml fut utilisée pour uniformiser les extractions. Les boues Biosor ($57 \mu\text{g TYL kg}^{-1}$) montraient une plus faible concentration de TYL que Biofertile ($83\text{-}86 \mu\text{g TYL kg}^{-1}$) (Tableau 26). Le témoin positif était à $164 \mu\text{g kg}^{-1}$, près de la prévision de $250 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Tableau 26). La perte est fort possiblement due à l'évaporation. L'étape d'évaporation fut retirée du protocole car l'antibiotique peut adhérer aux parois de verre (Mulders et Van De Lagemaat, 1989). La CTC était présente dans les boues Biosor et Biofertile (Tableau 27).

Tableau 26. Essais réalisés en 2006 pour déterminer les concentrations de TYL dans 25 g d'échantillons de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor après évaporation et conservation des échantillons dans un tampon McIlvain à pH 4,0

Boue	Concentration de TYL (ppb = $\mu\text{g TYL kg}^{-1}$ boue humide)		Contrôle positif de 250 ppb
	Moyenne	Écart-Type ¥	
Biofertile	57	19	164
Biosor	83	0 (1 rep)	194
	86	4	164

n.d. non déterminé

¥ 3 répétitions

Tableau 27. Essais réalisés en 2006 pour déterminer les concentrations de CTC dans les échantillons de boues de lisier brutes de types Biofertile et Biosor selon différentes conditions

Boues	Concentration de CTC (ppb = $\mu\text{g CTC kg}^{-1}$ boue humide)				Poids (g)	Contrôle positif évaporé de 250 ppb (en ppb)
	Avec évaporation et conservation dans du tampon pH 4.0		Sans évaporation et conservation dans du méthanol			
	moyenne	éc.-type \forall	moyenne	éc.-type \forall		
Biofertile	144	71	n.d.	n.d.	25	15
Biosor	33	n.d.	181	24	5	16

\forall 3 répétitions

n.d. non déterminé (une seule valeur)

Au cours d'un autre test, l'échantillon évaporé montrait une concentration beaucoup plus basse que les deux autres extraits non évaporés. La CTC était plus affectée que la TYL. La conservation dans le méthanol ne semblait pas détériorer les antibiotiques après un mois d'entreposage dans le congélateur.

Un nouveau kit pour la détection de la TYL, moins dispendieux, est maintenant disponible aux États-Unis (plutôt qu'en Italie) et un nouveau protocole est en élaboration (International Diagnostic Systems Corp. 2006 Oct. Tylosin One-step ELISA for agricultural and veterinary testing, IDS-Kits, Cat. TY-96-AV). Nous pourrions alors atteindre au besoin des seuils de détection plus bas, soit $0,10 \mu\text{g TYL L}^{-1}$ et $0,05 \mu\text{g CTC L}^{-1}$ (Kumar et al., 2004). Aussi, l'utilisation du Tampon#2 (pH 7,8) au lieu du Tampon#1 (pH 4,0) semble avantageuse dans le cas du kit de la tétracycline.

3.4 Analyses microbiologiques (IRDA)

Tableau 28. Analyses microbiologiques des biosolides bruts, compostés et granulés : CRIQ- technologie BIOSOR

Échantillonnages		Tubes Multiples						Pétrifilms™		Immunofluorescence	
Date	I.D.	<i>E. coli</i> NPP / g sec		Entérocoques NPP / g sec		Salmonelles NPP / g sec		<i>E. coli</i> UFC / g sec		<i>Crypto</i>	<i>Giardia</i>
		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	(oo)kystes / g	
22/11/2004	Biosor brut-04	279 957	256 023	371 156	N/D	228	363	728 173	701 045	2+	1+
30/08/2005	Biosor brut-05	5 675	5 483	6 043	1 602	< 2	N/D	929	805	-	-
17/01/2006	Biosor composté-06	11	8	49	1	< 0.4	N/D	< 10	N/D	-	-
13/04/2006	Biosor granulé- 06	6	7	23	8	< 0.2	N/D	< 10	N/D	-	-
% d'abattement		99.89%		99.67%		≥ 90.00%		≥ 98.92%		N/D	

Notes : μ = moyenne, σ = écart-type, NPP / g sec = Nombre le plus probable par gramme de matière sèche, UFC/g sec = Unité formant des colonies par gramme de matière sèche, N/D = non-défini, < x = sous la limite de détection.

Légende Immunofluorescence = 1+ : 6 à 54 (oo)kystes / g , 2+ : 61 à 303 (oo)kystes / g .

Les données sous la limite de détection ont été considérées comme nulles (= 0) lors du calcul des moyennes et écarts-types

Tableau 29. Analyses microbiologiques biosolides bruts, compostés et granulés : Envirogain- technologie BIOFERTIL

Échantillonnages		Tubes Multiples						Pétrifilms™		Immunofluorescence	
Date	I.D.	<i>E. coli</i> NPP / g sec		Entérocoques NPP / g sec		Salmonelles NPP / g sec		<i>E. coli</i> UFC / g sec		<i>Crypto</i>	<i>Giardia</i>
		μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	(oo)kystes / g	
22/11/2004	Biofertile brut-04	145 421	N/D	33 415	20364	387	437	158 828	17 040	1+	-
30/08/2005	Biofertile brut-05	97 209	19 940	17 882	9 945	23	10	41440	32475	-	3+
17/01/2006	Biofertile composté-06	5	2	268	346	< 0.3	N/D	< 10	N/D	-	-
13/04/2006	Biofertile granulé- 06	18	9	18	16	< 0.2	N/D	< 10	N/D	-	-
% d'abattement		99.98%		99.90%		≥ 99.13%		≥ 99.98%		N/D	

Notes : μ = moyenne, σ = écart-type, NPP / g sec = Nombre le plus probable par gramme de matière sèche, UFC/g sec = Unité formant des colonies par gramme de matière sèche, N/D = non-défini, < x = sous la limite de détection.

Légende Immunofluorescence = 1+ : 6 à 54 (oo)kystes / g , 2+ : 61 à 303 (oo)kystes / g .

Les données sous la limite de détection ont été considérées comme nulles (= 0) lors du calcul des moyennes et écarts-types

Étant donné que les matières fécales des animaux de ferme sont utilisées comme engrais et qu'elles peuvent contenir des microorganismes potentiellement pathogènes pour l'humain, leur traitement peut s'avérer efficace dans le but de réduire le risque biologique potentiel pour l'eau et les cultures destinées à la consommation humaine. D'une manière générale, les résultats des analyses microbiologiques de l'étude proposent que le procédé d'assainissement qui a été réalisé s'avère être efficace. En effet, que ce soit dans le cas de Biofertil-F ou de Biosor, les dénombrements bactériens rattachés aux granules sont très faibles. D'ailleurs, le même phénomène peut être remarqué avec les résultats de parasitologie, puisque ni *Cryptosporidium* ni *Giardia* n'ont été détectés dans les granules.

3.4.1 Dénombrement des bactéries *E. coli* et des entérocoques

Les bactéries *E. coli* et les entérocoques sont souvent utilisés comme microorganismes indicateurs, c'est-à-dire que leur présence dans un milieu indique une contamination fécale, d'où la possibilité que l'on y retrouve également des microorganismes pathogènes. Les bactéries *E. coli* ont d'ailleurs été utilisées pour évaluer le devenir des microorganismes pathogènes ou non dans les fumiers entreposés ou les lisiers traités (Côté *et al.*, 2006).

Afin de quantifier les populations de *E. coli* et d'entérocoques présentes tout au long du traitement des lisiers à l'étude, deux techniques ont été employées dans le cas de *E. coli*, soit la méthode de dénombrement par tubes multiples et celle par Pétrifilms™, alors que seuls les tubes multiples ont été utilisés pour les entérocoques. En général, il est reconnu que la méthode par tubes multiples est plus sensible que les Pétrifilms™. En effet, les tubes multiples incluent une étape d'enrichissement des bactéries, contrairement aux Pétrifilms™. De plus, la lecture des tubes multiples est favorisée, étant donné que l'interférence due aux matières en suspension est moindre que dans le cas des Pétrifilms™. Par contre, cette dernière méthode est moins coûteuse et moins laborieuse que les tubes multiples. À première vue, c'est le phénomène qui est suggéré par les résultats de *E. coli*, quoique la grande variabilité entre les réplicats (écarts-types importants) propose que les deux méthodes sont comparables. Quant à la diminution des populations suite au processus complet de traitement, on peut remarquer un abaissement minimal en *E. coli* de 98.92% à 99.98%, selon la technologie et la méthode effectuée, alors que les entérocoques ont diminué de 99.67% et 99.90%. Il semble que les 140 jours de compostage aient donc été efficaces à réduire les populations des deux groupes bactériens. L'étude de Côté *et al.* (2006) avait suggéré que l'entreposage du lisier devait durer entre 54 et 110 jours pour que les populations de *E. coli* soit éliminées et ce, selon le contenu initial du lisier en bactéries *E. coli*. Comparativement à l'entreposage dans des structures où il n'y avait pas eu d'ajout de lisier frais, le traitement utilisé dans cette étude semble moins efficace, puisque 140 jours de compostage et la granulation n'ont pas permis d'atteindre une élimination de 99.99% des *E. coli*. Par ailleurs, étant donné que le lisier brut de Biofertil-F était au départ plus chargé en *E. coli* et en entérocoques que celui de Biosor, on peut suggérer que le processus complet s'est avéré très efficace pour Biofertil-F dans son assainissement en *E. coli* et en entérocoques.

3.4.2 Dénombrement des bactéries Salmonella

Puisque toutes les souches de salmonelles sont potentiellement pathogènes pour l'humain, leur présence dans les fumiers destinés à la fertilisation des cultures peut s'avérer potentiellement risquée pour la santé si certaines mesures ne sont pas prises en considération. Les résultats proposent que tout comme dans le cas des bactéries *E. coli* et des entérocoques, les valeurs élevées d'écart-types comparativement aux moyennes suggèrent une variabilité élevée entre les réplicats. Les résultats témoignent cependant que le traitement utilisé a été efficace dans l'assainissement en salmonelles, puisque suite à la granulation, il a été impossible de détecter ce genre bactérien. Toutefois, le contenu initial de la fraction solide des lisiers en salmonelles était faible. Ceci pourrait être expliqué par le fait que suite à la séparation des lisiers, cette bactérie se retrouve en plus grande importance dans la partie liquide (Watabe *et al.*, 2003). Par contre, l'opinion des chercheurs concernant cette situation n'est pas unanime. Il est en effet difficile de comparer la distribution des salmonelles dans les fractions liquides et solides du lisier de porc lorsque les études rapportent des sources de lisiers, des méthodes d'analyse et des processus de séparation différents.

Dans le cas qui nous concerne, le processus complet du traitement a permis d'abaisser les populations de la bactérie d'au moins 90%. Ces résultats sont comparables à l'étude menée sur du lisier brut par Côté *et al.* (2006), alors que 57 jours ont été suffisants pour que les populations de salmonelles soient non-détectables suite à l'entreposage des lisiers dans les fosses. En ce qui a trait aux populations de salmonelles, le traitement des lisiers par granulation n'a donc pas d'effets assainissant plus important que l'entreposage normal.

3.4.3 Parasitologie

Cryptosporidium et *Giardia* sont deux protozoaires qui parasitent l'intestin de plusieurs espèces animales, y compris l'humain. Leur présence dans les engrais organiques épandus sur des cultures destinées à la consommation humaine ou animale peut s'avérer risquée pour la santé, puisqu'un faible nombre de microorganismes est nécessaire à induire des symptômes de gastro-entérites souvent sévères. D'ailleurs, étant donnée leur importante capacité de survie dans l'environnement, la présence de *Cryptosporidium* et de *Giardia* peut à son tour être révélatrice de la présence d'autres microorganismes pathogènes plutôt résistants à des environnements défavorables, alors que les bactéries indicatrices habituelles pourraient être absentes. La présence des deux parasites a donc été étudiée suite à l'examen des échantillons par microscopie à fluorescence, plus spécifiquement par une méthode d'immunofluorescence. Cette technique, faisant l'usage d'anticorps monoclonaux, est d'une plus grande spécificité que la microscopie de base. Dans le cas de Biofertil-F tout comme dans celui de Biosor, aucun parasite n'a pu être détecté dans les granules, alors que *Giardia* avait été détecté au départ pour Biofertil-F, soit dans l'échantillon Biofertil brut-05. Puisque les deux parasites sont peu tolérants à la dessiccation, il n'est pas rare que leur présence soit plus importante dans les substrats plutôt aqueux. Le fait que le traitement commence par la séparation du lisier pour ainsi composter la fraction solide expliquerait la raison de la faible présence des parasites.

4.0 DISCUSSION

A l'UL, à partir de 30 substrats organiques, nous avons trouvé que l'indice de stabilité biologique constituait un important critère de classification pour le calcul du carbone stable et du potentiel de minéralisation de l'azote organique applicables aux boues issues du traitement du lisier de porc. Les boues dont l'ISB était inférieur à 56 étaient instables et pouvaient être classifiées comme engrais plus ou moins odorants alors que celles dont l'ISB dépassait 56 étaient des amendements organiques peu odorants. Les boues d'ISB entre 56 et 80 étaient moyennement stables et celles dont l'ISB dépassait 80 étaient très stables. Ces résultats, qui feront progresser les normes internationales (AFNOR, 2005) en y ajoutant le DH et le potentiel de minéralisation de l'azote organique (Nduwaqmungu et al., article soumis), sont d'une haute importance pour nos partenaires industriels, le montage des essais de fertilisation au champ et le calcul des crédits de carbone associés au traitement et au compostage du lisier de porc, à la fabrication d'EOP de qualité industrielle (e.g. Recherche et adaptation technologiques sur le traitement des fumiers CORPAQ 704016) et à la valeur agronomique des EOP en horticulture (e.g. Recherche et adaptation technologiques sur le traitement des fumiers CORPAQ 603025).

Le projet sur les antibiotiques a démontré les extraits de CTC et TYL à l'eau en équilibre avec le sol peuvent être dosés avec une précision de l'ordre de $0,10 \mu\text{g TYL L}^{-1}$ au LC-ESI/MS/MS (FMV) et de $50 \mu\text{g TYL ou CTC L}^{-1}$ au HPLC (UL-FMV). Ces essais indiquent que la CTC est fixée par le sol à plus de 95% en dedans de 3 min, par rapport à 3 h pour la TYL. Les antibiotiques TYL et CTC sont donc retenus par le sol, et leur transport dans l'environnement doit s'effectuer sous forme particulaire. Cependant, des questions sont restées en suspens. Est ce que ces antibiotiques persistent dans les boues? Comment peut-on les extraire des boues brutes ou compostées et des EOP et les quantifier sans les altérer? Les essais réalisés à l'UL en 2005 et 2006 avec une courbe standard entre 10 et $100 \mu\text{g TYL L}^{-1}$ nous ont permis de sélectionner une méthode d'extraction sans méthanol à $0.1 \text{ M Na}_2\text{EDTA}$ et de cibler un tampon McIlvain à pH 7.8. Pour le dosage de TYL et de CTC, un kit ELISA s'est avéré efficace, fiable et moins coûteux que les techniques chromatographiques. La manipulation des échantillons demeure la principale préoccupation en laboratoire étant donné la grande sensibilité des antibiotiques à l'environnement de travail. Les récents essais nous ont permis de mesurer la concentration d'antibiotiques dans deux boues brutes de lisier de porcs. La prochaine étape sera de vérifier la concentration d'antibiotiques dans les composts et les EOP.

Au CRIQ, les travaux de ce projet ont permis de compléter la mise au point de la méthode d'analyse des polyélectrolytes et de procéder aux analyses de divers types de boues issues de traitements physico-chimiques du lisier de porc. De plus, les analyses de la teneur en polyélectrolytes contenue à l'intérieur de composts produits à partir de ces boues ont également été réalisées. Finalement, des analyses du taux d'assimilation en oxygène des boues et des composts ont été effectuées. Les résultats obtenus avec la méthode d'analyse des polyélectrolytes développée au cours de ce projet indiquent que les teneurs en polyélectrolytes cationiques dans les boues ou dans les composts étudiés sont inférieures à la limite de détection de la méthode. Il convient de spécifier que la méthode d'analyse utilisée permet le dosage du polymère cationique libre dans les boues. Si la structure du polymère a été altérée lors de la floculation ou dégradée partiellement par la suite, la méthode ne permet pas de doser ces nouvelles formes du polymère. Une partie du polymère pourrait également se retrouver dans la

partie liquide après la floculation. Le dosage de l'acrylamide indique que le processus de dégradation des polyélectrolytes à base de polyacrylamide utilisés dans le traitement des boues agricoles génère très peu (sous la limite de détection de la méthode, < 90 µg/kg) d'acrylamide libre dans les boues elles-mêmes ou dans les amendements organiques (composts) fabriqués à partir de ces boues.

A l'IRDA, le volet salubrité a été évalué en analysant la qualité microbiologique des boues au cours des différentes étapes menant à la fabrication des granules. Les analyses de divers pathogènes susceptibles de nuire à la santé humaine ont donc été effectués sur les boues brutes, compostées et granulées. Ces travaux indiquent que le pourcentage d'élimination de E. Coli suite à ces trois étapes (calculé selon le nombre le plus probable par g de matière sèche, pour chacune des étapes) est de 99,9 % pour les deux types de biosolides. Il en va de même pour les entérocoques, éliminés à 99,7 et 99,9 %, respectivement, pour les technologies Biosor et Biofertile. La concentration en salmonelles après granulation se situe sous la limite de détection. Le pourcentage d'élimination de la salmonelle est supérieur à 90 %. Aucun des protozoaires Cryptosporidium et Giardia n'a été détectée dans les granules de Biosor et Biofertile.

A l'aide des méthodes développées à l'UL (ISB, antibiotiques) et au CRIQ (PAM) de même que des méthodes d'analyse courantes (TEE, MOT, O₂, AM, pathogènes), nous avons pu quantifier les propriétés des boues à une ou plusieurs étapes de leur traitement (Tableau 30). Lorsque les seuils de détection étaient atteints après compostage, les mêmes valeurs obtenues après compostage étaient indiquées pour l'EOP (O₂, PAM, AM, pathogènes). Pour les antibiotiques vétérinaires, dont les méthodes routinières d'extraction et de dosage dans les boues sont sur la bonne voie avec les tests ELISA par rapport à la chromatographie malgré les grandes difficultés rencontrées, nos résultats indiquent que TYL et CTC sont présents dans les boues brutes provenant des procédés Biosor et Biofertile; les analyses sur les boues compostées et les EOP seront effectuées en hiver 2007.

Tableau 30. Résumé des analyses diagnostiques sur les boues Biosor et Biofertile selon leur traitement dans les laboratoires participants

Propriété	Boue brute		Boue Compostée		EOP		Laboratoire
	Biosor	Biofertile	Biosor	Biofertile	Biosor	Biofertile	
ISB (% b.s.)	1.4-7.4	1.9-26.5	54.1-82.3	52.5-72.6	54.1-82.3	52.5-72.6	UL
TEE (% b.h.)	88.6-89.9	79.9-80.6	47.3-55.5	52.1-62.9	8-10	8-10	CRIQ
MOT (% b.s.)	74.6-76.4	75.0-82.6	70.6-81.2	65.7-80.1	70.6-81.2	65.7-80.1	CRIQ
TAO (mg O ₂ /(kg s.v.-hr))	13900-14194	2929-3040	126-211	165-253	126-211	165-253	CRIQ
PAM (mg kg ⁻¹)	< 50	< 50	< 60-80	< 60-80	< 60-80	< 60-80	CRIQ
AM (µg kg ⁻¹)	< 90	< 90	< 90	< 90	< 90	< 90	CRIQ
TYL-ELISA (µg kg ⁻¹ m.h.)	84	57	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	UL
CTC-ELISA (µg kg ⁻¹ m.h.)	33	144	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	UL
E. Coli (NPP/g sec)	5675-279957	97209-145421	11	5	6	18	IRDA
Entérocoques (NPP/g sec)	6043-371156	3415-17882	49	268	23	18	IRDA
Salmonelles (NPP/g sec)	< 2 à 228	23-387	< 0.4	< 0.3	< 0.2	< 0.2	IRDA
Crypto (ookystes/g)	0-2+	0-1+	0	0	0	0	IRDA
Giardia (ookystes/g)	0-2+	0-3+	0	0	0	0	IRDA

Les boues brutes ont montré une grande variabilité dans leurs propriétés en raison de leur instabilité biologique (Tableau 30). Les pathogènes y abondent, les antibiotiques sont présents et

la demande en oxygène est très élevée. Cependant, on ne retrouve aucune trace de PAM et d'AM dans les boues brutes avec la méthode mise au point au CRIQ.

Le compostage selon le procédé utilisé par Les Composts du Québec a éliminé plus de 99% des pathogènes et réduit considérablement la demande en oxygène alors que l'ISB dépassait 50%. La granulation en laboratoire a contribué à éliminer encore plus d'entérocoques et de salmonelles. On peut supposer qu'un traitement de granulation/séchage en usine en éliminera encore davantage car la température d'extrusion et de séchage plus élevée qu'en laboratoire sera plus destructive pour les pathogènes. Avec un ISB supérieur à 50% après compostage, la qualité biologique des boues Biosor et Biofertile était adéquate. Avec un ISB inférieur à 50% après un compostage court mais suffisant pour éliminer des odeurs, il faudra vérifier avec les méthodes développées dans ce projet si le procédé de granulation/séchage en usine permettra de maintenir la qualité biologique des boues Biosor et Biofertile.

Il existe une relation étroite entre le TAO et l'ISB (Fig. 9). Pour deux composts montrant un ISB de 53-54, le TAO était de 126-165, soit inférieur à la norme actuelle de 400 (Potvin, 1997). Pour les deux autres composts montrant un ISB de 73-82, le TAO était également inférieur à la norme de 400 (Potvin, 1997). Un TAO de 400 correspondait à un ISB de 38 %.

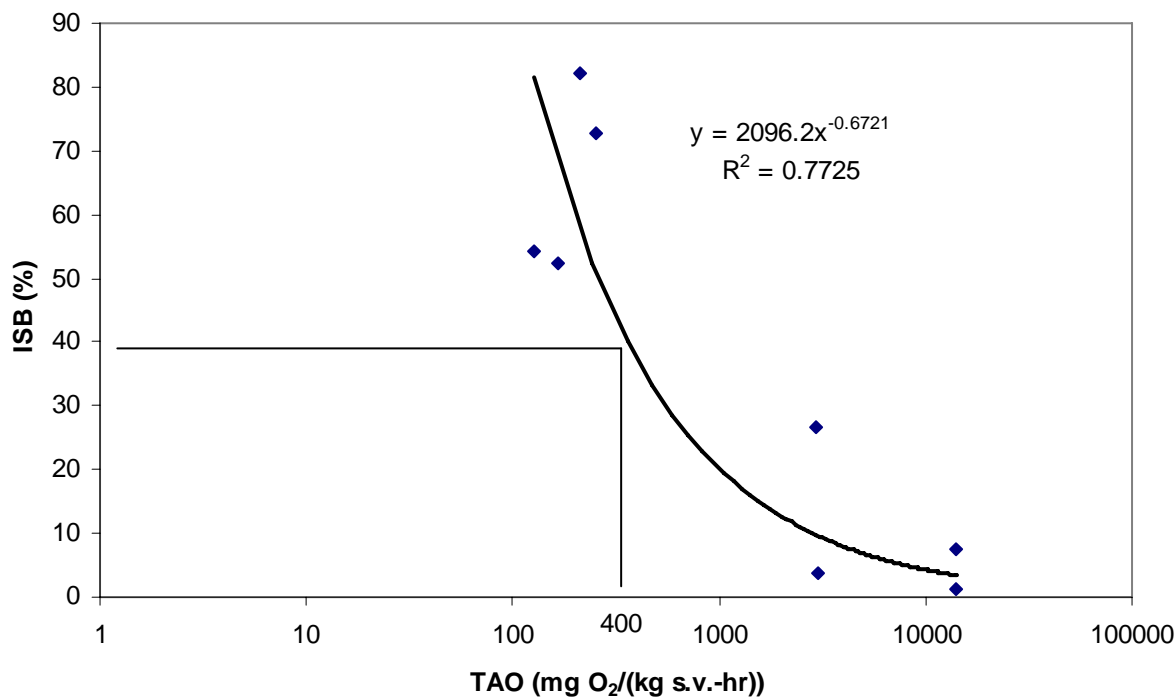


Figure 9. Relation entre le TAO (échelle logarithmique) et l'ISB.

5.0 RÉFÉRENCES CITÉES

Stabilité du carbone et méthodes d'analyses de sol et d'AEO

- AFNOR. 1993. Détermination de la cellulose brute - Méthode générale. Association Française de Normalisation, Norme NF V03-040.
- AFNOR. 2005. Fractionnement biochimique et estimation de la stabilité biologique - Méthode de caractérisation de la matière organique par solubilisations successives. Association Française de Normalisation, Norme XP U 44-162.
- Agbenin, J.O., E.B. Agbaji, I. Suleiman, and A.S. Agbaji. 1999. Assessment of nitrogen mineralization potential and availability from neem seed residue in a savanna soil. *Biol. Fertil. Soils*. 29: 408-412.
- Alianiello, F., S. Dell'orco, A. Benedetti, and P. Sequi. 1999. Identification of primary substrates in organo-fertilizers by means of isoelectric focusing. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30:2169-2181.
- Ayuso, M., T. Hernandez, C. Garcia, and A. Pascual. 1996a. Biochemical and chemical structural characterization of different organic materials used as manures. *Biores. Technol.* 57:201-207.
- Ayuso, M., J.A. Pascual, C. Garcia, and T. Hernandez. 1996b. Evaluation of urban wastes for agricultural use. *Soil Sci. Plant Nutr.* 42:105-111.
- Beauchamp, E.G., W.D. Reynolds, D. Brasche-Villeneuve, and K. Kirby. 1986. Nitrogen mineralization kinetics with different soil pretreatments and cropping histories. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 1478-1483.
- Bitzer, C.C., and J. T. Sims. 1988. Estimating the availability of nitrogen in poultry manure through laboratory and field studies. *J. Environ. Qual.* 17: 47-54.
- Blair, G.J., R.D.B. Lefroy, and L. Lise. 1995. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. *Aust. J. Agric. Res.* 46:1459-1466.
- Bonde, T.A., and T. Rosswall. 1987. Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 51: 1508-1514
- Burdon, J. 2001. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Sci.* 166:752-769.
- Cabrera, M.L. 1993. Modeling the flush of nitrogen mineralization caused by drying and rewetting soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 63-66.
- Cabrera, M.L., D.E. Kissel, and M.F. Vigil. 2005. Nitrogen mineralization from organic residues: Research opportunities. *J. Environ. Qual.* 34: 75-79.
- Chaussod, R., E. Justes, M. Linères, and S Bourgeois. 1997. Valorisation des déchets urbains et agro-industriels. p. 255-270. *In* G. Lemaire, and B. Nicolardot (ed.) *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes*. Reims, France.
- Constantinides, M., and J.H. Fownes. 1994. Nitrogen mineralization from leaves and litter of tropical plants: Relationship to nitrogen, lignin and soluble polyphenol concentrations. *Soil. Biol. Biochem.* 26: 49-55.
- Cox, L., C.M. Fernandes, A. Zsolnay, M.C. Hermosín, and J. Cornejo. 2004. Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. *J. Agric. Food Chem.* 52:5635-5642.

- Deiana, S., C. Gessa, B. Manunza, R. Rausa, and R. Seeber. 1990. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and worm compost. *Soil Sci.* 150:419-424.
- Dendooven, L., R. Merckx, and K. Vlassak. 1995. Limitations of a calculated N mineralization potential in studies of the N mineralization process. *Plant Soil* 177: 175-181.
- Dou, H., A.K. Alva, and T. Appel. 2000. An evaluation of plant-available soil nitrogen in selected sandu soils by electro-ultrafiltration, KCl, and CaCl₂ extraction methods. *Biol. Fertil. Soils* 30: 328-332.
- Ellert, B.H., and J.R. Bettany. 1988. Comparison of kinetic models for describing net sulfur and nitrogen mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1692-1702.
- Elliott, H.A., R.C. Brandt, R.C., and G.A.O'Connor. 2005. Runoff phosphorus losses from surface-applied biosolids. *J. Environ. Qual.* 34:1632-1639.
- Environnement Québec. 2006. Guide sur la valorisation des matières résiduelles feertilisantes. Critères de référence et normes réglementaires. Direction du milieu rural, MDDEP, Québec. http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/critere/guide-mrf.pdf
- Ewald, M., P. Berger, and S.A.Visser. 1988. UV-Visible absorption and fluorescence properties of fulvic acids of microbial origin as functions of their molecular weights. *Geoderma* 43:11-20.
- Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. p. 383-411. *In* A. Klude (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1- Physical and mineralogical methods.* ASA, Madison, Wi.
- Gilat, A. 2005. *MATLAB - An introduction with applications* second edition. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Giusquiani, P.L., L.Concezzi, M. Businelli, and A. Macchioni. 1998. Fate of pig sludge fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. *J. Environ. Qual.* 27:364-371.
- Gordillo, R.M., and M.L. Cabrera. 1997a. Mineralizable nitrogen in broiler litter: I. Effect of selected litter chemical characteristics. *J. Environ. Qual.* 26: 1672-1679.
- Gordillo, R.M., and M.L. Cabrera. 1997b. Mineralizable nitrogen in broiler litter: II. Effect of selected soil characteristics. *J. Environ. Qual.* 26: 1679-1686.
- Hanselman, T.A., D.A. Graetz, and T.A.Obreza. 2004. A comparison of in situ methods for measuring net nitrogen mineralization rates of organic soil amendments. *J. Environ. Qual.* 33: 1098-1105.
- He, Z.L., A.K. Alva, P. Yan, Y.C. Li, D.V. Calvert, P.J. Stoffella, and D.J. Banks. 2000. Nitrogen mineralization and transformation from composts and biosolids during field incubation in a sandy soil. *Soil Sci.* 165: 161-169.
- Hofer, S. 2003. Determination of ammonia (salicylate) in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis. Lachat instruments. Loveland. CO.
- Ihnat, M., and L. Fernandes. 1996. Trace elemental characterization of composted poultry manure. *Biores. Technol.* 57:143-156.
- Ikeya, K., and A. Watanabe. 2003. Direct expression of an index for the degree of humification of humic acids using organic carbon concentration. *Soil Sci. Plant Nutr.* 49:47-53.
- Ikeya, K., S. Yamamoto, and A. Watanabe. 2004. Semiquantitative GC/MS analysis of thermochemolysis products of soil humic acids with various degrees of humification. *Org. Geochem.* 35:583-594.
- Jedidi, N., O. Van Cleemput, and A. M'Hill. 1995. Quantification des processus de minéralisation et d'organisation de l'azote dans un sol en présence d'amendements organiques. *Can. J. Soil Sci.* 75: 85-91.

- Knepel, K. 2003. Determination of nitrate in 2 M KCl soil extracts by flow injection analysis. Lachat instruments. Loveland. CO.
- Kruse, J.S., D.E. Kissel, and M.L. Cabrera. 2004. Effets of drying and rewetting on carbon and nitrogen mineralization in soils and incorporated residues. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 69: 247-256.
- Kuwatsuka, S., A. Watanabe, K. Itoh, and S. Aria. 1992. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. *Soil Sci. Plant Nutr.* 38:23-30.
- Linères, M., and J.L. Djakovitch. 1993. Caractérisation de la stabilité biologique des apports organiques par l'analyse biochimique. p. 159-168. *In* Decroux and Ignazi (ed.) *Matières organiques et agriculture. Quatrième journée de l'analyse de terre (Gemmas). Cinquième forum de la fertilisation raisonnée (Comifer) 16-18 novembre 1993.*
- Loi sur les engrais. 1993. Règlement sur les engrais. Codification administrative. C.R.C., c.666, Ottawa.
- López-Tercero, A.M., M.L. Andrade, and P. Marcet. 2005. Organic nitrogen mineralization rate in sewage sludge-amended mine soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 36: 1005-1019.
- McKeague, J.A. 1967. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.* 47:95-99.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extract. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15: 1409-1416.
- Milori, D.M.B.P., L. Martin-Neto, C. Bayer, J. Mielniczuk, and V.S. Bagnato. 2002. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* 167: 739-749.
- Mustin, M. 1987. *Le compost-Gestion de la matière organique.* Éditions François Dubusc, Paris, France.
- Nendel, C., S Reuter, R. Kubiak, and R. Nieder. 2004. Nitrogen mineralization from manure bio-waste compost in vineyard soils I. Long-term laboratory incubation experiments. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 167: 397-407.
- Ohno, T., and B.S. Crannell. 1996. Green and animal manure-derived dissolved organic matter effects on phosphorus sorption. *J. Environ. Qual.* 25:1137-1143.
- Ohno, T., and M.S. Erich. 1997. Inhibitory effects of crop residue-derived organic ligands on phosphate adsorption kinetics. *J. Environ. Qual.* 26:889-895.
- Parent, L.E., and J. Caron. 1993. Physical properties of organic soils. p. 441-458. *In* M. R. Carter (ed.) *Soil Sampling and Methods of Analysis.* CSSS, Boca Raton, FL.
- Prats, J. 1970. *La fertilisation raisonnée.* 2nd Ed., Ministère de l'agriculture, Direction générale. Paris, France.
- Preusch, P.L., P.R. Adler, L.J. Sikora, and T.J. Tworkoski. 2002. Nitrogen and phosphorus availability in composted and uncomposted poultry litter. *J. Environ. Qual.* 31: 2051-2057.
- Robin, D. 1997. Intérêt de la caractérisation biochimique pour l'évaluation de la proportion de matière organique stable après décomposition dans le sol et classification des produits organominéraux. *Agronomie* 17:157-171.
- Robin, D., J.Y. Baliteau, and L. Faedy. 1997. Caractérisation et valeur agronomique de la partie organique des déchets. *Eau Ind. Nuisances* 198:27-30.
- Robinson, J.A. 1985. Determining microbial kinetic parameters using nonlinear regression analysis-Advantages and limitations in microbial ecology. *Adv. Microbial Ecol.* 8: 61-113.

- Sakala, G. M., D.L. Rowell, and C.J. Pilbeam. 2004. Acid-base reactions between an acidic soil and plant residues. *Geoderma* 123:219-232.
- SAS Institute Inc. 2001. Statistical Analysis System (SAS) version 8 for windows, Cary, NC.
- Schumann, A.W., and M.E. Sumner. 2000. Chemical evaluation of nutrient supply from fly ash-biosolids mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:419-426.
- Sharma, H.S.S. 1996. Compositional analysis of neutral detergent, acid detergent, lignin and humus fractions of mushroom compost. *Thermochim.* 285:211-220.
- Soltner, D. 1994. Les bases de la production végétale. Tome I. Le sol. 20^{ème} édition, Collection scientifiques et techniques agricoles. Sainte-Gemmes-sur-Loire, France.
- SPSS Inc. 2002. Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) version 11.5 for Windows, Chicago, IL.
- Tandon, H.L.S., M.P. Cescas, and E.H. Tyner. 1968. An acid-free vanadate-molybdate reagent for the determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32:48-51.
- Thuriès, L., M. Pansu, C. Feller, P. Herrmann, and J.C. Rémy, 2001. Kinetics of added organic matter decomposition in a mediterranean sandy soil. *Soil Biol. Biochem.* 33: 997-1010.
- Trinsoutrot, I., S. Recous, B. Bentz, M. Linères, D. Chèneby, and B. Nicolardot. 2000. Biochemical quality of crop residues and carbon and nitrogen mineralization kinetics under nonlimiting nitrogen conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 918-926.
- Vaillancourt, N., L.E. Parent, P. Buteau, V. Parent, and A. Karam. 1999. Sorption of ammonia and release of humic substances as related to selected peat properties. *Can. J. Soil Sci.* 79:311-315.
- Van Soest, P.J. 1963. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, ii – a rapid method for the determination of fibre and lignin. *J. AOAC. Int.* 46:829-835.
- Villar, M.C., M.C. Beloso, M.J. Acea, A. Cananeiro, S.J. Gonzalez-Prieto, M. Carballas, M. Diaz-Ravina, and T. Carballas. 1993. Physical and chemical characterization of four composted urban refuses. *Biores. Technol.* 45:105-113.
- Wang, W.J., C.J. Smith, and D. Chen. 2003. Towards a standardised procedure for determining the potentially mineralizable nitrogen of soil. *Biol. Fertil. Soils.* 37: 362-374.
- Weil, R.R., K.R. Islam, M.A. Stine, J.B. Gruver, and S.E. Samson-Liebig. 2003. Estimating active carbon for soil quality assessment: A simplified method for laboratory and field use. *Am. J. Altern. Agric.* 18:3-17.
- Yeomans, J.C., and J.M. Bremner 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19: 1467-1476.
- Zsolnay, A., E. Baigar, M. Jimenez, B. Steinweg, and F. Saccomandi. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38:45-50.

CRIQ

Pour le développement de la méthode d'analyse des polyélectrolytes

- M. Takashi, et I. Toshihiko, *Talanta* 2003, **60**, 663.
- Chang, Brunch, Griskowitz et Dentel, *Water Research* 2002, **36**, 2255.
- Sun Hui-Feng, Tetsuya Hase, Noriko Hata, Issei Kasahara et Shigeru Taguchi, *Analytical Sciences* 2001, **17**, i197.
- W.H. Ding et Y.H. Liao, *Anal. Chem.* 2001, **73**, 36.
- I Ferrer et E.T. Furlong, *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 2583.

B.Thiele, K. Günther et M.J. Schwuger, *Tenside Surf. Det.* 1999, **36**, 8.
 C. Vogt et K. Heinig, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **363**, 612-618.
 L. M. Nair et R. Saari-Norhaus, *Journal of Chromatography A*, 1998, **804**, 233-239.
Standard Method For examination of Water and Wastewater (1998), 20th Ed., American Public health Association, Washington, DC, p.5-44.
 Ning Pan et D.J. Pietrzyk, *Journal of Chromatography A*, 1995, **706**, 327-337.
 C. E. Hoefft et R.L. Zollars, *Journal of Liquid Chromatography*, 1994, **17**(12), 2691-2704.
 T. Hanasaki, A. Takaha et K. Kubo, *Jokaso Kenkyu* 1994, **6** (2), 3.
 D. Murawski, *Journal of Chromatography*, 1991, **546**, 351-367.
 T. Hanasaki, K. Hayashi, H. Ohnishi et K. Kubo, *Suishitsu Odaku Kenkyu* 1990, **13** (8), 507.
 Chiaki, *Suishitsu Odaku Gakkai Koenshu* 1989, **23**, 403.
 DIN 38409, part 20 (1989).
 Chiaki, *Suishitsu Odaku Kenkyu, Nippon Mizu Kankyo Gakkai* (Japan Journal of Water Pollution Research) 1988, **11** (12), 774.
 E. R. Alvarez-Roa, N.E. Prieto et C.R. Martin, *Analytical Chemistry* 1984, **56** (11), 1939.
 DIN 38409, part 23 (1980).
 L.K. Wang et W.W. Shuster, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1975, **14** (4), 312.
 T. Masadome, *Talanta* 2003, **59**, 659.
 M. Biedermann, S. Biedermann-Brem, A. Noti and K Grob: P. Egli and H. Mandli, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 2002, **93**, 638

Pour les analyses du taux d'assimilation en oxygène, de la teneur en eau et de la teneur en matière organique.

BNQ (1997). Norme nationale du Canada. *Amendements organiques-composts*. CAN/BNQ 0413-200.
 CPVQ (1988). *Méthode d'analyse des sols, des fumiers et des tissus végétaux*. Conseil des productions végétales du Québec. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. AGDEX 533.
 McKeague J.A. (1978). *Manuel de méthodes d'échantillonnage et d'analyses des sols*. Société canadienne de la science des sols.
 Potvin, D. 1997 (révisé en 2005). Détermination du taux d'assimilation d'oxygène d'un compost pour assurer une utilisation agronomique sécuritaire. Dossier CRIQ 640-PE20750. Rapport technique, Québec.

Antibiotiques

Advisory committee on animal uses of antimicrobials and impact on resistance and human health (2002). *Report. Uses of antimicrobials in food animals in Canada: impact on resistance and human health*. Veterinary Drugs Directorate, Health Canada.
 Aga Diana S., O'Connor Seamus, Ensley Steve, Payero José O., Snow Daniel et Tarkaolson David. 2005. Determination of the persistence of Tetracycline Antibiotics and their degradates in Manure-amended soil using enzyme-linked immunosorbent assay and liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of agricultural and food chemistry*, 7165-7171.
 Aga, D. S., R. Goldfish et P. Kulshrestha. 2003. Application of ELISA in determining the fate of tetracyclines in land-applied livestock wastes. *The Analyst*. 128 :658-662.

- Anderson Collin R., Rupp Heidi S., Wu Wen-Hsin. 25 avril 2005. Complexities in tetracycline analysis-chemistry, matrix extraction, cleanup, and liquid chromatography, Elsevier, Journal of Chromatography A, 1075: 23-32.
- Allaire, S.E., J. Del Castillo et V. Juneau. 2006. Sorption kinetics of chlortetracycline and tylosine on sandy loam and heavy clay soils. J. Environ. Qual. 35:969-972.
- Corpet DE (1988). Antibiotic resistance from food. *New England Journal of Medicine*, 318: 1206-1207.
- Davis, J.G., C.C. Truman, S.C. Kim, J.C. Ascough II et K. Carlson. 2006. Antibiotic transport via runoff and soil loss. J. Environ. Qual. 35: 2250-2260.
- Gupta Satish, Singh, Kumar Kuldip, Chander Yogesh, Thoma David, Bartholomew Nate, Swanson Holly, Goyal Sagar. 2005. Antibiotics and nutrient losses in runoff and drainage from swine manure application, Agronomy abstract S02: 886285.
- Halling-Sorensen, B., A.-M. Jacobsen, J. Jensen, G. Sengelov, E. Vaclavik, et F. Ingerslev. 2005. Dissipation and effects of chlortetracycline and tylosin in two agricultural soils : a field-scale study in southern Denmark. Environ. Toxicol. Chem. 24 :802-810.
- Hamscher G, Sczesny S, Höper H, Nau H (2002). Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 74: 1509-1518.
- Himmelsbach Markus, Buchberger Wolfgang. 2005. Residue analysis of oxytetracycline in water and sediment samples by high-performance liquid chromatography and immunochemical techniques, *Microchimica acta*, 151: 67-72
- Jacobsen Anne Marie, Halling-Sorensen Bent. 2006. Multi-component analysis of tetracycline, sulfonamides and tylosin in swine manure by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 384: 1164-1174.
- Kumar, K., A. Thompson, A.K. Singh, Y. Chander et S.C. Gupta. 2004. Enzyme-linked immunosorbent assay for ultratrace determination of antibiotics in aqueous samples. J. Environ. Qual. 33:250-256.
- Kumar, K., S.C. Gupta, Y. Chander et A.K. Singh. 2005a. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment. *Adv. Agron.* 87: 1-54.
- Kumar, K. S.C. Gupta, S.K. Baidoo, Y. Chander et C.J. Rosen. 2005b. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. J. Environ. Qual. 34:2082-2085.
- Lindsey M. E., Meyer M., Thurman E. M. 2001 oct. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal Chem.*, 73(19):4640-6.
- Loke, M.-L., F. Ingerslev, B. Halling-Sorensen et J. Tjornelund. 2000. Stability of tylosine A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*. 40 :759-765.
- Maturin LJ (1998). *Bacteriological analytical manual, 8th Edition*. United States Food and Drug Administration. Center for Food Safety and Applied Nutrition.
- Mulders E. J., Van De Lagemaat D. 1989. Determination of residues of tetracycline antibiotics in animal tissues by high-performance liquid chromatography, *J Pharm Biomed Anal.* , 7(12):1829-35
- Nakazawa H., Inos S., Kato K., Watanabe T., Ito Y. et H. Oka. 1999 Sept. Simultaneous determination of residual tetracyclines in foods by high-performance liquid chromatography with atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry, *J Chromatogr B Biomed Sci Appl.*, 732(1):55-64.

- Pena A.L.S., Lino C.M. et I.N. Silveira. 1999 Jan-Fev. Determination of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in milk by liquid chromatography with postcolumn derivatization and fluorescence detection, J AOAC Int. 82(1):55-60.
- Quack, B., H.C. Fründ, H. Höper et G. Hamscher. 2005. Assessing bioactive tetracycline in soil samples. Application of a german-standard-bioassay DIN 58940 Paert 1-3. J. Soils Sediments 5 :107-111.
- Thiele-Bruhn, S. 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. J. Plant Nutr. Soil Sci. 166 :145-167.
- Tolls J. 2001 sept. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review, Environ Sci Technol., 3397.

Pathogènes (IRDA)

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Dénombrement des salmonelles : méthode par tubes multiples. MA. 700-Slm-tm 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 1999, 19p.
- CEAEQ, Dénombrement des coliformes fécaux : méthode par tubes multiples. MA. 700-Fec-tm 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 1999, 18p.
- Côté C., Vilenneuve A., Lessard L. et Quessy S. 2006. Fate of pathogenic and nonpathogenic microorganisms during storage of liquid hog manure in Québec. Livestock Science 102 : 204-210.
- Environmental Protection Agency, Method 1623, *Cryptosporidium* and *Giardia* in water by filtration/IMS/FA. EPA-821-R-01-025, United States EPA Office of water, 2005, 50p.
- Plachá I., Venglovsky J., Sasáková N. et Svoboda I.F.2001. The effect of summer and winter seasons on the survival of *Salmonella* Typhimurium and indicator micro-organisms during the storage of solid fraction of pig slurry. Journal of Applied Microbiology 91(3) : 1036-1043.
- Watabe M., Rao J.R., Stewart T.A., Xu J., Millar B.C., Xiao L., Lowery C.J., Dooley J.S.G. et Moore J.E. 2003. Prevalence of bacterial faecal pathogens in separated and unseparated stored pig slurry. Letters in Applied Microbiology 36 : 208-212.

6.0 TRANSFERT DES RÉSULTATS

Nos résultats sont transférables en vue des applications suivantes :

Notre objectif est de développer un système de contrôle de la qualité des boues en vue de leur utilisation agronomique sécuritaire, en particulier comme compost ou granule. Nous avons introduit de nouvelles méthodes d'analyse, soit la détermination de la stabilité biologique (ISB, DH), ainsi que l'extraction et le dosage d'antibiotiques (TYL et CTC) et de PAM. Les autres méthodes sont déjà connues et transférées. Ces méthodes permettent aux industries du traitement d'ajuster leur procédé pour atteindre la stabilité biologique visée ainsi que l'abaissement suffisant des concentrations en substances exogènes, nuisances et pathogènes pour satisfaire aux repères scientifiques mentionnés au règlement sur les MRF. Cette recherche met en évidence le caractère multi-fonctionnel des EO et EOP de par leur diversité en éléments nutritifs et leur concentration non excessive. La dose d'application d'EOP, donc d'oligo-éléments, peut être considérablement réduite en augmentant la proportion d'engrais minéral phosphaté dans le mélange.

Voici les mécanismes à mettre en place pour assurer le suivi d'un transfert efficace :

Les méthodes devront être approuvées par les autorités compétentes (BNQ, comité CRAAQ) pour application dans les laboratoires accrédités. Un système HACCP pourrait être élaboré le long de la chaîne production/compostage/granulation de boues afin de créer un lien d'affaires entre la production animale productrice de boue et la production végétale réceptrice.

Des technologies vertes de séparation/compostage/granulation pourraient être installées en série ou séparément sur des fermes porcines ou des entreprises de compostage/granulation. La granulation peut aussi être effectuée par une entreprise indépendante.

La distribution peut prendre la forme d'un contrat de livraison entre les entreprises porcines et de production végétale ou passer par l'intermédiaire de fabricants d'EO et EOP et de commerçants.

L'entreposage des EO et EOP devra faire l'objet d'un suivi pour établir leur comportement en entreposage (hygroscopicité, délitement, moisissure, ...) et leur période maximale d'entreposage selon le mode d'entreposage.

7.0 DIFFUSION DES RÉSULTATS

Articles: stabilité biologique, méthode d'extraction et de dosage des PAM, antibiotiques

Allaire, S.E., J. Del Castillo and V. Juneau. 2006. Sorption kinetics of chlortetracycline and tylosine on sandy loam and heavy clay soils. *J. Environ. Qual.* 35:969-972.

CRIQ. 2006. Dosage des polyélectrolytes cationiques (polyacrilamides). Méthode MA4086.

Nduwamungu, C., Parent, L.E., J. Fortin, and M.A. Bolinder. Organic carbon stability of organic amendments and fertilizers used in Quebec. Article soumis.

Nduwamungu, C. and Parent, L.E. Net nitrogen mineralization of organic amendments and fertilizers. Article soumis.

Présentations prévues :

Nduwamungu, C., L.E. Parent, J. Fortin et L. Khiari. 2006. Potentiel de minéralisation de l'azote des substrats organiques en fonction de la stabilité du carbone organique. Affiche. 20^e édition de la journée champêtre de la pomme de terre, Culture H. Dolbec inc., St-Ubalde (QC).

Parent, L.E. 2006. Gestion de la fraction solide : perspectives d'avenir. Conférence invitée sur le traitement des fumiers. Agrivision (Ste-Rosalie, 13 décembre 2006)

Bolinder, M.A et Parent, L-E. 2007a. A system approach for evaluating potential Soil C Credits associated with land applications of organo-mineral fertilizers and bio-solids. Poster: Moving Forward, Wastewater Bio-solids Sustainability; Technical, Managerial, and Public Synergy. June 24 – 27, 2007, Moncton, New Brunswick, Canada.

Bolinder, M.A et Parent, L-E. 2007b. Scenarios for potential Soil C Credits associated with land applications of organo-mineral fertilizers and bio-solids for eastern Canadian agroecosystems with low crop residue C inputs to soil. Poster: Moving Forward, Wastewater Bio-solids Sustainability; Technical, Managerial, and Public Synergy. June 24 – 27, 2007, Moncton, New Brunswick, Canada.

Nduwamungu, C. et L.E. Parent. 2007. Carbon stability and N mineralization potential in organic substrates. Affiche. 20^e édition de la journée champêtre de la pomme de terre, Culture H. Dolbec inc., St-Ubalde (QC). Poster: Moving Forward, Wastewater Bio-solids Sustainability; Technical, Managerial, and Public Synergy. June 24 – 27, 2007, Moncton, New Brunswick, Canada. (Présentation sous forme d'affiche – résumé soumis le 12 juillet 2006).

Affiches (méthodes PAM et antibiotiques; effets du compostage et de la granulation/séchage sur la qualité des boues). AQSSS-CSSS. Congrès conjoint (Station Duchesnay, Ste Catherine de la Jacques Cartier, 3-7 juin 2007)

8.0 ÉTUDIANTS GRADUÉS

Cargèle Nduwamungu

ANNEXE 1

MÉTHODE : MA4086
Dosage des polyélectrolytes
ANALYSE : cationiques (polyacrylamides)
Polyélectrolytes-polyacrylamides
DATE : 2006-10
RÉVISION :
PAGE : 1 de 18

Méthode de dosage des polyélectrolytes cationiques (polyacrylamides)

INTRODUCTION

Les polymères de types cationiques ou anioniques hydrosolubles sont souvent utilisés comme substance coagulante dans les liquides contenant des solides en suspension. Ils devraient se retrouver alors majoritairement, après floculation, dans la partie solide du mélange. Les copolymères cationiques à base de polyacrylamides sont les plus utilisés pour cette application et peuvent générer lors de leur dégradation le monomère acrylamide considéré comme une substance toxique.

1.0 DOMAINE D'APPLICATION

La méthode s'applique au dosage des polyélectrolytes de type cationique (ou anionique) utilisés dans le traitement des eaux usées et retrouvés dans les matrices organiques semi-solides (ex. : boues, lisiers) et les échantillons solides (ex. : compost, amendements organiques). La validation de la méthode a été réalisée sur un polymère cationique de type polyacrylamide.

2.0 PRINCIPE ET THÉORIE

Les polyélectrolytes anioniques (chargés négativement) et cationiques (chargés positivement) sont des substances chimiques largement utilisées dans le traitement des eaux usées. Ils peuvent être dosés par des méthodes utilisant la turbidité, la titration colloïdale et la chromatographie liquide. Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

La technique utilisée dans la présente méthode implique une titration colloïdale photométrique directe du polyélectrolyte (anionique ou cationique) après son extraction et sa purification à

partir d'une matrice environnementale. Le principe de la titration est le suivant : un indicateur cationique (toluidine bleu, λ_{\max} 626 nm) est ajouté à la solution à titrer; en présence d'un polyélectrolyte anionique il y a réaction entre les deux espèces chargées et une décroissance de l'absorption est observée à la fréquence λ_{\max} de 630 nm, le pic d'absorption secondaire à 540 nm devient alors plus important et la couleur du mélange s'affaiblit et tourne au violet. L'ajout d'une solution de polyélectrolyte cationique au mélange (titration) déplace le complexe indicateur-PE anionique pour créer un complexe PE anionique-PE cationique et libère l'indicateur lorsque le PE-anionique libre est complètement complexé, la couleur tourne alors du violet à un bleu clair. Le spectre de l'absorbance de l'indicateur en fonction de la longueur d'onde est présenté à la figure 1.

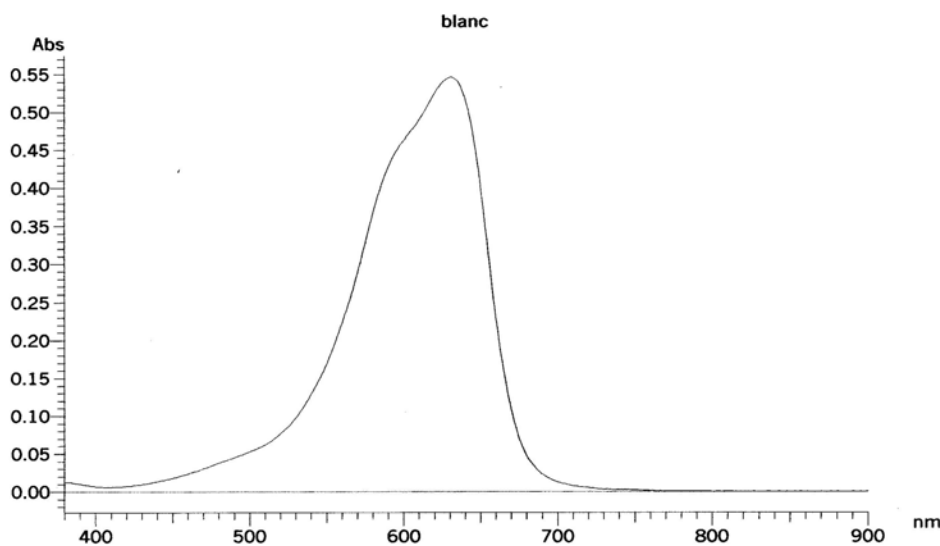


Figure 1 : Solution Toluidine Bleu O dans l'eau, absorbance 630 nm, solution couleur bleue

En présence d'un polyélectrolyte cationique dans la solution à titrer, l'indicateur conserve sa couleur bleu clair et une titration avec un PE anionique provoque la formation d'un complexe PE anionique-PE cationique et un changement de couleur de bleu clair à violet est observé au point de neutralisation lorsque le PE-anionique se complexe avec l'indicateur cationique (chute de l'absorbance à 630 nm et prédominance de la longueur d'onde secondaire à 540 nm) comme présenté dans la figure 2.

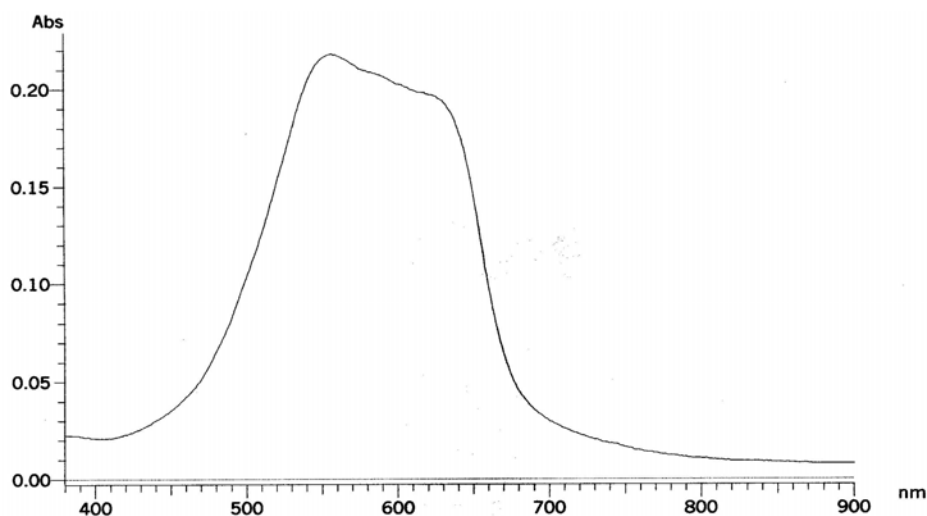


Figure 2 : Solution Toluidine Bleu O complexé avec dans l'eau, absorbance 540 nm solution couleur violette.

Le changement de couleur peut être observé visuellement, ou dans les cas où la solution est colorée au départ il peut être déterminé par une lecture UV/Visible à 630 nm.

La présente méthode ne permet pas de différencier chimiquement les différents polyélectrolytes présents dans une solution, de même elle ne permet pas de déterminer les concentrations des

différents polyélectrolytes si un mélange de polyélectrolytes anioniques et cationiques sont présents dans la même solution. Elle permet toutefois de déterminer la nature des polyélectrolytes de mêmes espèces (anioniques ou cationiques) et leur concentration totale dans une solution.

3.0 FIABILITÉ

3.1 Interférences

Une méthode titrimétrique est dépendante de la couleur de la solution initiale. Une couleur trop importante peut empêcher la détection du point de virage et fausser les résultats. L'utilisation d'un spectrophotomètre réduit les causes d'erreur mais ne peut compenser pour une absorption trop importante près de la longueur d'onde à mesurer. Il peut alors être nécessaire de procéder à une prépurification des solutions par SPE (Solid Phase Extraction) avant l'analyse (exemples : C18, C8, charbon activé, Florisil®, échangeur ionique, etc.). Toutefois, l'utilisation de tels supports doit impérativement être validée par une mesure du taux de récupération de la méthode.

Les courbes d'étalonnages des polyélectrolytes cationiques ou anioniques sont réalisées avec des polymères de référence. Les polyélectrolytes retrouvés dans les échantillons inconnus peuvent différer de façon importante au niveau des grammes par équivalent (g/eq) avec ces polymères de référence et comme les quantités mesurées en mg/L proviennent de la conversion g/eq du polymère de référence une erreur importante peut être introduite par cette conversion. Il est possible d'exprimer les résultats en équivalent/litre (ou kg) en cas d'incertitude.

3.2 Limite de détection

0,7 mg/L ou $5,8 \times 10^{-6}$ eq/L (Polymère cationique commercial en solution, 1 eq. \sim 120 g).

3.3 Limite de quantification

2,0 mg/L ou $2,0 \times 10^{-5}$ eq/L (Polymère cationique commercial en solution, 1 eq. \sim 120 g).

3.4 Sensibilité

0,11 mg ($6,7 \times 10^{-7}$ eq) polyélectrolyte PVSAC/mL de titrant (PVSAC : polyélectrolyte anionique, Poly(vinylsulfuric acid) Potassium salt).

3.5 Fidélité

Réplicabilité : à 3,7 mg/L ($3,1 \times 10^{-5}$ eq/L), \pm 0,2 mg/L ($1,7 \times 10^{-6}$ eq/L).

3.6 Justesse

À 3,3 mg/L ($2,8 \times 10^{-5}$ eq/L), lecture 3,7 mg/L ($3,1 \times 10^{-5}$ eq/L), 86 %.

3.7 Récupération

Pourcentage de récupération (boues et composts) : 65 %.

4.0 PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

S'il est impossible d'effectuer le dosage dans les 72 heures après l'échantillonnage, l'échantillon peut être conservé à – 20 °C pendant au moins 6 mois.

Note : Aucun test de stabilité dans le temps n'a pu être effectué sur des échantillons réels.

5.0 APPAREILLAGE

5.1 Appareils

- Balances analytiques d'une capacité de 100 g (solutions étalons) et de 1 000 g (échantillons) avec une précision de 0,0001 g (100 g) et de 0,001 g (1 000 g).

- Spectrophomètre UV/Visible (Perkin Elmer Lambda EZ 0210 ou équivalent) avec fréquence de balayage de 350 nm à 900 nm.

- pH mètre (ou languettes pH 0-14).

- Étuve de laboratoire.

5.2 Matériel

- Burettes de 10 mL (lecture 0,05 mL) et de 50 mL (lecture 0,1 mL).
- Cylindres gradués de 25, 50 et 100 mL.
- Fioles jaugées de 50, 100, 500, 1 000 et 2 000 mL.
- Pipettes volumétriques
- Bécher de 150 et 250 mL.
- Filtres Wathman n° 40, Wathman n° 934 AH, filtres 0,45 µm.

6.0 RÉACTIFS ET ÉTALONS

- Solution concentrée 0,00133 N de poly(vinylsulfuric acid) potassium salt (PVSAK, polyélectrolyte anionique), peser 0,4326 g de PVSAK (Aldrich cat. 271969-5G, CAS 261182-60-5) et dissoudre avec agitation dans 2 litres d'eau déminéralisée (un léger chauffage et des ultrasons accélèrent la dissolution), solution de 216 mg/L ou $1,33 \times 10^{-3}$ N.

- Solution diluée 0,00067 N de poly(vinylsulfuric acid) potassium salt, pipetter 50 mL de la solution de PVSAK concentrée et diluer à 100 mL avec de l'eau déminéralisée dans une fiole jaugée, solution de 108 mg/L ou $0,67 \times 10^{-3}$ N.

- Solution de Toluidine Blue O, 1 000 mg/L, peser, 1,000 g de Toluidine Blue O (FisherBiotech act. BP107-10, Electrophoresis Grade, CAS 92-31-9) et dissoudre avec agitation dans 1 litre d'eau déminéralisée, 1 mL = 1,00 mg TBO.

- Solution concentrée, 65,0 mg/L de polyélectrolyte cationique commercial (LPM 6952 de la compagnie LPM Technologies inc., à base de polyacrylamide), peser 0,0650 g de polyélectrolyte cationique commercial et dissoudre avec agitation dans 1 litre d'eau déminéralisée (un léger chauffage et des ultrasons accélèrent la dissolution), solution de 65,0 mg/L.

- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1N.

- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1N.

7.0 PROTOCOLE ANALYTIQUE

Préparation des courbes d'étalonnage (optionnel). Si la nature du polyélectrolyte cationique à déterminer est connue ou si l'on souhaite obtenir une valeur approximative de la

concentration en mg/L, préparer des solutions (note : concentrations données à titre d'exemple, la concentration réelle des solutions à préparer dépend des concentrations à mesurer dans les échantillons et de la concentration de l'agent titrant) de 6,5, 16,3, 32,6 et 65,1 mg/L de polyélectrolyte cationique commercial en diluant la solution concentrée. Titrer 50 mL de ces solutions avec la solution diluée de PVSAC et noter les volumes utilisés. Tracer une courbe de la concentration de polyélectrolyte cationique commercial en fonction du nombre de mL de la solution titrante utilisée (exemple dans la figure 3).

Une titration sans courbe de calibration produit des résultats en équivalent de polyélectrolyte par kilogramme de solide. Pour la titration d'un polyélectrolyte anionique, on peut utiliser l'hexadiméthrine bromide (Aldrich cat. 107689, CAS 28728-55-4) comme polyélectrolyte cationique pour la titration, les couleurs de titration sont alors inversées (violet vers bleu clair) au point de virage.

Noter que la courbe d'étalonnage d'un polyélectrolyte cationique ne passe pas par zéro (figure 3) car un certain volume de solution titrante anionique est nécessaire pour complexer le colorant cationique même en absence de polyélectrolyte cationique. La quantité d'agent colorant ajouté est donc très importante lors d'une titration à basse concentration de polyélectrolyte cationique et doit être mesurée avec précision pour obtenir des résultats reproductibles.

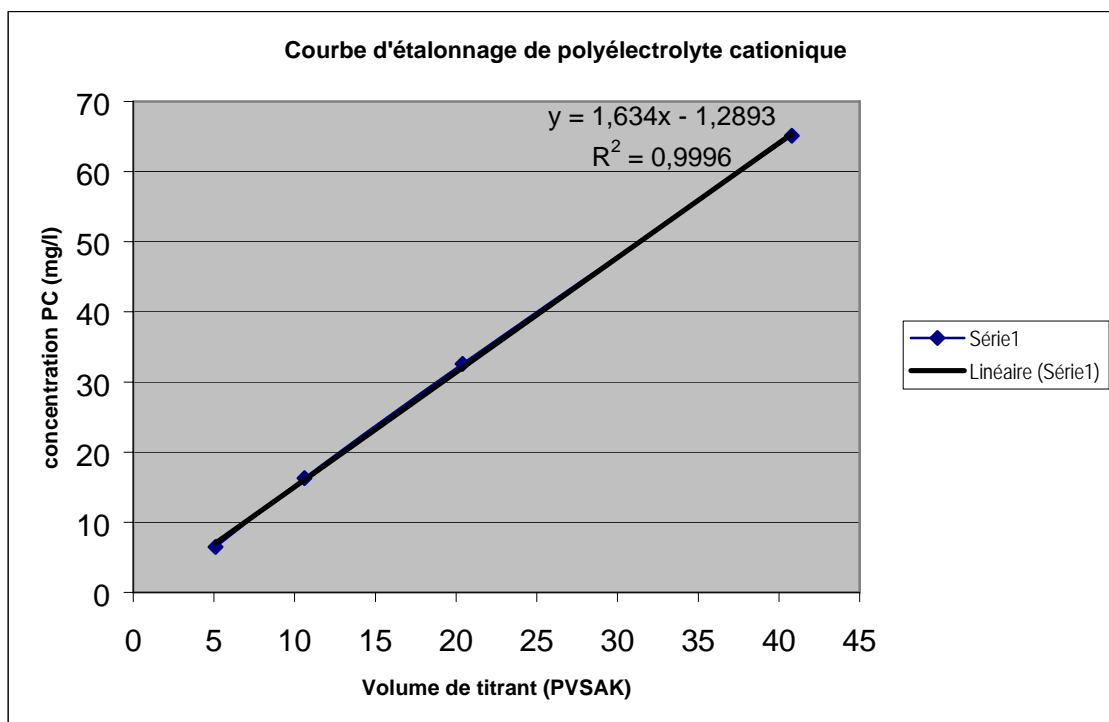


Figure 3 : Courbe d'étalonnage à faible concentration d'un polyélectrolyte cationique avec le PVSAK

Dans la figure 4, la courbe de titration d'un polyélectrolyte cationique à faible concentration (65 mg/L) est présentée (couleur bleue), on peut également y observer la courbe de titration d'une solution d'eau distillée avec du TBO ayant une absorbance initiale de 0,372 (couleur mauve). Le point de virage (visuel) de cette solution (blanc de méthode) est à environ 50 % de l'absorbance initiale (0,180) soit 3,25 mL de PVSAK à une concentration de 0,00067 N pour l'ajout de 4 gouttes de la solution de TBO à 1 g/L. Le point de virage de la solution de polyélectrolyte cationique se situe à 19,0 mL de solution de PVSAK.

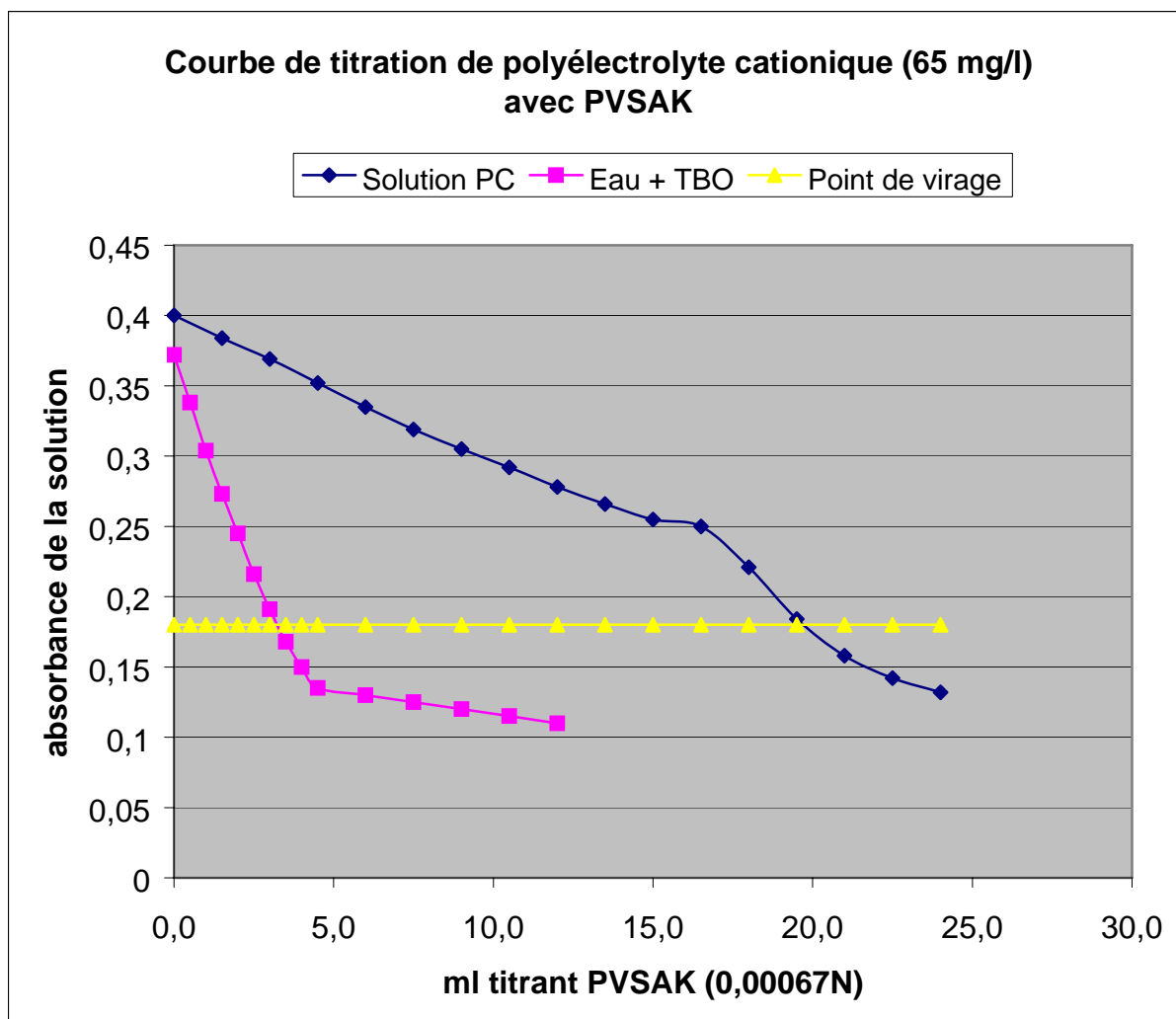


Figure 4 : Courbe de titration d'un polyélectrolyte cationique avec le PVSAK

Extraction des polyélectrolytes. Environ 10 à 15 g de boues ou d'amendements organiques solides sont pesés avec précision et mélangés avec 100 mL d'eau distillée (une solution légèrement acidifiée avec HCl peut également être utilisée pour l'extraction d'un polyélectrolyte

cationique). Le mélange est chauffé à 70 °C avec agitation pendant 30 minutes et filtré sur un filtre Wathman n° 40.

Par la suite les échantillons troubles sont filtrés sur un filtre à MES (Wathman 934AH) et sur un filtre de 0,45 µm afin d'obtenir une solution limpide (nécessaire pour l'analyse sur un spectrophotomètre) qui sera utilisée pour l'étape de titration subséquente. Les étapes de filtration peuvent être remplacées par une étape de centrifugation lorsque cela est possible. Il est recommandé de vérifier l'efficacité de l'extraction par un ajout dosé pour chaque série d'analyse. Si la coloration de la solution d'extraction est importante, il est alors préférable d'ajouter une étape de prépurification sur phase solide (SPE). Le support à utiliser change en fonction de la substance interférente et de l'affinité du polyélectrolyte pour ce même support. Il importe donc de procéder à des essais de récupération pour s'assurer d'un recouvrement acceptable de l'analyse visée.

Dosage des polyélectrolytes. Environ 20 mL (le volume à prélever varie de 2 à 50 mL selon la concentration en polyélectrolytes dans les extraits) des solutions d'extraction, mesurés avec précision, sont introduits dans un erlenmeyer de 250 mL et le volume final est ajusté à 50 mL avec de l'eau distillée. Le pH de la solution résultante est ajusté avec les solutions de NaOH ou de HCl s'il ne se situe pas entre 3 et 9. (un pH légèrement acide près de 4 est parfois préférable pour faciliter l'observation du changement de couleur).

Trois gouttes de la solution de TBO (indicateur) sont additionnées à la solution contenue dans l'Érlenmeyer (l'absorbance résultante en présence de polyélectrolyte cationique ou sans aucun polyélectrolyte devrait se situer entre 0,220 et 0,250) et la solution est remuée avec un agitateur magnétique.

À cette étape, si la solution est bleu clair, elle contient un polyélectrolyte cationique ou aucun polyélectrolyte. Si la solution est mauve, l'échantillon contient un polyélectrolyte anionique.

Les solutions bleu clair doivent être titrées à l'aide d'une burette de précision (10 ou 50 mL) avec la solution diluée de PVSAC jusqu'à ce que la couleur de la solution aqueuse passe de bleu clair à mauve. Enregistrer le volume de solution titrante utilisé. Si la solution à titrer est colorée avant l'ajout de TBO, il peut être préférable d'évaluer le point de virage à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 630 nm. Des essais en laboratoire ont démontré que le changement de couleur observé apparaît lorsque l'absorbance de la solution initiale (avant la titration mais après l'ajout de TBO) à 630 nm chute de 50 % de sa valeur initiale. Par exemple, si trois gouttes de TBO dans 50 mL d'échantillon produisent une absorbance initiale de 0,250, le point de virage de la couleur se situera à environ 0,125 d'absorbance. Cette constatation n'est valide que pour des solutions d'extractions incolores et en absence de substances pouvant interférer lors de la mesure.

Un blanc de méthode contenant de l'eau distillée et une quantité de TBO similaire à celle ajoutée aux échantillons doit être inclus dans chaque série d'analyses.

La teneur en polyélectrolyte cationique dans la solution d'extraction est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage réalisée précédemment pour des résultats en mg/L ou directement à l'aide du volume titrant pour des résultats en eq/L. Dans ce dernier cas, ne pas oublier de tenir compte du volume titrant du blanc de méthode.

À titre d'exemple, voici le volume de PVSAC 0,00067N nécessaire pour titrer le blanc contenant le TBO en fonction de l'absorbance initiale de la solution eau + TBO :

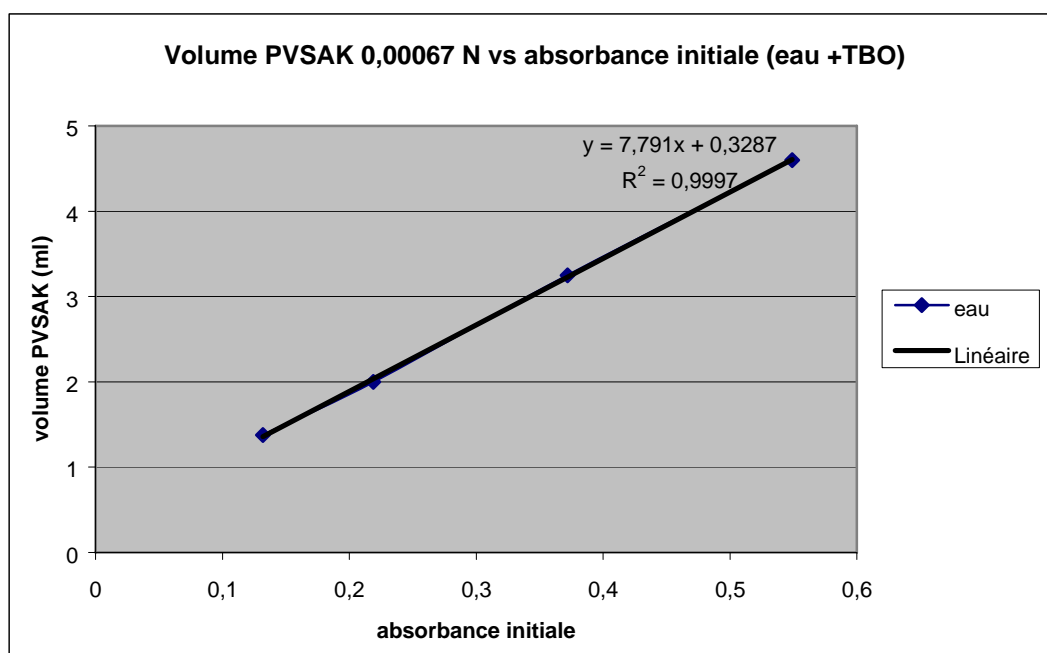


Figure 5 : Volume d'agents titrants (PVSAC) nécessaire pour neutraliser une solution eau + TBO (blanc)

8.0 CALCULS

Avec l'utilisation d'une courbe d'étalonnage, la teneur en polyélectrolyte dans la solution d'extraction peut être évaluée directement sur la courbe (C_p en mg/L ou eq/L). En utilisant le volume d'agent titrant, la teneur en polyélectrolyte dans la solution d'extraction peut être calculée par l'équation suivante :

$$C_p = ((V_t - V_b) \times C_t) / V_e$$

Où : C_p = concentration en polyélectrolyte dans la solution d'extraction (eq/L)

V_t = volume de la solution titrante utilisée pour titrer l'échantillon (mL)

V_b = volume de la solution titrante utilisée pour titrer le blanc (mL)

C_t = concentration de la solution titrante de PVSAK ou autre polyélectrolyte (eq/L)

V_e = volume de l'échantillon d'extraction utilisé pour la titration (mL)

Pour obtenir la concentration de polyélectrolyte dans l'échantillon de départ (boues ou d'amendements organiques solides), l'équation suivante peut être utilisée :

$$C_{ep} = (C_p \times V_e \times D) / P_e$$

Où : C_{ep} = concentration en polyélectrolyte dans l'échantillon (eq/kg ou mg/kg)

C_p = concentration en polyélectrolyte dans la solution d'extraction (eq/L ou mg/L)

V_e = volume de l'échantillon d'extraction utilisé pour la titration (mL)

D = dilution (100 mL / V_e) lorsque 100 mL d'eau sont utilisé pour extraire les polyélectrolytes comme dans la section 7

P_e = poids de l'échantillon de départ utilisé (g)

9.0 **BIBLIOGRAPHIE**

« **Polyelectrolyte Determination at Low Concentration** », L.K. Wang et W.W. Shuster , Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1975, **14** (4), 312.

« **Trace Analysis of Surfactants in Environmental Matrices** », B.Thiele, K. Günther et M.J. Schwuger, , Tenside Surf. Det. 1999, **36**, 8.

« **Determination of cationic Polyelectrolytes Using a Photometric Titration with Crystal Violet as a Color Indicator** », T. Masadome, Talanta 2003, **59**, 659.

Écrit par :

Approuvé par :

ANNEXE 2

Rapport final de recherche : Dossier CRIQ no. 640-PE325559

ÉQUIPE DE TRAVAIL

ANNEXE 3

Rapport final – volet salubrité

« Qualité des boues de lisier de porc pour la fabrication d’engrais granulaires »

2004 - 2005 - 2006