

Les fourrages à la lumière du proche infrarouge (NIRS)

Silvia Ampuero Kragten et Ueli Wyss

Agroscope, Institut des sciences en production animale IPA, 1725 Posieux, Suisse

Renseignements: Silvia Ampuero Kragten, e-mail: silvia.ampuero@agroscope.admin.ch



Figure 1 | Échantillons de fourrage. De gauche à droite et de haut en bas: plante entière de maïs avant ensilage, ensilage de maïs, foin, herbe lyophilisée, ensilage d'herbe.

Introduction

Moins de deux minutes suffisent pour remplir la coupelle de mesure avec l'échantillon de fourrage, placer celle-ci dans l'appareil, effectuer la mesure et obtenir comme résultat la composition chimique de l'échantillon, soit environ une dizaine de paramètres. La spectroscopie du rayonnement proche de l'infrarouge (NIRS) a pour énormes avantages la rapidité de la mesure ainsi qu'un coût très faible.

La technologie du NIRS apparaît déjà au milieu du XX^e siècle (Hindle 2001), en raison d'une demande pressante d'une technique rapide et quantitative pour déterminer les teneurs en humidité, protéine et matière grasse dans le blé. En 1933, les travaux de Kubelka et

Munk sur la diffraction diffuse de la lumière, en transmission et en réflexion, permettent l'analyse des échantillons solides par NIRS (Hindle 2001). Puis, le développement de la chimiométrie et l'avènement d'ordinateurs de plus en plus puissants permettent à Karl Norris, du département de l'agriculture américain, de développer les calibrages par régression linéaire multiple (MLR) appliqués aux produits agricoles, travaux publiés vers la fin des années 1960. Le NIRS est aujourd'hui intensément utilisé dans les secteurs industriels de la pharma, de la chimie, de la pétrochimie ainsi que de l'agroalimentaire, essentiellement comme outil de contrôle de la qualité et de contrôle des processus.

Un suivi régulier de la composition chimique ainsi que de la qualité des aliments dans les exploitations agricoles est indispensable à la planification et aux calculs des rations pour les animaux. L'objectif principal consiste non seulement à obtenir des rations équilibrées pour les animaux afin de préserver leur santé, mais aussi à éviter les excès et le gaspillage pour protéger l'environnement et finalement produire rentablement du lait et de la viande de qualité.

Le NIRS remplace avantageusement les méthodes classiques pour la détermination de la composition chimique, avec un gain considérable de temps (chaque analyse classique nécessitant de 3 à 15 heures) et la suppression de réactifs et de déchets chimiques. Cependant, le NIRS dépend fortement de l'ensemble de référence, à savoir aussi bien de la qualité des analyses de référence que de la représentation de la diversité attendue dans les futurs échantillons. De plus, de par la nature du NIRS, les modèles de calibrage sont dédiés au type d'échantillons utilisés pour le calibrage. Ainsi, une base de données de référence est nécessaire pour chaque type de matrice, avec un nombre élevé d'échantillons ayant été analysés par les méthodes de référence et couvrant autant que possible toute la diversité attendue des échantillons à analyser par NIRS (Workman 2001).

Cet article résume les avantages et les contraintes de la spectroscopie dans le proche infrarouge utilisée pour l'analyse de la composition chimique des fourrages, au moyen des exemples développés à l'IPA.



Figure 2 | Balles de foin avec traces des carottes.

Matériel et méthode

La base de données de référence

Des spectres d'échantillons de fourrage provenant de toute la Suisse ont été récoltés depuis 2005. Les échantillons avec un taux d'humidité $\geq 13\%$ ont été séchés soit au four à 60°C pendant environ 15 heures, soit par lyophilisation. Tous les échantillons ont été ensuite moulus avec un moulin à couteaux du type Brabender, muni d'un tamis de 1 mm. Les fourrages ont été regroupés en quatre groupes (fig. 1): I) **He-Fo**: herbe et foin, comprenant aussi bien des herbes séchées à 60°C que lyophilisées ainsi que des foin. II) **He-Ens**: ensilage d'herbe. III) **M-Frais**: plante entière de maïs avant ensilage, séchée au four à 60°C . IV) **M-Ens**: ensilage de maïs. Entre 100 et 780 échantillons par groupe se trouvent actuellement dans les bases de données respectives (400 à 2600 spectres). De plus, une série de dix échantillons a été prise par carottage dans dix balles distinctes de foin (fig. 2). Un onzième échantillon composé a été obtenu par le mélange homogène des dix échantillons précédents. Le tableau 1 décrit les analyses de référence utilisées.

L'appareil NIRS

Les applications ont été réalisées avec un appareil de laboratoire, NIRFlex N-500 FT-NIR spectromètre de Büchi Labortechnik AG (Flawil, Suisse). Les spectres NIR en

Résumé Cet article présente l'utilisation du NIRS pour la détermination de la composition chimique des fourrages, au moyen des modèles de prédiction développés à l'Institut des sciences en production animale IPA d'Agroscope. Ces modèles présentent des valeurs courantes pour le coefficient $R^2 > 0,96$ pour la prédiction des paramètres tels que matière sèche (MS), matière azotée (MA), lignocellulose (ADForg), parois cellulaires (NDForg), cellulose brute (CB), cendres (CE), matière grasse (MG), sucre et amidon dans le foin et l'herbe, dans l'ensilage d'herbe, dans la plante entière de maïs avant ensilage ainsi que dans l'ensilage de maïs. L'analyse des échantillons individuels par NIRS remplace avantageusement les méthodes classiques d'analyse chimique d'un échantillon composé (mélange homogène d'échantillons individuels), car le NIRS permet l'accès aux particularités de chaque échantillon.

réflexion diffuse ont été pris entre 1000 et 2500 nm (10000 et $4'000\text{ cm}^{-1}$) avec une résolution de 8 cm^{-1} . L'appareil est muni d'une coupelle en verre spécial de 10 cm de diamètre et de 4 cm de hauteur. Le faisceau de lumière NIR jaillit d'une fenêtre de 2,2 cm de diamètre (fig. 3). Chaque donnée est la moyenne de 32 spectres, pris lors du balayage par rotation d'un tiers de tour de la coupelle. Ceci permet de prendre trois répliques par échantillon lors d'un tour complet de la coupelle. Le balayage d'une aussi grande surface est avantageux pour des échantillons inhomogènes. ➤



Figure 3 | Analyse par NIRS avec un instrument FT-NIR.

Tableau 1 | Analyses de référence utilisées pour les modèles NIRS

Paramètre	Description de la méthode analytique	Référence
MS	Séchage au four à 105 °C jusqu'à masse constante (2 h 40)	Basée sur ISO 6496:1999
MA	Kjeldahl ou Dumas (N x 6,25)	Basées sur ISO 5983-1:2005 et 16634-1 resp.
ADForg	Digestion dans un détergent acide, avec correction pour les cendres (Ankom)	VDLUFA 6.5.2, remarque 8
NDForg	Digestion dans un détergent neutre, avec correction pour les cendres (Ankom)	AOAC 2002.04; ISO 16472:2006
CB	Digestion acide puis alcaline, avec correction pour les cendres (Ankom)	Basée sur AOAC 978.10; ISO 6865 :2000
CE	Après la détermination de MS, calcination à 550 °C jusqu'à masse constante	Basée sur ISO 5984:2002
MG	Extraction à l'éther pétrole après hydrolyse acide	Basée sur ISO 6492:1999
Sucre	Sucres solubles dans de l'éthanol 80 % (Auto Analyser Bran & Luebbe)	Méthode interne
Amidon	Polarimétrie	ISO 6493:2000

Les modèles chimiométriques ont été développés avec le logiciel NIRCal® de Büchi Labortechnik AG (Flawil, Suisse). Ces modèles de prédiction quantitative utilisent l'algorithme de régression partielle des moindres carrés (PLS) accompagné des divers prétraitements mathématiques, par exemple: ncl (normalisation by closure), nle (normalisation to unit length), msc full (multiplicative scatter correction), snv (standard normal variate), db1 (1st derivative BCAP 5 points), dg1 (1st derivative Savitsky Golay 9 points), dt1 (1st derivative Taylor 3 points). A chaque fois, au moins deux tiers des échantillons disponibles ont été utilisés pour le calibrage, le restant des échantillons a été utilisé pour une validation indépendante.

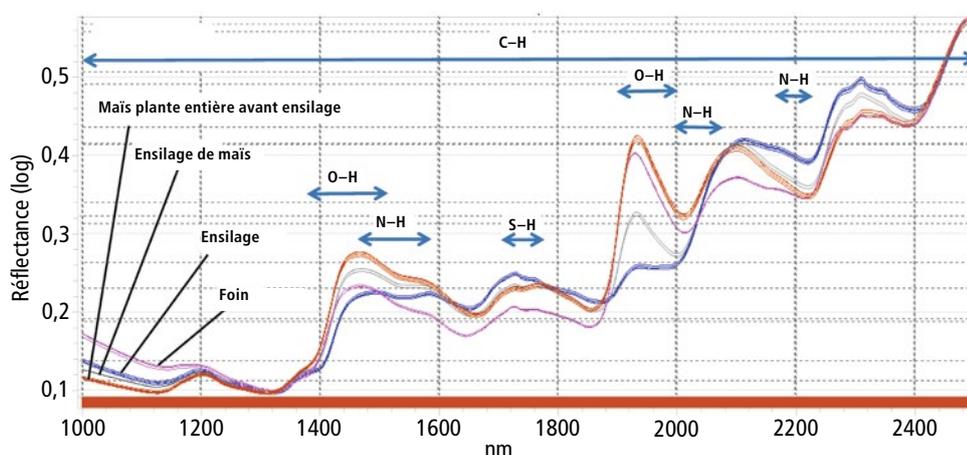
Résultats et discussion

Les fourrages vus par NIRS

Alors que l'œil expert différencie sans problème un foin de 1^{re} coupe de celui de 2^e coupe et que l'odorat permet d'évaluer la qualité d'un ensilage, le NIRS est sensible à

l'énergie absorbée par les liaisons C-H, O-H, N-H, S-H de l'échantillon, c'est-à-dire, par les teneurs en eau, en carbohydrates, en protéines, en matière grasse, etc. Les spectres NIRS d'un échantillon d'herbe, He-Ens, M-Frais et M-Ens sont illustrés dans la figure 4. Dans cette figure, on observe certaines bandes caractéristiques de liaisons O-H, N-H, S-H et C-H (Shenk *et al.* 2001). Les spectres de ces différents fourrages sont somme toute assez similaires, on pourrait les assimiler à une sorte d'empreinte digitale NIRS. Le grand nombre de composés chimiques présents dans l'échantillon provoque une superposition de signaux et donne les bandes d'absorption caractéristiques du NIRS. C'est la raison pour laquelle la chimiométrie est nécessaire afin d'établir des modèles prédictifs.

Par ailleurs, les éléments minéraux, et donc les cendres, influencent le spectre NIRS uniquement dans la mesure où ils forment des liaisons ou des complexes avec d'autres molécules de l'échantillon (Roberts *et al.* 2004). On comprend ainsi la difficulté à prédire correctement les cendres brutes dans les fourrages, alors qu'il est beaucoup plus facile de les déterminer dans les céréales


Figure 4 | Spectres d'absorbance NIRS d'un échantillon d'herbe, d'ensilage d'herbe, de plante entière de maïs avant ensilage et d'ensilage de maïs.

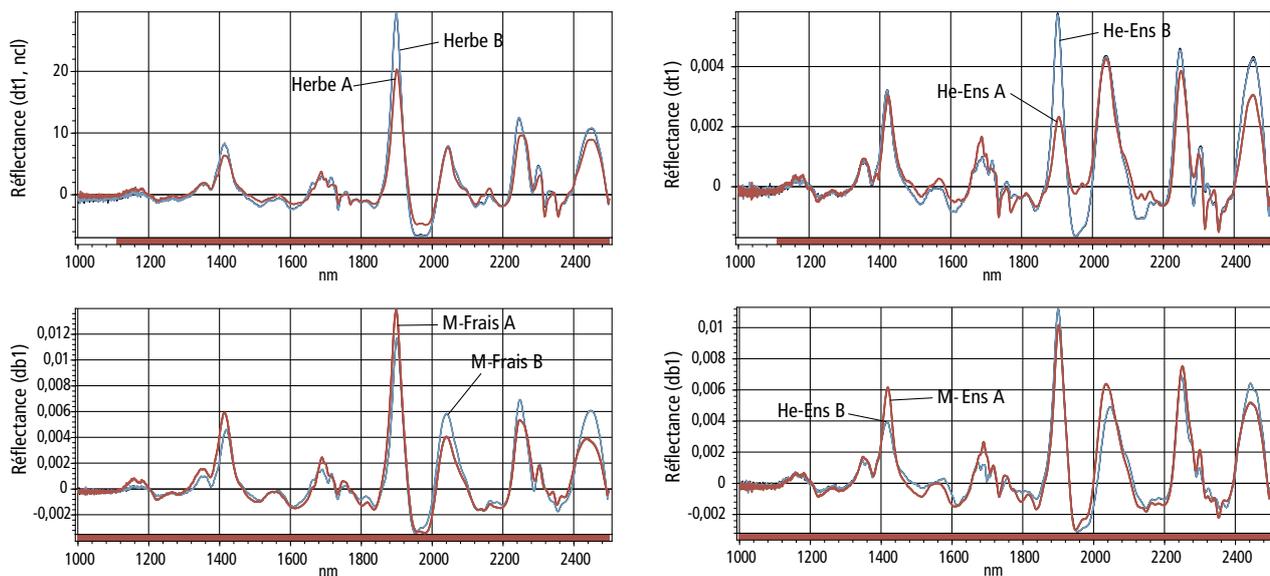


Figure 5 | Spectres NIRS, après prétraitement mathématique, des échantillons contrastés de : I) herbe, II) ensilage d'herbe, III) plante entière de maïs avant ensilage, et IV) ensilage de maïs.

par exemple. Le fait que les fourrages soient plus ou moins «contaminés» par des impuretés terreuses entache déjà les analyses de référence d'une certaine erreur, qui est irrémédiablement répercutée dans les modèles NIRS.

L'importance relative des bandes d'absorption de liaisons O-H, autour de 1870 à 1945 nm et de 1430 à 1450 nm, est très claire aussi bien dans la figure 4 (absorbance) que dans la figure 5 (spectres après prétraitement mathématique). Il est ainsi facile de comprendre l'influence de l'humidité résiduelle de l'échantillon sur les modèles NIRS et notamment sa capacité à interférer avec la détermination d'autres paramètres (Roberts *et al.* 2004).

Un autre paramètre qui influence profondément la réflectance diffuse est la granulométrie. Des particules plus fines absorbent moins (le chemin parcouru par la lumière est plus court avec moins de molécules chromophores) et réfléchissent plus la lumière. Ceci provoque

un saut de la ligne de base qu'il faut corriger par des traitements mathématiques. Cette particularité du NIRS peut aussi être utilisée pour déterminer la taille moyenne de particules.

La qualité des modèles de prédiction par NIRS

Les tableaux 2 à 5 et la figure 6 présentent les caractéristiques de certains calibrages NIRS pour les fourrages, disponibles à l'IPA. Le coefficient de détermination R^2 , au-dessus de 0,9 (sauf dans le cas d'ADForg pour M-Ens), illustre l'aptitude du NIRS à prédire correctement la composition chimique des fourrages. De même, le RPD (*ratio of performance deviation*, défini par le rapport entre la déviation standard des valeurs de référence et l'erreur standard de la prédiction, SEP) reflète la capacité prédictive de ces modèles, optimale avec $RPD > 3$ (Heise *et al.* 2005).

Le SEP, qui caractérise l'erreur entre la valeur fournie par le NIRS et la valeur déterminée chimiquement, peut

Tableau 2 | Caractéristiques des calibrages NIRS pour la prédiction de la composition chimique, en g/kg, du foin et de l'herbe

	n	Moyenne	Domaine	R^2	SEC	SEP	SEL	RPD
MS	777	937	837–988	0,9938	2,89	2,90	1,36	8,9
MA	748	144	39–264	0,9945	4,56	4,60	1,58	9,4
ADForg	581	258	148–411	0,9835	8,59	8,60	5,48	5,3
NDForg	561	419	183–675	0,9870	12,71	12,75	8,28	6,2
CB	505	218	83–387	0,9891	7,07	6,98	5,49	6,8
MG	167	32	12–68	0,9640	3,05	3,10	2,32	3,7
CE	691	90	39–224	0,9573	6,38	6,38	2,19	3,5

Tableau 3 | Caractéristiques des calibrages NIRS pour la prédiction de la composition chimique, en g/kg MS, de l'ensilage d'herbe

	n	Moyenne	Domaine	R ²	SEC	SEP	SEL	RPD
MS	321	951	838–985	0,9808	3,90	3,96	1,36	5,1
MA	259	154	41–257	0,9936	4,19	4,30	1,58	8,6
ADForg	156	296	218–425	0,9891	7,11	6,89	5,48	7,0
NDForg	159	448	324–597	0,9895	8,22	7,95	8,28	7,1
CB	243	255	167–357	0,9892	6,18	6,15	5,49	6,9
CE	273	113	55–258	0,9757	6,84	6,24	2,19	5,0

Tableau 4 | Caractéristiques des calibrages NIRS pour la prédiction de la composition chimique, en g/kg MS, de plante entière de maïs avant l'ensilage

	n	Moyenne	Domaine	R ²	SEC	SEP	SEL	RPD
MS	214	947	864–982	0,9962	1,63	1,57	1,36	12,0
MA	167	75	52–97	0,9799	1,51	1,55	1,58	4,9
ADForg	119	219	88–385	0,6900	5,72	5,89	5,48	6,0
NDForg	143	414	211–637	0,9788	12,53	12,15	8,28	5,1
CB	162	194	65–320	0,9875	5,77	5,68	5,49	6,4
CE	172	34	14–65	0,9724	1,44	1,46	2,19	4,2
ST	178	362	69–609	0,9888	12,26	12,23	3,6	6,7

Tableau 5 | Caractéristiques des calibrages NIRS pour la prédiction de la composition chimique, en g/kg MS, de l'ensilage de maïs

	n	Moyenne	Domaine	R ²	SEC	SEP	SEL	RPD
MS	121	954	894–984	0,9692	4,91	5,23	1,36	4,2
MA	139	74	51–92	0,9612	1,89	2,01	1,58	3,4
ADForg	93	228	180–352	0,9887	4,80	6,02	5,48	5,3
NDForg	93	414	327–577	0,9494	14,60	15,76	8,28	2,9
CB	143	200	151–302	0,9848	4,42	5,20	5,49	4,9
CE	143	36	26–55	0,9582	1,50	1,72	2,19	3,0
ST	74	364	129–423	0,9942	5,87	*7,70	3,6	7,1

*erreur standard de validation croisée.

varier pour un même paramètre. Ainsi pour MA, le SEP vaut 4,6, 4,3, 1,6 et 2,0 g/kg pour les modèles respectivement de He-Fo, He-Ens, M-Frais et M-Ens. La qualité des modèles prédictifs est déterminée principalement par la qualité des analyses de référence, mais aussi entre autres, par le nombre d'échantillons (n) dans la base de données de référence. Plus n est grand, plus SEP sera grand, par contre plus les modèles pourront être robustes.

Les méthodes de référence pour la détermination des paramètres tels qu'ADForg, NDF_{org}, etc., comportent une incertitude (ici illustrée par l'erreur standard de la méthode de référence SEL) considérablement plus élevée que pour d'autres paramètres (SEL = 5,5 et 8,3 g/kg pour respectivement ADF_{org} et NDF_{org}). Ceci est clairement répercuté dans les SEC (erreur standard de la calibration) et SEP respectifs des calibrages NIRS.

La qualité prédictive du NIRS peut être limitée par les teneurs faibles ainsi que par un domaine de mesure restreint. C'est le cas ici de la MG dans le foin; néanmoins, ce calibrage NIRS en particulier présente une bonne aptitude prédictive avec un SEP < 1.5 x SEL.

D'une manière générale, l'erreur de la prédiction NIRS comprend l'erreur de la détermination par la méthode de référence:

$$\text{variance}_{\text{NIRS}} = \text{variance}_{\text{méth. Réf.}} + \text{variance}_{\text{échantillonnage}} + \text{variance}_{\text{instrument}} + \text{variance}_{\text{autres}}$$

Alors que l'erreur due à l'instrument est très faible, compte tenu des tests réguliers qu'ils subissent au moyen d'un protocole strict de validation de la performance, les erreurs dues à l'inhomogénéité de l'échantil-

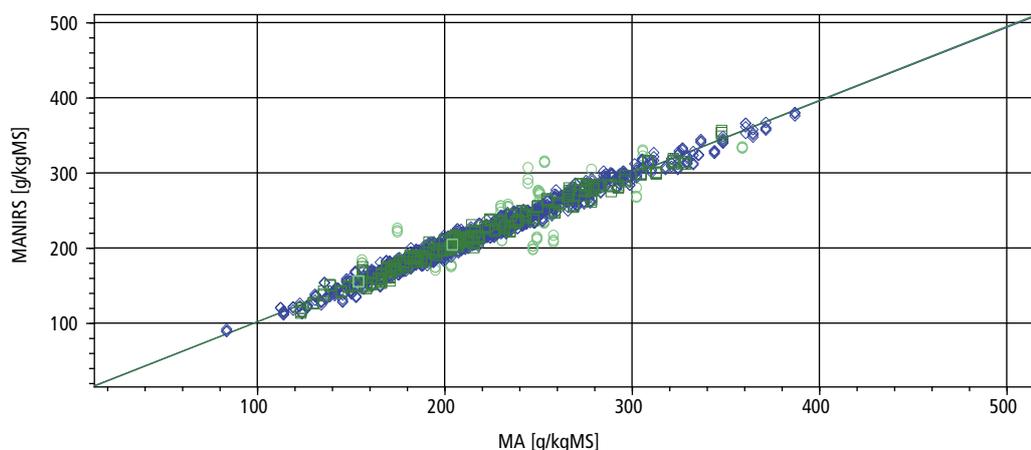


Figure 6 | Relation entre les valeurs prédites par NIRS et les valeurs de la méthode de référence pour la MA du foin et de l'herbe. Losanges bleus: échantillons de calibration ; carrés verts: échantillons de validation ; cercles vert clair: points aberrants.

lon ou à un changement chimique ou physique de de ce dernier peuvent être importantes. Pourtant, l'erreur de la prédiction par NIRS est largement déterminée par l'erreur de la méthode analytique de référence. Une règle empirique généralement acceptée est qu'un bon calibration a un SEP compris entre 1,0 et 1,5 x SEL (Mark *et al.* 2003). Or, des valeurs plus élevées du SEP peuvent refléter une certaine hétérogénéité de l'état physique ou chimique des échantillons, par exemple de la granulométrie, du taux d'humidité résiduel (préparation des échantillons), de l'oxydation et autres réactions chimiques. Par contre, un SEP plus petit que le SEL peut être dû à un ensemble d'échantillons de calibration plus homogène que celui utilisé pour la détermination du SEL.

En général, le système reconnaît les spectres des échantillons qui ne ressemblent pas aux échantillons de l'ensemble de calibration, par exemple un échantillon d'ensilage appliqué à un modèle pour foin pourra être annoncé comme «residual outlier». Il arrive aussi que

des échantillons avec des erreurs élevées entre la valeur prédite et la valeur de référence soient détectés. Dans ce cas, avant de rejeter ces données comme aberrantes, on peut essayer de déterminer si une erreur fortuite ne s'est pas produite pendant le processus: erreur de l'analyse de référence, mauvais échantillonnage lors de la prise du spectre NIRS, présence de particules allongées dans un échantillon moulu, etc. Il est recommandé de procéder périodiquement à l'acquisition de nouveaux échantillons de référence pour étoffer le calibration afin d'inclure dans les modèles toute la diversité rencontrée (variétale, géographique, climatique, des méthodes de production, de conservation, de préparation des échantillons, etc.). Le NIRS étant dépendant de la matrice, cette manière de procéder améliore la robustesse des modèles et permet d'éviter des déviations systématiques.

Certains paramètres n'ont pas de lien direct avec l'énergie de vibration moléculaire à la base du NIRS. C'est le cas de la digestibilité de la matière organique ou

Tableau 6 | Exemples d'échantillons de fourrage avec des compositions chimiques contrastées (A, B) déterminées par NIRS

[g/kg MS]	Herbe-A	Herbe-B	He-Ens-A	He-Ens-B	M-Frais-A	M-Frais-B	M-Ens-A	M-Ens-B
MS	931	924	942	968	918	954	968	947
MA	185	124	174	64	84	84	76	80
ADForg	220	418	185	425	154	270	171	329
NDForg	403	589	365	597	316	493	344	547
CB	201	348	177	352	103	265	156	288
CE	99	86	98	64	36	44	29	47
Sucres	127	44	150	114	73	100	6	22
Amidon					398	250	429	197
MG	41	25						

He-Ens: ensilage d'herbe. M-Frais: plante entière de maïs avant ensilage. M-Ens: ensilage de maïs.

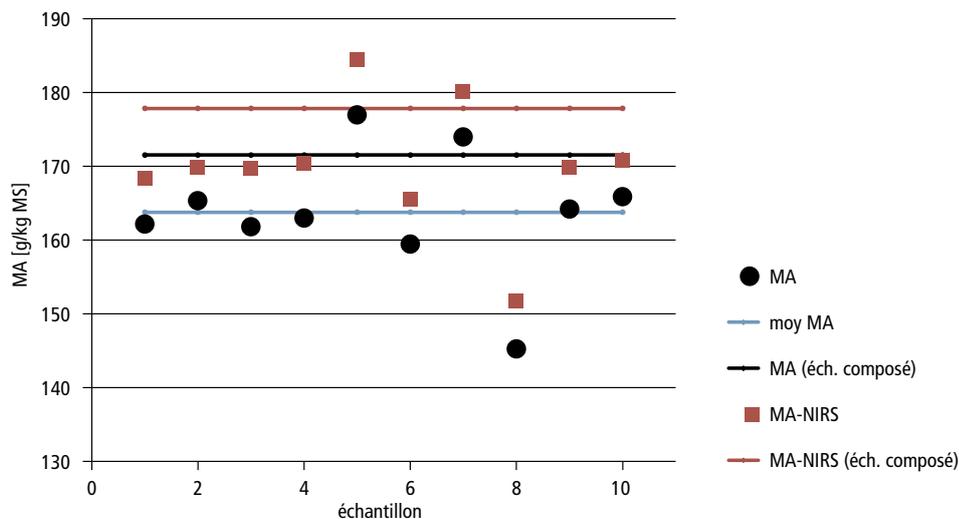


Figure 7 | MA déterminée dans dix échantillons individuels de foin en balle et dans un échantillon composé du mélange homogène de dix échantillons individuels. Les points noirs et les carrés rouges correspondent respectivement à l'analyse de référence (Dumas, $N \times 6.25$) et aux déterminations NIRS des dix échantillons individuels. La ligne noire et la ligne rouge correspondent respectivement aux valeurs de l'analyse de référence et aux valeurs du NIRS pour l'échantillon composé. La ligne bleue correspond à la moyenne des analyses de référence des dix échantillons individuels.

de l'énergie disponible pour la lactation ou la production de viande par exemple. Cependant, la corrélation de ces paramètres avec la composition chimique de l'échantillon permet néanmoins leur prédiction par NIRS (Roberts *et al.* 2004).

Un cas spécial est la détermination de paramètres à faible teneur comme les éléments minéraux. Alors que plusieurs travaux montrent un bon pouvoir prédictif des modèles pour P, Ca, K, Na, la qualité des modèles est plus problématique pour les oligoéléments dont la teneur est de l'ordre du mg/kg (g/kg pour les premiers).

Echantillons avec une qualité nutritive contrastée

La figure 5 montre les spectres après prétraitement mathématique de deux échantillons (A et B) avec une qualité nutritive contrastée pour chaque groupe. A chaque fois, le prétraitement mathématique a corrigé les éventuelles différences de préparation de l'échantillon (granulométrie), mettant en évidence différentes bandes discriminantes entre les deux échantillons. Le tableau 6 illustre la qualité nutritive de ces échantillons.

Echantillons individuels ou un échantillon composé?

La figure 7 montre les teneurs en MA [g/kg MS] de l'échantillon composé ainsi que des dix échantillons individuels de foin en balle. La détermination NIRS pour les mêmes échantillons y est aussi illustrée (moyenne de trois échantillonnages). Un léger écart est observé entre

l'échantillon composé et la moyenne des dix échantillons individuels pour l'analyse de référence. Cet écart ainsi que les tendances individuelles sont reproduits étroitement par les prédictions NIRS. Malgré un léger décalage des prédictions NIRS par rapport à l'analyse de référence (+ 0,6 %), cette méthode fournit plus d'informations, car elle décrit la qualité individuelle des balles de foin. Le coefficient de détermination du modèle NIRS s'améliore avec l'incrémentation des réplicas. Ainsi, R^2 passe de 0,932 à 0,9779 et à 0,985 avec l'utilisation de respectivement 1, 2 et 3 coupelles par échantillon (résultats non illustrés).

Conclusions

- Le NIRS est une technologie non seulement avantageuse par sa rapidité, son faible coût et la préparation réduite des échantillons, mais elle représente aussi un outil dont le potentiel est encore largement inexploré.
- Les efforts fournis dans le développement des modèles de calibrage résident essentiellement dans la récolte d'échantillons représentatifs avec des analyses de référence de qualité. Ce travail est largement récompensé lors d'une utilisation en routine du NIRS.
- Des validations périodiques sont toutefois recommandées afin d'éviter des déviations et de permettre l'actualisation des modèles aux changements variétaux, climatiques, etc. ■

Riassunto**Applicazione del NIRS per la determinazione dei foraggi**

Viene presentata l'applicazione del NIRS nella determinazione della composizione chimica dei foraggi attraverso modelli di previsione sviluppati presso l'Istituto di scienze della produzione animale IPA di Agroscope con valori tipici del coefficiente $R^2 > 0.96$ per parametri quali materia secca (MS), materia azotata (MA), lignina (ADForg), pareti cellulari (NDForg), cellulosa, ceneri, materia grassa, zuccheri e amidi nel fieno, nell'erba e nell'insilato d'erba, nella pianta intera di mais prima dell'insilamento e nell'insilato di mais. L'analisi con metodi chimici di un campione composto (miscela omogenea di campioni individuali) è stata positivamente sostituita dall'analisi dei campioni individuali con NIRS, che mostra le particolarità di ogni singolo campione.

Summary**Forages in the light of NIRS**

An insight into the determination of the chemical composition of forages via NIRS is presented. Predictive models developed at the Agroscope Institute for Livestock Sciences ILS show the typical values: $R^2 > 0.96$ for dry matter (DM), crude protein (CP), ADForg, NDForg, crude fibre (CF), cellulose, ash, fat, sugar and starch content in hay and grass, grass silage, green maize for silage and maize silage. The analysis of individual samples by NIRS is preferred to the analysis of a pooled sample by classical methods because NIRS shows the individual particularities of each sample.

Key words: NIRS, forage, nutritional quality.

Bibliographie

- Heise H. M. & Winzen R., 2005. Chemometrics in Near-Infrared Spectroscopy in Near-Infrared Spectroscopy, Principles, Instruments, Applications (Ed. H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H.M. Heise).125–162.
- Hindle P. H., 2001. Historical development in Handbook of Near-Infrared Analysis (Ed. D.A. Burns and E.W. Ciurczak), 1–6.
- Mark H. & Workman J. Jr., 2003. Statistics in Spectroscopy. Elsevier Academic Press. 312 p.
- Roberts C. A., Stuth J. & Flinn P., 2004. Analysis of Forages and Feed-stuffs in Near Infrared Spectroscopy in Agriculture, Ed. C.A. Roberts, J. Workman Jr. & J.B. Reeves III. 231–267.
- Shenk J. S., Workman J. J. Jr. & Westerhaus M. O., 2001. Application of NIR to Agricultural Products in Handbook of Near-Infrared Analysis, Ed. D.A. Burns and E.W. Ciurczak, 419–474.
- Workman J. J. Jr., 2001. NIR Spectroscopy Calibration Basics in Handbook of Near-Infrared Analysis (Ed. D.A. Burns and E.W. Ciurczak), 91–128.