

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
INRS-EAU

ÉVALUATION DU RISQUE DE LESSIVAGE DU PHOSPHORE DANS LES SOLS AGRICOLES

Thèse
présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.)

par

Suzanne Beauchemin

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur externe

M. Angus McKenzie, professeur
Faculté des sciences de l'agriculture et de l'environnement
Université McGill

Examinateur externe

Mme Thi Sen Tran, chercheure
Centre de recherche et d'expérimentation en sols, MAPAQ

Codirecteur de recherche et examinateur interne

M. Régis Simard, chercheur
Centre de recherche et de développement sur les sols
et les grandes cultures.
Agriculture et Agroalimentaire Canada

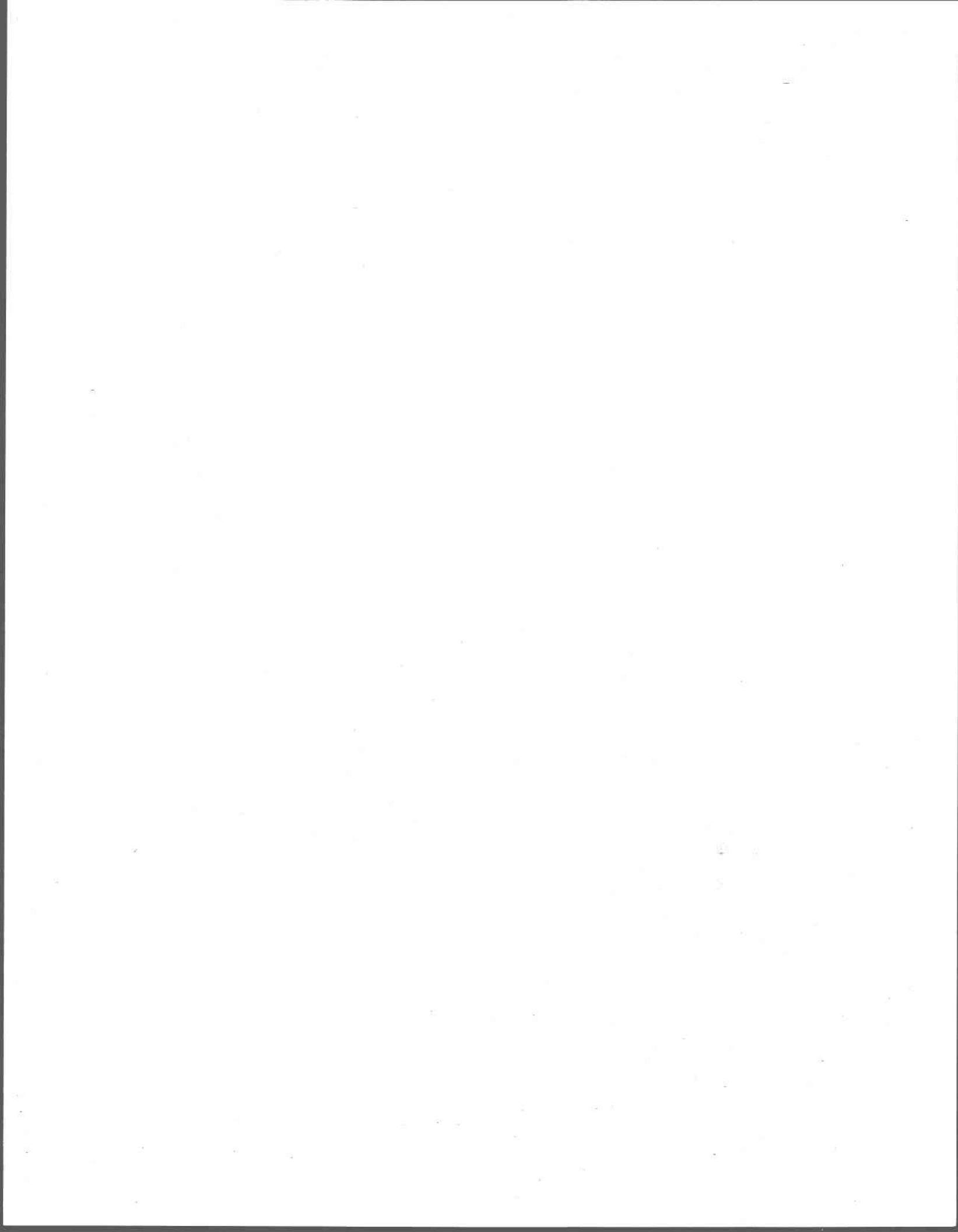
Directeur de recherche

M. Daniel Cluis, professeur
INRS-EAU

Thèse soutenue le 16 décembre 1996

© Droits réservés de Suzanne Beauchemin 1996

*À mes deux jolies brunettes,
Mathilde et
Aude-Éméline*



REMERCIEMENTS

Il me fait plaisir de pouvoir exprimer toute ma gratitude envers les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse, Dr. Daniel Cluis, et mon co-directeur, Dr. Régis Simard d'Agriculture Canada, pour leur appui constant ainsi que leur aide financière au cours de ces trois années de recherche. Ma vision de la problématique du phosphore serait probablement restée à une échelle plus restreinte sans la collaboration de M. Cluis. Son réflexe quasi inné à vouloir généraliser les résultats à l'échelle d'un bassin m'a obligée à pousser plus loin ma réflexion. De même, l'expertise et l'optimisme inébranlable de M. Simard m'ont permis de mener à terme ce projet. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour sa précieuse collaboration et ses critiques constructives lors de la rédaction des articles.

Je remercie aussi Dr. Franco Marsan pour les échanges fructueux que nous avons eus concernant divers aspects du projet de recherche. Ses conseils et sa révision minutieuse des deux premiers articles ont été fort appréciés. Merci également au Dr. Michel Nolin pour m'avoir éclairée, à quelques reprises, sur l'aspect pédologique de l'étude.

Je désire également souligner la contribution de Maurice Deschênes et de Sylvie Côté, d'Agriculture Canada, à la cueillette de données à certaines étapes du projet. Je les remercie sincèrement pour m'avoir fait bénéficier de leur expérience relative à diverses méthodologies en laboratoire. De même, je tiens à remercier une amie, Isabelle Royer, pour m'avoir généreusement donné de son temps lors de l'échantillonnage des eaux de drainage. Sa présence a transformé deux journées froides d'automne en une partie de plaisir!

De plus, je suis reconnaissante envers le Conseil national de recherches en sciences humaines du Canada, le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada ainsi que le Conseil de recherches médicales du Canada pour m'avoir accordé la bourse Éco-Recherche pour les trois années d'études.

Enfin, je remercie avec cœur mon partenaire de tous les jours, Mario Beauchemin, pour sa patience, son encouragement, son soutien moral et ... sa logique implacable de physicien qui me furent d'une grande aide pour cheminer dans ce projet.



AVANT-PROPOS

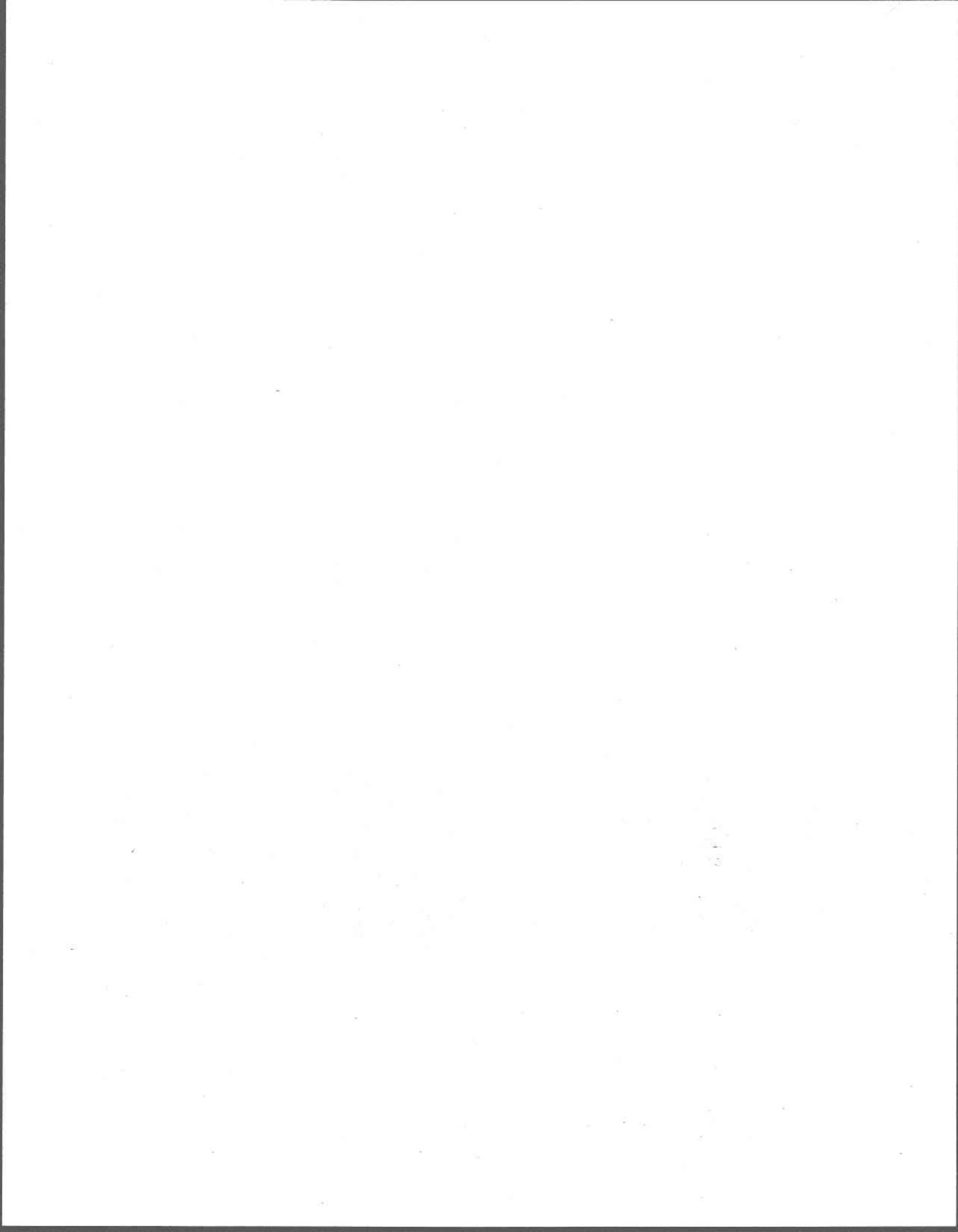
La thèse est rédigée sous forme de thèse par articles. Par conséquent, les articles constituent la majeure partie de la présentation. Ils sont regroupés à la fin du document et sont précédés par une synthèse des résultats.

Trois articles sont présentés:

Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis (1996). P Sorption/Desorption Kinetics of Soil under Contrasting Land Uses. *J. Environ. Qual.*, 25: 1317-1325.

Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis (1996). Forms and Concentrations of P in Drainage Water of Tile-Drained Soils in the St-Lawrence Lowlands. *J. Environ. Qual.*, (soumis).

Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis (1996). Prediction of Drainage Water P Concentrations from Surface Soil Properties. *J. Environ. Qual.*, (soumis).



RÉSUMÉ

Les sols agricoles cultivés de façon intensive ou fertilisés depuis de nombreuses années avec des amendements organiques présentent aujourd'hui une accumulation notable en P, au point où leur capacité de fixation s'en trouve diminuée. Bien que le P soit habituellement un élément très peu mobile dans les sols, l'augmentation du pool de formes labiles sous ces conditions accroît le risque de lessivage en profondeur. Le but de la thèse est de documenter ce risque dans les sols agricoles de deux agro-écosystèmes nettement distincts, tant par la nature de leurs sols et des engrains appliqués, que par le type de gestion des sols qui y est pratiqué.

Le premier agro-écosystème est celui du bassin versant de la rivière Beaurivage. Il est caractérisé par une concentration importante de productions animales. Les sols majoritairement podzoliques et ayant une bonne capacité de rétention en P reçoivent une fertilisation principalement organique. La topographie de la région est ondulée avec des pentes variant de 2 à 5%. Une étude antérieure de caractérisation des formes de P dans les trois horizons des 5 séries de sols dominantes a démontré une augmentation significative du P soluble à l'eau dans l'horizon C des sols agricoles par rapport aux sols forestiers. Cette observation suggère une plus grande contribution des premiers à la contamination des eaux en P par lessivage. L'étude de ce système a été complétée en étudiant la cinétique de sorption et de désorption du P dans les trois horizons génétiques d'un sol Mawcock provenant de trois utilisations de sol très différentes: un site forestier (F) et deux sites agricoles associés à des apports modérés (D) ou excessifs (SN) de P. Des essais de lessivage ont été réalisés en utilisant une solution d'électrolytes de 0,01M KCl enrichie de 5 mg P L⁻¹ pour saturer le sol en P dans une première phase de sorption, puis en laissant percoler une solution d'électrolytes (0,01M KCl) non enrichie en P pour induire la désorption. Selon le modèle incrémental utilisé, il est estimé que la capacité résiduelle de sorption du P est de 50% moins élevée dans l'horizon A des sols agricoles étudiés que dans celui du site forestier. Cette capacité se révèle comparable dans l'horizon B. Dans l'horizon C, la capacité de sorption du sol SN est de 25% celle des deux autres sites. Après saturation des sols en P, la quantité potentiellement désorbable de P dans les horizons A et B des sites agricoles est deux fois plus grande que celle du site forestier. Les résultats suggèrent que le sol associé à la plus haute densité animale (SN) risque plus de perdre du P par lessivage que les sols associés à des densités animales moindres (F ou D).

Le deuxième agro-écosystème étudié est celui de la région de St-Hyacinthe. La production végétale y est plus intensive que dans le bassin de la Beaurivage et se distingue notamment par la culture de maïs-grain (*Zea mays* L.) et de soya (*Glycine max* Merrill.). Les sols sont de nature gleysolique; leur capacité de sorption en P est habituellement plus faible que celle des sols du bassin de la Beaurivage ayant une texture comparable. La majorité des sols cultivés sont plats et drainés souterrainement. L'étude de ce système a pour but de faire le point sur l'état de saturation des sols en P ainsi que sur la teneur en P des eaux de drainage afin d'établir de possibles relations entre les teneurs de P dans la couche de labour et celles de l'eau de drainage. Neuf séries de sols gleysoliques, à raison de 3 sites par série, ont été échantillonnées selon les 4 couches suivantes: 0-5 cm, horizons A, B et C. Diverses formes de P ont été caractérisées dans les échantillons de sol: P soluble à l'eau (P_w), P extractible au NaOH+Na₂EDTA et réactif au molybdate (P_{io}), P extractible au Mehlich III (M3P), P extractible à l'oxalate et réactif au molybdate (P_{iox}) et P total du sol (P_t). L'indice de saturation en P des sols a été calculé en divisant la teneur en P_{iox} par la somme des teneurs en Fe et Al extractibles à l'oxalate et exprimées en mmol kg⁻¹ (P_{iox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})). L'eau de drainage a également été prélevée à chaque site en 1994 et 1995. Sa concentration en P total (TP), P dissous réactif au molybdate (DRP), P dissous organique (DOP), P total particulaire (TPP) et P total dissous (TDP) a été déterminée.

La norme de qualité des eaux de surface de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ est dépassée dans 14 sites sur 27 en 1994 mais dans seulement 6 sites sur 25 en 1995. Sur les 14 sites excédant la norme en 1994, 10 sont de nature argileuse et trois autres ont une texture sableuse. Le P associé à ces plus fortes concentrations se présente principalement sous forme TPP ($> 50\%$ du TP) alors que la forme DOP représente moins de 30%. Une situation inverse est notée pour 1995.

Alors que les concentrations en TP excèdent rarement $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, le DOP est la forme dominante avec plus de 40% et la forme TPP ne représente plus que $< 50\%$ du TP. Parallèlement à ces résultats, la distribution des précipitations se révèle assez régulière en 1995 mais une période de sécheresse interrompue par une pluie importante au moment de l'échantillonnage vient caractériser l'année 1994. Ces observations suggèrent donc que l'écoulement préférentiel dans les sols argileux est une source non négligeable de contamination des cours d'eau en P lorsque les conditions pluviométriques sont propices à induire le fendillement. Sous des régimes d'humidité plus favorables, la concentration en TP des eaux de drainage de la majorité des sols reste en-deçà de la norme.

Lorsque l'écoulement préférentiel semble être le principal mécanisme responsable des pertes en P vers les drains, il est difficile de prédire les concentrations en TP de l'eau de drainage à partir des propriétés du sol de surface. Toutefois, les concentrations en TP sont reliées à la teneur en P dans la couche arable lorsque ce facteur est négligeable. Ainsi, pour les sols à substratum calcaire, la teneur en M3P ou P_w explique 70% de la variation de TP en 1995. Jusqu'à 82% de la variance de TP est expliquée par l'indice de saturation ($P_{iox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$) couplé à la teneur en P_w de l'horizon A. De même, en regroupant les sites argileux, la teneur en P_{iox} et le contenu en sable de la couche de surface 0-5 cm expliquent 66% de la variation de TP. La teneur en P_i de cette même couche explique, à elle seule, 44% de la variance de TP dans les sols argileux. L'absence de variation significative des concentrations en DOP entre les deux années d'échantillonnage suggère qu'il existe un lessivage de base en P attribuable surtout à la forme organique. Cependant, le niveau de contamination en P de l'eau de drainage en absence d'écoulement préférentiel devient problématique seulement lorsque les sols présentent des teneurs excessives en P. Pour les sols à substratum calcaire, ce seuil est fixé à $110 \text{ mg M3P kg}^{-1}$, ce qui équivaut à la classe de fertilité "excessivement riche" reconnue pour les cultures de maïs et soya. Or, 33% des sites échantillonnes ont déjà atteint ce niveau d'enrichissement. Bien que le seuil critique doive être défini pour les autres types de sol, cet état de fait indique clairement l'urgent besoin de fixer des seuils maximums d'enrichissement en P dans les sols agricoles afin de limiter à long terme la dégradation des cours d'eau.

Finalement, la présente étude met en évidence le besoin de rectifier la croyance générale sur le caractère typiquement immobile du P dans la plupart des sols minéraux. Dans les sols recevant de façon répétitive d'importants apports de fumure organique, l'accumulation notable de formes labiles et organiques, par rapport aux sols forestiers de même nature, favorise la migration du P en profondeur et accroît le risque de lessivage dans les eaux souterraines. Dans les sols relativement plats, drainés souterrainement et intensivement cultivés, les pertes en P dans les eaux de drainage peuvent contribuer significativement à l'eutrophisation des cours d'eau lorsque les sols présentent des teneurs excessives. Les sols argileux représentent un risque supplémentaire pour l'environnement en raison de leur vulnérabilité au fendillement lors de période de sécheresse. Afin d'évaluer l'importance relative du lessivage en P par rapport au ruissellement, sa contribution à la contamination des eaux de surface reste à être déterminée en termes de charge polluante pour chacun des deux agro-écosystèmes.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	v
Avant-propos	vii
Résumé	ix
Table des matières	xi
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xiv
Liste des abréviations	xv

SYNTHESE:

1. INTRODUCTION	1
2. REVUE DE LITTÉRATURE ET DÉFINITION DU PROJET DE RECHERCHE	3
2.1 Accumulation du P dans les sols fertilisés	3
2.1.1 Fertilisation principalement minérale	3
2.1.2 Fertilisation principalement organique	4
2.1.3 Capacité de sorption des sols	7
2.2 Accumulation du P et qualité des eaux	7
2.2.1 Mécanismes de transport du P	7
2.2.2 Pratiques agricoles et teneur en P des eaux ruisselées	8
2.2.3 Pratiques agricoles et teneur en P des eaux de drainage	9
2.3 Notion de saturation des sols en P	10
2.3.1 Définition du point de saturation	10
2.3.2 Vulnérabilité d'un sol à la saturation	10
2.3.3 Estimation des quantités de P requis pour saturer un sol	10
2.3.4 Indicateurs potentiels du risque de lessivage du P	12
2.4 Projet de recherche et hypothèse de travail	14
3. CINÉTIQUE DE SORPTION ET DE DÉSORPTION DU PHOSPHORE	17
3.1 Introduction	17
3.2 Matériel et Méthodes	17
3.2.1 Choix des sols	17
3.2.2 Essais de lessivage en colonnes de sol	18
3.2.3 Paramètres étudiés	18
3.2.4 Analyse statistique	19
3.3 Résultats	19
3.3.1 Caractérisation des sols	19
3.3.2 Courbes de fuite	19
3.3.3 Capacité de sorption et de désorption des sols	19
3.4 Discussion	22
3.5 Conclusion	23

4. COMPARAISON DES SOLS DE LA BEAURIVAGE ET DE ST-HYACINTHE.....	25
4.1 Introduction	25
4.2 Portrait agricole des deux régions	25
4.3 Teneur en P des horizons A.....	26
4.4 Teneur en P des horizons inférieurs.....	31
4.5 Conclusion	33
5. FORMES ET CONCENTRATIONS EN P DE L'EAU DE DRAINAGE DANS LA RÉGION DE ST-HYACINTHE	35
5.1 Introduction	35
5.2 Matériel et Méthodes	35
5.2.1 Caractérisation des sols.....	35
5.2.2 Caractérisation des eaux de drainage.....	36
5.2.3 Analyse statistique	36
5.3 Résultats.....	39
5.3.1 Concentration en P total des eaux de drainage.....	39
5.3.2 Formes de P dans les eaux de drainage.....	39
5.3.3 Prédictions de la concentration en P de l'eau de drainage	41
5.3.3.1 Sols à substratum calcaire.....	42
5.3.3.2 Sites argileux exception faite de la série Providence.....	44
5.4 Discussion.....	45
5.4.1 Écoulement préférentiel.....	45
5.4.2 Lessivage de base	46
5.4.3 Limite d'enrichissement	47
5.5 Conclusion	48
6. CONCLUSION GÉNÉRALE.....	49
7. BIBLIOGRAPHIE	53

ARTICLES:

ARTICLE 1: P Sorption/Desorption Kinetics of Soil under Contrasting Land Uses	59
ARTICLE 2: Forms and Concentrations of P in Drainage Water of Tile-Drained Soils in the St-Lawrence Lowlands.....	87
ARTICLE 3: Prediction of Drainage Water P Concentrations from Surface Soil Properties.....	123

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Estimation de la quantité potentielle de P en surplus apporté aux sols cultivés en maïs-ensilage.....	12
Tableau 2.2: Indicateurs potentiels du risque de lessivage retenus dans cette étude.....	15
Tableau 3.1: Résumé de quelques propriétés des sols étudiés et résultats des essais de sorption et de désorption.....	20
Tableau 4.1: Classification des séries de sols étudiées et propriétés physico-chimiques moyennes de leur horizon A.....	27
Tableau 4.2: Teneurs moyennes en P, indice moyen de sorption et indice moyen de saturation en P des horizons A des séries étudiées.....	28
Tableau 4.3: Proportion des échantillons de sol prélevés dans diverses municipalités du bassin de la rivière Beaurivage et associée à chacune des classes de fertilité.	29
Tableau 5.1: Méthodes utilisées pour caractériser différentes formes de P dans les sols..	37
Tableau 5.2: Méthodes utilisées pour la caractérisation générale des sols.....	37
Tableau 5.3: Nombre de sites présentant des concentrations en TP dans l'eau de drainage supérieures à la norme de 0,03 mg L ⁻¹	39
Tableau 5.4: Équations de régression prédisant la concentration en TP de l'eau de drainage de 1995 à partir de certaines propriétés des sols cultivés.....	42

LISTE DES FIGURES

- Figure 3.1: Courbes de fuite obtenues par ajout d'une solution de 5,0 mg P L⁻¹ (SORPTION) ou par percolation d'une solution d'électrolytes de 0,01 M KCl (DÉSORPTION) dans les 3 horizons d'un sol Mawcook provenant d'un site forestier (F) ou de sites agricoles associés à des apports modérés (D) ou excesifs (SN) de P..... 21
- Figure 4.1: Teneurs moyennes (\pm écart-type) en P total et en P extractible au Mehlich III des horizons A, B et C des sols Joseph, St-Aimé et Aston de St-Hyacinthe (cercle) comparées à celles des sols Mawcook, Ste-Marie et Neubois du bassin versant de la rivière Beaurivage (carré)..... 32
- Figure 5.1: Formes de P déterminées dans l'eau de drainage..... 38
- Figure 5.2: Concentrations en P de l'eau de drainage de 27 sites agricoles de la région de St-Hyacinthe selon 2 années d'échantillonnage..... 40
- Figure 5.3: Prédiction de la concentration en P total de l'eau de drainage en 1995 pour les sols à substratum calcaire à partir de l'indice de saturation en P et du contenu en P soluble à l'eau de l'horizon A..... 43

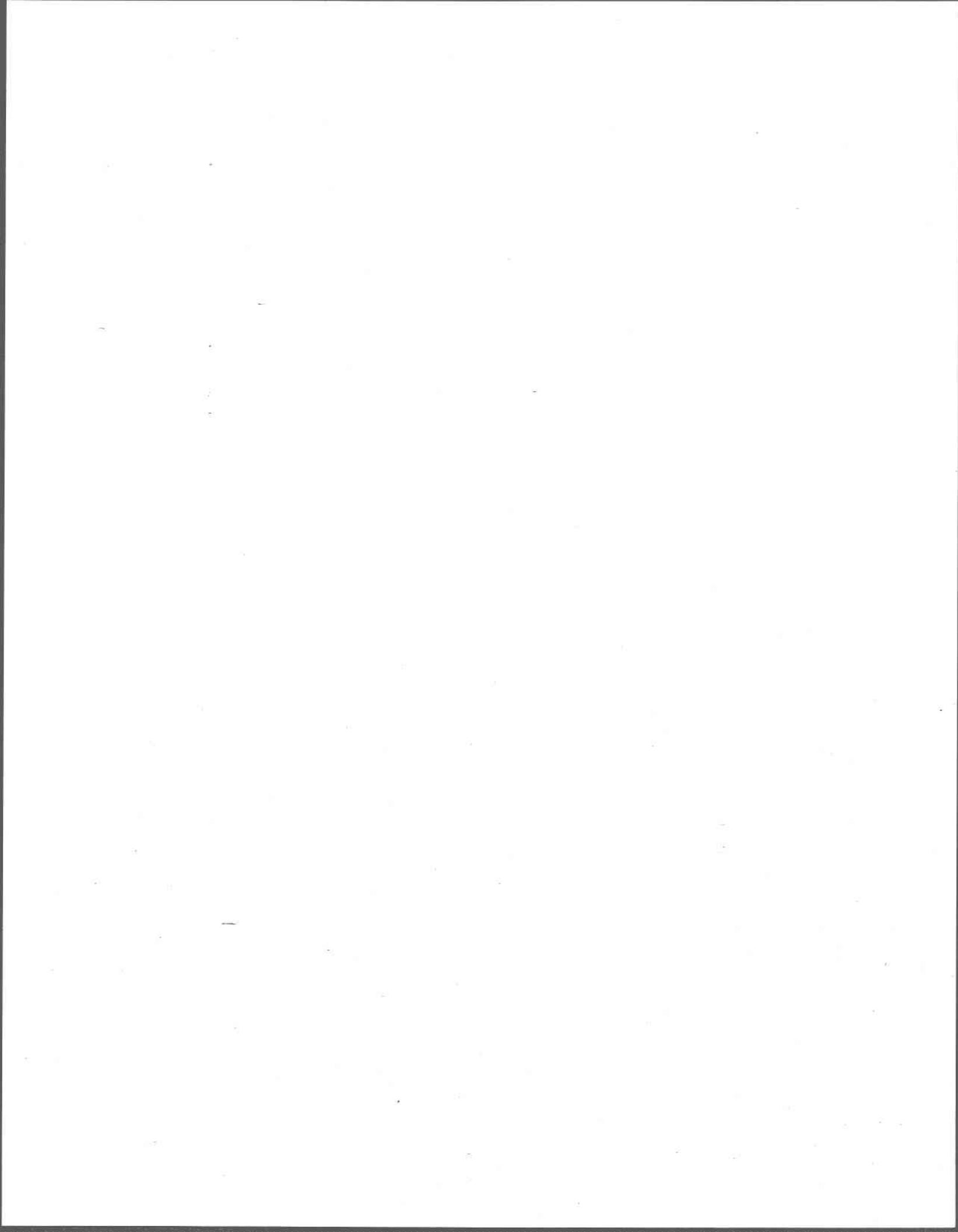
LISTE DES ABRÉVIATIONS

Propriétés relatives au sol:

P _{i_o} :	Phosphore extractible au NaOH+Na ₂ EDTA et réactif au molybdate (mg kg ⁻¹)
P _o :	Phosphore organique total (mg kg ⁻¹)
P _t :	Phosphore total (mg kg ⁻¹)
M3P:	Phosphore extractible au Mehlich III (mg kg ⁻¹)
P _{i_{ox}} :	Phosphore extractible à l'oxalate d'ammonium et réactif au molybdate (mmol kg ⁻¹)
P _{ox} :	Phosphore total extractible à l'oxalate d'ammonium (mmol kg ⁻¹)
P _w :	Phosphore soluble à l'eau (mg kg ⁻¹)
résin-P:	Phosphore extractible par une résine d'échange saturée en HCO ₃ ⁻ (mg kg ⁻¹)
Psi:	Indice de sorption "x/logC" de Bache and Williams (1971) (x=mg kg ⁻¹ , C=mg L ⁻¹)
Fe _{ox} , Al _{ox} :	Fe et Al extractibles à l'oxalate d'ammonium (mmol kg ⁻¹)

Propriétés relatives à l'eau de drainage:

TP:	Phosphore total (mg L ⁻¹)
TPP:	Phosphore total particulaire
TDP:	Phosphore total dissous
DRP:	Phosphore dissous réactif au molybdate
DOP:	Phosphore organique dissous



1. INTRODUCTION

Devant l'état lamentable des rivières L'Assomption, Yamaska et Chaudière, le Ministère de l'Environnement du Québec introduisait, en 1981, des mesures d'assainissement agricole visant à diminuer la pollution ponctuelle dans ces bassins versants à vocation agricole. L'intervention du ministère consistait, entre autres, à imposer un moratoire sur l'élevage porcin et à forcer les producteurs à se munir de structures d'entreposage. Bien qu'une nette amélioration de la qualité des eaux ait suivi ces mesures, l'enrichissement en azote et phosphore des eaux menaçait toujours la santé des cours d'eau. Le problème de pollution ponctuelle avait fait place à un problème de pollution diffuse.

Dans les bassins versants fortement agricoles, la concentration des productions animales et, tout particulièrement celle des productions sans sol, génère d'imposants volumes de fumier et de lisier qui dépassent souvent la superficie de sol disponible pour les valoriser. Les surplus de fumier et de lisier sont une des causes responsables de la détérioration des cours d'eau. En effet, leur élimination se fait préférentiellement sur les lots agricoles environnants et contribue ainsi à accroître exagérément la teneur en phosphore dans le sol tout en favorisant le lessivage des nitrates. Parallèlement, la surfertilisation des sols cultivés de façon intensive comme ceux de la plaine de Montréal a entraîné, elle aussi, l'accumulation du P dans la couche arable. Or, le phosphore constitue un élément clé dans le problème d'eutrophisation puisqu'il est généralement le nutriment limitant la croissance des algues en eaux douces. Bien que du point de vue agronomique l'enrichissement des sols en P soit favorable jusqu'à une certaine limite, il devient une menace sérieuse pour la qualité des eaux de surface. La littérature a depuis longtemps démontré que l'érosion était le principal mécanisme de transport du P des sols agricoles vers les cours d'eau. La perte potentielle du P par lessivage, quant à elle, a été peu étudiée parce que le phosphore est un élément très peu mobile et tend à se fixer dans la couche de surface. Cependant, l'existence d'un lien entre les teneurs élevées en P dans la couche de labour et l'augmentation des concentrations en P des eaux de drainage a récemment été établie par quelques études et la contribution réelle du lessivage comme source de contamination doit être revue à la lumière de ces nouvelles données.

Le présent projet de doctorat a pour but de faire le point sur la teneur en P des sols agricoles et des eaux de drainage afin d'évaluer le risque de lessivage du P dans deux agro-

écosystèmes nettement distincts, tant par la nature de leurs sols et des engrains appliqués que par le type de gestion des sols qui y est pratiqué. La partie synthèse présente d'abord la problématique en dressant un portrait de la littérature sur le sujet et définit ensuite les travaux et les hypothèses de recherche poursuivis dans le projet. Les chapitres suivants résument les méthodologies employées et discutent des points saillants de chaque étude réalisée, en faisant fréquemment référence aux articles soumis. La conclusion jette finalement un regard sur les avenues possibles pour promouvoir la santé des sols et des eaux.

2. REVUE DE LITTÉRATURE ET DÉFINITION DU PROJET DE RECHERCHE

La revue de littérature tente de situer tout d'abord l'état actuel des connaissances face à la problématique de l'accumulation du P dans les sols agricoles selon deux situations différentes: fertilisation principalement organique ou, au contraire, fertilisation principalement minérale. En second lieu, les conséquences de l'augmentation des teneurs en P des sols sur la qualité des eaux sont revues. L'existence d'un lien entre le niveau d'enrichissement du sol en P et celui des eaux ayant été démontré, la section suivante résume les indicateurs potentiels de qualité des eaux qui pourraient se révéler utiles dans la gestion des ressources eau et sol. Le projet de recherche et les hypothèses de travail sont finalement définis.

2.1 Accumulation du P dans les sols fertilisés

2.1.1 Fertilisation principalement minérale

L'ajout d'engrais minéral phosphaté au sol a pour but premier d'accroître la fraction de P disponible aux plantes. L'action est plus ou moins immédiate selon le type d'engrais. Cependant, les réactions subséquentes du P dans le sol ont tendance à le fixer sous forme moins disponible (Lindsay 1979). Fardeau et al., cités par Baptendier (1994), estiment que les engrains phosphatés solubles sont utilisés par la plante à 20% au maximum suivant leur apport, ce qui laisse 80% de l'engrais ajouté libre de réagir avec les particules du sol. Il y a donc transfert graduel des formes labiles vers les formes plus stables (Sharpley 1985; Wagar et al. 1986). La vitesse et l'importance de ces réactions dépendent, entre autres, du type de sol, de la dynamique du P dans ces sols et du mode d'épandage.

À long terme, la fertilisation minérale phosphatée répétée entraîne une augmentation du contenu du sol en P. Cette dernière est principalement enregistrée dans les formes inorganiques (Tran and N'dayegamiye 1995) et, selon Sharpley and Smith (1983), le P inorganique (P_i) ajouté au compartiment labile par les engrais est immobilisé dans les formes plus stables. McKenzie et al. (1992) ont également observé, qu'à long terme, l'ajout d'engrais permettait de maintenir la fraction stable ($HCl-P_i$) à son niveau initial alors que pour les fractions labiles (résine, $NaHCO_3$ et $NaOH$), l'apport de P_i permettait seulement d'adoucir la baisse du contenu en ces formes due aux prélevements par la culture.

L'impact de l'apport des engrains minéraux sur le contenu en phosphore organique des sols cultivés est beaucoup plus variable. Les résultats de O'Halloran et al. (1987) ne confirment pas la baisse en P organique (P_o) enregistrée par Sharpley and Smith (1983). Selon McKenzie et al. (1992), les engrains phosphatés contribuent à augmenter les formes de P_i alors que les formes de P_o sont davantage affectées par l'engrais azoté. L'azote stimule la croissance des plantes et l'augmentation subséquente en résidus organiques contribue à enrichir le sol en P_o . Ces différences d'une étude à l'autre pourraient également être expliquées par le type de pratiques culturales et par l'espèce cultivée. L'étude de Brossard et Laurent (1988) montre que les régimes culturaux influencent la nature du P accumulé. Suite à une fertilisation répétée sur 10 ans (70 kg P/ha-an), les cultures intensives ont favorisé le stockage du P sous forme minérale alors que, pour les sols sous prairies, l'accumulation s'est faite sous forme organique sous l'horizon de surface.

L'augmentation du contenu du sol en P résultant d'une fertilisation minérale soutenue se limite habituellement à l'horizon de surface. Ainsi, Sharpley and Smith (1983) n'ont pas noté de différences significatives dans le contenu en P total (P_t), P_i , P_o et P disponible (P_d) sous 45 cm de profondeur alors que l'effet de la fertilisation minérale phosphatée était non significatif sous 30 cm de profondeur dans l'étude de McCollum (1991). Par contre, Kao and Blanchard (1973) ont trouvé que le P_t , P_i et P_d s'accumulaient dans les horizons Ap mais également dans les horizons B3, C1 et C2, soit entre 61 et 137 cm sous la surface. Bien qu'au cours des 43 dernières années le sol n'ait reçu qu'une fertilisation minérale, leurs sites ont été fertilisés pendant les 39 premières années avec des amendements organiques, ce qui pourrait expliquer l'accumulation de P plus en profondeur. Les travaux de Simard et al. (1992) mettent également en évidence l'importance du type de plante cultivée en tant que facteur susceptible d'influencer la migration du P. Que ce soit sous fertilisation organique ou minérale, les cultures fourragères maintiennent un niveau plus élevé de P soluble à l'eau (P_w) dans l'horizon de surface que les cultures céréalières; il en résulte une migration plus importante du P vers les couches inférieures.

2.1.2 Fertilisation principalement organique

Diverses études américaines (Sharpley et al. 1994; Mozaffari and Sims 1994) font état d'une accumulation importante de P dans les sols des régions agricoles où l'agriculture est largement dominée par les productions animales. Au Québec, une situation analogue a été rapportée dans le bassin de la rivière Beaurivage (Simard et al. 1995). Tran and N'dayegamiye (1995) ont démontré que la fertilisation organique entraînait une accumulation en P plus importante que celle résultant d'une fertilisation minérale. L'apport d'amendement

organique traditionnellement basé sur les besoins en azote de la plante peut expliquer cette observation. En effet, les fumiers ou lisiers présentent un rapport moyen N/P de 3:1 alors que la plupart des plantes céréalières ou fourragères prélèvent l'azote et le phosphore selon un rapport N/P de 8:1 (Daniel et al. 1994). Le P étant retenu plus fortement que l'azote par la phase solide du sol tend donc à s'accumuler.

Les résultats de Sharpley et al. (1984) suggèrent une tendance du P à se déplacer vers les formes plus labiles dans le sol amendé avec du fumier de bovin. De plus, Sharpley and Smith (1985) ont souligné que le sol ayant reçu des engrains organiques se distinguait des sols fertilisés avec des engrains minéraux par une augmentation de son contenu en P_o ; l'augmentation étant surtout enregistrée dans les fractions modérément labile et modérément résistante. Comme le fumier apporte le phosphore principalement sous forme inorganique ($P_i = 78\% \text{ du } P_t$; Sharpley et al. 1984), l'augmentation en P_o pourrait provenir indirectement de l'apport en C soluble et en microorganismes qui stimulent l'activité microbienne du sol. Insam et al. (1991) ont, en effet, démontré que cette dernière est souvent limitée par la quantité de C soluble disponible dans le sol. Tran and N'dayegamiye (1995) ont rapporté également que la fumure organique permettait de maintenir le compartiment de P_o modérément labile ($\text{NaOH-}P_o$) alors que ce pool diminuait sous fertilisation minérale.

Quant au lisier de porc, les résultats de Simard et al. (1993) pourraient indiquer une tendance analogue à celle observée avec le fumier, à savoir que le P dans les sols recevant des doses importantes de lisier tend à se déplacer vers des formes plus labiles et à maintenir des teneurs plus élevées en P_o . En effet, ces auteurs ont trouvé que la quantité de P extractible par une résine d'échange (résin-P) était de 112 mg kg^{-1} dans l'horizon A d'un champ fortement amendé avec du lisier, ce qui est nettement supérieur aux besoins de l'avoine (de l'ordre de 52 ppm selon Tran et al. 1992). Pour l'horizon A seulement, les formes très labiles (résin-P + $\text{NaHCO}_3\text{-}P$) constituaient 22% du P_t , ce qui apparaît élevé compte tenu que les formes labiles dans les sols minéraux non cultivés représentent généralement une faible proportion du P_t (Schoenau et al. 1989) et que la culture tend à épuiser davantage ce compartiment. Le P_o ($\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$) représentait, quant à lui, 40% du P labile (résine + $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$).

La fertilisation organique entraîne donc à long terme une accumulation en P dans le sol tout en favorisant le maintien du P sous des formes inorganiques labiles et des formes organiques. Or, ces formes de P sont plus mobiles dans le sol que les formes inorganiques plus stables. Aussi, l'effet de la fertilisation organique se fait sentir habituellement sur une

plus grande profondeur que celui de la fertilisation minérale. L'étude de Mozaffari and Sims (1994) réalisée dans un bassin versant caractérisé par une concentration importante de productions animales, a montré qu'il y avait migration du P en profondeur mais que cette migration dépassait rarement les 40 cm. Sharpley et al. (1984) ont noté peu de changement dans le contenu en P de la couche de sol inférieure à 75 cm d'un loam argileux fertilisé avec du fumier de bovin alors que les résultats de Campbell and Racz (1975) indiquent que le même type de fumier apporté à un sol sableux alcalin a entraîné la migration du P_w et du P_d jusqu'à des profondeurs de 90-120 cm et 120-150 cm respectivement. Une augmentation du P_i extractible au bicarbonate dans les couches de sol plus profondes que 90 cm a aussi été rapportée par James et al. (1996) pour six sols calcaires recevant de fortes doses de fumier de volaille et cultivés sous irrigation; cette augmentation était visible jusqu'à 2,10 m dans certains cas.

Ces résultats indiquent également que la profondeur de migration du P après une fertilisation organique dépend du type de sol ainsi que de la nature et de la dose de fumure apportée. Au cours d'études en colonnes de sol sur la mobilité du P, Campbell and Racz (1975) ont démontré que les formes organiques et inorganiques de P des échantillons amendés avec du fumier de bovin étaient lessivées en profondeur environ à la même vitesse les unes par rapport aux autres, mais plus rapidement que le phosphore de source minérale (KH_2PO_4). La plus grande mobilité du P provenant du fumier et, par conséquent, sa plus faible adsorption par le sol pourraient être dues à l'enrobage des particules de sol par la matière organique réduisant ainsi le nombre de sites de fixation disponibles. De plus, le P_i du fumier peut être associé ou complexé à la matière organique, ce qui résulterait en une moins grande adsorption par le sol (Campbell and Racz 1975). L'apport d'acides organiques par le fumier pourrait également entraîner la solubilisation des phosphates et la diminution de la capacité de sorption du sol en raison de leur compétition sur les sites d'échange (Bolan et al. 1994; Cajuste et al. 1996). De plus, Gerritse (1980) a montré que le P_o dans le lisier de porc était généralement plus mobile dans le sol que le P_i . Cependant, seul le P_o dissous s'est avéré mobile et cette fraction ne représentait qu'un faible pourcentage du P_t du lisier, soit 1%. Sous de fortes doses de lisier, cette fraction pourrait migrer rapidement dans le sol mais sous des doses normales, le lessivage devrait être négligeable. Le reste du P_o du lisier a été fortement retenu dans le sol et rapidement recyclé. Quant à la fraction inorganique du P dans le lisier (85% du P total), Gerritse (1980) a trouvé que son taux maximal d'adsorption en sol sableux se produisait aux environs de $pH = 5$. Dans les conditions moyennes des sols acides, une forte fixation du P_i devrait donc survenir.

2.1.3 Capacité de sorption des sols

L'effet de la fertilisation minérale sur la capacité de sorption en P du sol varie d'une étude à l'autre. Dans l'étude de Kao and Blanchard (1973), l'apport total de 728 kg P/ha au cours des 43 dernières années n'a pas fait diminuer la capacité maximale des sols fertilisés à fixer cet élément puisque ces sols ont retenu approximativement la même quantité de P que les sols non fertilisés lors d'études de sorption en laboratoire. Par contre, Sharpley et Smith (1983) ont montré que l'indice de sorption (Psi) des horizons de surface des sols fertilisés avait diminué de 33% par rapport à celui des sols non cultivés; sous 60 cm de profondeur, les valeurs de Psi étaient toutefois comparables dans les deux cas.

Sharpley et al. (1984) soutiennent que le fumier entraîne moins la diminution de la capacité de sorption du sol qu'une fertilisation minérale. Selon eux, la matière organique apportée par le fumier peut complexer une partie du Pi ajouté et l'adsorber sans que l'indice de sorption mesuré n'en soit réduit. De plus, seule la portion du Pi dans le fumier peut être immédiatement adsorbée alors que 100% du P de source minérale est adsorbable. Toutefois, la fertilisation organique basée sur les besoins en azote de la plante apporte une plus grande quantité de P au sol qu'une fertilisation minérale phosphatée ajustée aux besoins de la culture (Daniel et al. 1994). En conséquence, ce type de fertilisation peut entraîner une accumulation importante de P dans le sol et causer une diminution de sa capacité de sorption. Certains travaux ont, en effet, démontré que l'addition répétée de fumure organique avait entraîné à long terme une diminution de la capacité de sorption des sols dans l'horizon de surface (Mozaffari and Sims 1994; Simard et al. 1995) de même que dans les couches inférieures (Reddy et al. 1980).

2.2 Accumulation du P et qualité des eaux

2.2.1 Mécanismes de transport du P

Rappelons brièvement les mécanismes de transport du P des sols agricoles vers les eaux, selon la description qu'en fait Sharpley et al. (1994). Deux mécanismes principaux régissent ce transport: l'écoulement de surface et l'érosion. Dans un premier temps, la pluie entre en contact avec le sol; elle favorise alors la désorption, la dissolution et l'extraction du P du sol, des résidus et des engrangements appliqués en surface. Le P dissous (DP) est ensuite emporté par l'eau de ruissellement et peut être réadsorbé sous forme particulaire (PP) par les sédiments en suspension dans l'eau ruisselée. Selon la charge en sédiments qu'elle contient, l'eau arrivant aux cours d'eau sera plus ou moins riche en PP. Dans le cas de prairies ou de forêts où le taux d'érosion est très faible, les pertes sont principalement sous forme DP, donc directement disponibles aux algues. La quantité de P désorbé par la pluie est reliée au contenu du sol en

P. Plus le sol est riche en P extractible au Mehlich III (M3P), plus la concentration en DP de l'eau ruisselée est élevée. Une portion importante de DP peut également être transportée par écoulement hypodermique, ce qui a été démontré, entre autres, dans les sols sableux podzoliques. La composante "lessivage" est généralement ignorée en sols minéraux parce que le P y est très peu mobile (McCollum 1991). Le lessivage devient, toutefois, non négligeable dans les sols organiques (Miller 1990; Izuno et al. 1991; Coale et al. 1994) ou dans certains sables grossiers pauvres en hydroxydes de Fe et d'Al (Fox and Kamprath 1971; Cescas 1994; Sharpley and Halvorson 1994).

2.2.2 Pratiques agricoles et teneur en P des eaux ruisselées

La quantité de P transporté des sols agricoles vers les cours d'eau est dépendante de l'intensité de certaines pratiques agricoles. Selon la dose, le mode et le temps d'application des engrains, la quantité de P perdu variera (Sharpley et al. 1994). Ainsi, il y a augmentation de la concentration en P dans les eaux de ruissellement avec l'accroissement des doses d'engrais ou de fumier. La concentration en P de l'eau ruisselée est également plus grande lorsque les engrains minéraux sont appliqués à la volée. Réciproquement, la quantité de P perdu diminue si les fumiers sont incorporés (Gangbazo et al. 1996). La majeure partie du P perdu provient généralement de 1 ou 2 événements pluvieux intenses. De plus, les pertes seront moins importantes si l'événement pluvieux survient plusieurs jours après l'apport en P en raison de l'augmentation de la quantité de P sorbé au sol. La teneur en P dissous des eaux de ruissellement étant positivement corrélée à la quantité de M3P (Sharpley et al. 1994), l'enrichissement exagéré en P des sols agricoles accentue donc le problème d'eutrophisation des cours d'eau.

Certaines pratiques agricoles peuvent également exacerber le problème d'eutrophisation. Par exemple, la pratique du labour minimal provoque une stratification typique du P amenant ainsi des concentrations excessives de P dans la couche de sol interagissant avec les eaux de pluie. Quant aux fumiers et lisiers, leur valorisation en milieu agricole n'est économiquement rentable que s'ils sont épandus à proximité du lieu de production. Selon Freeze and Sommerfeldt (1985), le fumier solide remplace économiquement les engrains minéraux lorsqu'il est remorqué sur une distance maximale de 15 à 18 km du parc d'engraisement. Dans le cas du lisier, cette distance devrait être beaucoup plus faible en raison de sa concentration moindre en nutriments. En conséquence, la plupart des engrains organiques sont épandus dans les champs environnants sans considération pour la topographie locale ni pour le type de sol.

2.2.3 Pratiques agricoles et teneur en P des eaux de drainage

Des études récentes soulèvent des doutes quant au caractère peu mobile du P dans les sols minéraux ayant une capacité de sorption relativement bonne mais présentant une accumulation notable en P. En effet, Heckrath et al. (1995) ont établi une corrélation positive entre les concentrations en P de l'eau de drainage d'un sol argileux alcalin et les teneurs en P dans la couche de labour lorsque ces dernières étaient supérieures à $60 \text{ mg P}_{\text{Olsen}} \text{ kg}^{-1}$; les sols alcalins ayant $> 25 \text{ mg P}_{\text{Olsen}} \text{ kg}^{-1}$ appartenaient à la classe de fertilité riche (Tran et Giroux 1987). De même, Smith et al. (1995) ont constaté une augmentation faible mais significative de la concentration en P dissous de l'eau de drainage parallèlement à l'accumulation en P dans un sol drainé souterrainement. Simard et al. (1996) ont aussi relevé une augmentation en P dans l'eau de drainage d'un site argileux recevant depuis plusieurs années des engrains minéraux phosphatés. Vingt ans auparavant, Bolton et al. (1970) avaient montré pour le même site que l'application d'engrais influençait faiblement mais de façon constante les concentrations en P de l'eau de drainage. Dans la région de St-Hyacinthe, la concentration en P de l'eau de drainage de 10 sites agricoles suivis sur une période de 3 ans dépassait systématiquement la norme de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ avec des valeurs de l'ordre de $0,1$ à $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ et présentait de nombreux pics supérieurs à $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, soit 10 fois la norme établie (Groupe HBA experts-conseils 1991). Dans l'ensemble, la teneur en P de ces sols était élevée et, dans tous les cas, le bilan agronomique montrait un apport en P excédant largement les besoins de la culture.

L'espèce cultivée aurait également un rôle déterminant sur les quantités lessivées de P. Ainsi, Simard et al. (1996) ont noté que les pertes maximales ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) étaient associées à une prairie permanente, ce qui pourrait être dû à l'écoulement préférentiel par les biopores. La concentration en P de l'eau de drainage provenant d'une culture de légumineuses (alfalfa) présentait aussi des valeurs trois fois supérieures à celles d'une monoculture de maïs. L'activité racinaire intense des légumineuses pourrait favoriser la migration du P sous forme organique (Simard et al. 1992 et 1996).

Le type de fertilisation est également susceptible d'influencer les pertes en P dans l'eau de drainage par son effet sur la quantité et les formes de P accumulé. En comparaison aux sols témoins forestiers, Simard et al. (1995) ont montré qu'il y avait augmentation des formes labiles (M3P et P_w) dans les horizons B et C des sols agricoles fertilisés depuis de nombreuses années avec des engrais organiques. Cette observation pourrait témoigner d'une plus grande contribution de ces derniers à la contamination des eaux de drainage dans une région fortement dominée par les productions animales. De plus, l'accumulation en P étant

généralement supérieure avec la fertilisation organique qui est encore basée à ce jour sur les besoins en N de la plante, son effet sur la quantité de P perdu dans les eaux de drainage pourrait devenir particulièrement marqué si elle entraîne une saturation des sols en P. Dans la région centrale hollandaise caractérisée par une densité animale élevée, Breeuwsma and Reijerink (1992) ont estimé que le lessivage des phosphates associé aux sols sableux saturés en P était la principale source de pollution des eaux de surface. Bien qu'elle ne soit pas unanimement reconnue, la notion de saturation des sols suite à une accumulation excessive du P s'implante peu à peu et doit être examinée plus sérieusement.

2.3 Notion de saturation des sols en P

2.3.1 Définition du point de saturation

Dans l'approche hollandaise, la notion de saturation des sols en P s'appuie sur le fait que la couche de sol immédiatement au-dessus de la nappe phréatique doit être capable de retenir le P lessivé des horizons supérieurs afin que la concentration critique ne soit pas excédée dans l'eau (Breeuwsma and Reijerink 1992). Par conséquent, la valeur critique de saturation en P ne doit pas être dépassée, ce qui impliquerait une contamination des eaux souterraines. Sur la base de cette définition, un sol est qualifié "saturé en P" lorsqu'une portion critique de sa capacité de sorption est atteinte et non pas lorsque le taux de saturation des sites de fixation est de 100%. De plus, ce niveau critique de saturation variera selon la norme de qualité des eaux retenue.

2.3.2 Vulnérabilité d'un sol à la saturation

Dans l'étude de Breeuwsma and Reijerink (1992), les sols saturés en P ont été associés à des zones de concentration de productions animales et à des sols possédant une faible capacité de rétention en P dans la zone non-saturée. Ainsi, les sols sableux jumelés à une nappe phréatique peu profonde se révèlent particulièrement vulnérables à la saturation en P. Outre ces trois principaux facteurs: densité animale, capacité de rétention des sols en P et profondeur de la nappe phréatique, l'utilisation du sol est également un facteur qui influence le degré de vulnérabilité des sols. Les besoins azotés de la culture du maïs sont élevés et résultent en des apports importants d'engrais organiques, rendant ainsi le sol plus vulnérable à la saturation en P.

2.3.3 Estimation des quantités de P requis pour saturer un sol

Selon Breeuwsma and Reijerink (1992), un sol pauvrement drainé présentant une hauteur moyenne maximale de la nappe phréatique de l'ordre de 20 - 40 cm sous la surface pourrait recevoir environ 1000 à 2000 kg P₂O₅ ha⁻¹ avant de montrer des signes de saturation. Dans

une région d'Italie caractérisée par une concentration animale importante, ces mêmes auteurs ont évalué que le surplus en P apporté au sol était de l'ordre de $60 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$. De façon plus générale pour l'Europe, Isermann (1990) a situé les surplus de P dans l'intervalle de 55 à $88 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ selon le pays considéré. À ce rythme, il ne faudrait environ que 33 ans pour saturer un sol à faible capacité de rétention et mal drainé.

Cette situation pourrait prévaloir dans certaines régions du Québec. Dans le bassin versant de la rivière Beaurivage où la densité animale excède les normes permises depuis plusieurs années et où le supplément d'engrais minéral a longtemps été apporté sans tenir compte de la fertilisation organique, il peut être estimé sommairement que le surplus en P se chiffre potentiellement aux alentours de $60 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ (tableau 2.1). Giroux et Tran (1994) ont estimé, quant à eux, un bilan positif de l'ordre de $45 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour une prairie de légumineuses cultivée en sol pauvre et recevant une fertilisation organique et minérale. Bien que les sols du bassin de la rivière Beaurivage possèdent une bonne capacité de rétention, leur mauvais drainage dans certains cas limite le volume du sol susceptible de fixer le P. Également, certains sols de la plaine de Montréal pourraient montrer des signes de saturation compte tenu de leur faible capacité de sorption et de la culture intensive qu'ils subissent. D'ailleurs, Tabi et al. (1990) ont rapporté que près de 75% des superficies sous monoculture souffriraient de surfertilisation (en P ou K) dans la région de Richelieu/St-Hyacinthe. Toutefois, les risques de saturation découlant d'une accumulation excessive en P demeurent surtout associés à la fertilisation organique, ce qui ressort également des bilans estimés par Giroux et Tran (1994) ainsi que de ceux effectués par Weill et al. (1990).

Avant même que le niveau de saturation ne soit atteint, il est souhaitable de définir des indicateurs potentiels pour témoigner des risques de pertes de P vers les eaux de drainage de façon à gérer convenablement les ressources sol et eau. Ces indicateurs devraient également permettre de fixer des seuils critiques d'enrichissement en P dans le sol afin d'éviter la saturation des sols parce qu'une fois cette limite atteinte, il faudra compter plusieurs années avant que les concentrations du sol en P ne reviennent à un seuil tolérable pour la qualité des eaux (Breeuwsma and Reijerink 1992). McCollum (1991) a évalué qu'après arrêt de fertilisation, il fallait de 8 à 10 ans pour qu'un loam sableux riche en P (environ 80 à 95 mg M3P kg⁻¹) sous rotation maïs/soya atteigne le niveau critique de croissance du maïs de 35 mg M3P kg⁻¹.

Tableau 2.1: Estimation de la quantité potentielle de P_2O_5 en surplus apporté aux sols cultivés en maïs-ensilage.

Engrais organique [†]	Engrais minéral [‡]	total	Surplus d'engrais [§]
$kg\ P_2O_5\ ha^{-1}\ an^{-1}$			
76	sol riche: 40 à 70	116 à 146	36 à 66
76	sol pauvre: 120	196	116

[†] En considérant que les agriculteurs appliquent en moyenne $40\ m^3/ha$ (Brunelle 1993) et que la teneur moyenne du fumier de bovin est de $1,9\ kg\ P_2O_5 / m^3$ (Gaudette et Zizka 1982).

[‡] Quantité d'engrais requis pour la fertilisation du maïs (Association des fabricants d'engrais du Québec 1994) en assumant que l'application d'engrais soit faite sans tenir compte des apports organiques.

[§] En assumant un prélèvement de $80\ kg\ P_2O_5/ha$ pour le maïs-ensilage, soit $2,6\ kg\ P_2O_5$ prélevés par tonne de récolte avec un rendement moyen de 30 tonnes de matière humide à l'hectare (Association des fabricants d'engrais du Québec 1994).

2.3.4 Indicateurs potentiels du risque de lessivage du P

Bien que peu d'études se soient directement intéressées aux conséquences de l'accumulation en P dans les sols agricoles sur les pertes de P vers les eaux de drainage, plusieurs travaux sur la mobilité du P apportent des éléments de précision sur les facteurs susceptibles d'accroître les risques de lessivage. Les paramètres dérivés des études de sorption et de désorption en sont un exemple. Ainsi, la concentration maintenue en solution lorsque le sol est à l'équilibre (EPC_0 ; adsorption=désorption) peut se révéler un indice intéressant pour estimer le potentiel d'un sol à laisser migrer le P en profondeur. Selon Sharpley et al. (1994), les sols possédant des valeurs élevées de EPC_0 ont une tendance plus grande à désorber le P. Härtikainen (1991) a démontré que la fertilisation augmentait les valeurs d' EPC_0 . De façon similaire, Raven and Hossner (1993) ont calculé la concentration de P en solution lorsque les phénomènes de désorption sont nuls ($I_0 = C_{Q^*=0}$ dans ce texte) et ont observé une relation directe entre les valeurs de $C_{Q^*=0}$ et le niveau d'enrichissement en P du sol. Ces études de sorption et de désorption sont cependant exigentes en temps et ne s'intègrent pas toujours aisément dans une routine de laboratoire. Le besoin de développer des indicateurs faciles à obtenir par des analyses de routine devient évident (Gartley and Sims 1994).

Dans cette optique, Van der Zee et al. (1988) ont proposé l'indice de saturation en P $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$, où P_{ox} représente la quantité de P sorbé au sol ($mmol\ kg^{-1}$) et est déterminé par la quantité de P extractible à l'oxalate d'ammonium. Le terme au dénominateur indique la capacité maximale de rétention du sol en P telle qu'estimée par la quantité de Fe et d'Al extraits à l'oxalate d'ammonium ($mmol\ kg^{-1}$). Kuo et al. (1988) ont utilisé un concept similaire en calculant la fraction de la surface adsorbante occupée par les phosphates; cette fraction s'est avérée le facteur prédominant contrôlant la quantité de P désorbé par trois solutions extractives différentes. À partir de leur modèle de sorption du P dans les sols non calcaires et de données expérimentales, Breeuwsma and Reijerink (1992) ont fixé la valeur critique de $P_{ox} / (Fe_{ox}+Al_{ox})$ à 25%. Pour des sols loameux légèrement acides et ayant reçu depuis plusieurs années du fumier de volailles, une valeur comparable de 23% a été déterminée par Yuan and Lavkulich (1995) en considérant seulement le P_{ox} réactif au molybdate ($P_{ox} / (Fe_{ox}+Al_{ox})$). De plus, ils ont démontré qu'au-delà de la valeur critique de l'indice de saturation, les valeurs d'EPC₀ augmentaient rapidement. Par conséquent, l'indice de saturation adapté au contexte pédologique local semble être un indicateur valable du risque de désorption du P. Les valeurs critiques obtenues découlent, toutefois, de calculs faisant intervenir une norme de qualité des eaux équivalente à $0,15\ mg\ P\ total\ (TP)\ L^{-1}$, ce qui est 5 fois moins sévère que celle en vigueur au Québec. Ainsi, un réajustement de ces valeurs est nécessaire pour tenir compte de la norme et des caractéristiques des sols québécois.

De façon alternative, le risque de lessivage pourrait être estimé par la capacité de sorption des sols. À ce chapitre, Mozaffari and Sims (1994) ainsi que Simard et al. (1994) ont démontré que l'indice de sorption (Psi) proposé par Bache and Williams (1971) était un outil fiable pour classer divers sols selon leur capacité à fixer le P. La capacité de sorption du sol en P peut aussi être sommairement estimée par les teneurs en Fe et Al extractibles à l'oxalate d'ammonium (Van der Zee and Van Riemsdijk 1986; Simard et al. 1994). Les formes de P peuvent également témoigner des risques de migration du P en profondeur. Ainsi, les formes organiques sont généralement reconnues comme étant plus mobiles dans le sol que les formes inorganiques (Frossard et al. 1989; Gerritse 1980; Harrison 1987). En conséquence, les pertes par lessivage pourraient être principalement attribuables aux formes organiques (Harrison 1987). D'ailleurs, les résultats de divers travaux vont en ce sens en montrant que la forme prédominante du P dans les extraits d'eau est organique (Frossard et al. 1989) ou que la mobilité du P dans le sol est souvent associée à la forme organique (Hannapel et al. 1964; Schoenau and Bettany 1987; Ron Vaz et al. 1993). De même, les formes désorbables pourraient se révéler des indicateurs de risque de lessivage. Le P soluble à l'eau (P_w) ou extractible par la solution de Mehlich III (M3P) se sont avérés de bons indices pour définir le

niveau d'enrichissement des sols agricoles en formes labiles (Simard et al. 1994 et 1995). Tous les tests standard de mesure de biodisponibilité du P tels Olsen, Bray, Mehlich I sont également susceptibles d'être des indicateurs potentiels de P désorbable (Gartley and Sims 1994).

2.4 Projet de recherche et hypothèse de travail

Les sections précédentes ont démontré qu'une fertilisation minérale ou organique soutenue sur plusieurs années entraîne une accumulation du P dans les sols agricoles ainsi qu'une diminution de la capacité de rétention en P de la couche cultivée. Selon certains travaux, une accumulation excessive pourrait même résulter en une saturation des sols en P. Cet enrichissement des sols en P menace la qualité des eaux puisque, d'une part, il se traduit par une augmentation des teneurs en P dissous dans les eaux de ruissellement et que, d'autre part, le lessivage des phosphates sous les horizons saturés pourrait en être accru. Bien que quelques études récentes aient établi un lien entre l'augmentation des teneurs de la couche de labour en P et celle de la concentration en P dans l'eau de drainage, peu de travaux ont étudié l'impact de l'accumulation en P sur la mobilité de cet élément pour un large éventail de sols.

Le projet de thèse a pour but d'évaluer le risque de contamination des eaux de surface par le lessivage du P d'origine agricole dans divers types de sol. L'hypothèse de travail adoptée est la suivante: la fertilisation phosphatée soutenue entraîne à long terme la saturation de certains sols en cet élément et le lessivage accru des phosphates sous les horizons saturés.

Trois objectifs principaux sont poursuivis:

- 1) étudier la cinétique de sorption et de désorption du P dans un sol agricole fertilisé depuis de nombreuses années avec des engrains organiques
- 2) évaluer le niveau de P dans les sols et les eaux de drainage dans la plaine de Montréal
- 3) cibler des indicateurs de risque de lessivage en P et proposer des relations pour prédire les sols problématiques au niveau d'un bassin versant. La section précédente a revu plusieurs indicateurs potentiellement intéressants pour évaluer le risque de lessivage du P. De ce nombre, seulement quelques-uns sont retenus dans ce projet de recherche; ils sont résumés au tableau 2.2.

Deux agro-écosystèmes nettement distincts ont été retenus pour les fins de l'étude. Le premier agro-écosystème, le bassin versant de la rivière Beaurivage, est représentatif d'une région agricole dominée par les productions animales. Les sols majoritairement podzoliques possèdent une bonne capacité de rétention en P et la fertilisation est principalement organique. La cinétique de sorption et de désorption du P a d'abord été étudiée dans ces sols

et cette étude a fait l'objet d'un premier article accepté pour publication dans le *Journal of Environmental Quality* (Beauchemin et al. 1996; article 1). Le second agro-écosystème choisi a permis de définir le statut en P des sols et des eaux de drainage dans un système agricole totalement différent, en l'occurrence celui de la région de St-Hyacinthe. Ces sols gleysoliques reçoivent une fertilisation principalement minérale et leur capacité de rétention en P est faible. L'étude des formes et des teneurs en P des eaux de drainage associées aux sites échantillonnés a donné naissance à une deuxième publication (article 2). Un troisième article s'est intéressé à l'analyse des relations existant entre le contenu en P des horizons de surface et celui des eaux de drainage (article 3). Les articles 2 et 3 ont été soumis dans le *Journal of Environmental Quality*.

De plus, l'étude comparative des deux systèmes jumelée à l'analyse de points terrain de M3P permettra de dresser un portrait de l'état de la situation. Ce quatrième article est en voie de rédaction. Une partie de cette étude a été incorporée au chapitre 4 de la synthèse des résultats. L'auteure apparaît également en tant que collaboratrice sur un article scientifique (Simard et al. 1995) et un rapport de recherche (Cluis et al. 1995) connexes au sujet de thèse. Ces documents ne sont pas présentés en tant que matériel pour fins de la thèse mais l'auteure tenait à souligner sa contribution.

Tableau 2.2: Indicateurs potentiels du risque de lessivage retenus dans cette étude.

Indicateur	Signification	Références
P _w , M3P, résin-P	Formes labiles de P	Simard et al. (1994 et 1995)
P _o	Formes organiques	Harrison (1987)
Psi	Indice de sorption en P	Bache and Williams (1971)
P _{ox} /(Fe _{ox} +Al _{ox})	Indice de saturation en P	Van der Zee et al. (1988)
C _{Q*=0}	Concentration de P en solution au point de désorption nulle	Raven and Hossner (1993)



3. CINÉTIQUE DE SORPTION ET DE DÉSORPTION DU PHOSPHORE

Ce chapitre est un résumé de l'article 1.

3.1 Introduction

Un premier projet entrepris en 1992 par Simard et collaborateurs a permis de caractériser les formes de P dans les 5 séries de sols dominantes du bassin de la rivière Beaurivage (Simard et al. 1995). Ce projet avait pour but de déterminer l'impact des densités animales sur les formes et les teneurs en P dans les horizons A, B et C de ces sols. Quelques indices environnementaux ont également été développés (Simard et al. 1994). Dans cette thèse, la caractérisation de ce système est maintenant complétée en étudiant la cinétique de sorption et de désorption du P. L'hypothèse suivante de recherche a été retenue: les sols fertilisés depuis de nombreuses années avec des engrains organiques montrent des signes de saturation, en d'autres termes, l'ajout de P à ces sols entraîne un risque accru de lessivage de cet élément en comparaison à un sol témoin forestier. Les objectifs spécifiques sont de:

- 1) quantifier certains paramètres de sorption et de désorption dans trois sols d'une même série mais soumis à des niveaux croissants de densité animale,
- 2) caractériser ces paramètres pour les trois horizons génétiques et
- 3) identifier, si possible, des indicateurs de risque de lessivage en P.

3.2 Matériel et Méthodes

3.2.1 Choix des sols

La cinétique de sorption et de désorption du P a été étudiée sur les sols de la série Mawcook prélevés dans le bassin de la rivière Beaurivage. Trois sites différents ont été échantillonnés: un site forestier et deux sites agricoles. Pour chacun des sites, la cinétique de sorption et de désorption du P a été caractérisée pour les trois horizons génétiques. Bien que la gestion précise des fumiers ou du lisier sur les sols agricoles ne soit pas connue, les sites ont été choisis de façon à montrer un niveau croissant de densité animale (Simard et al. 1995). Le premier site agricole provient d'une ferme où la quantité d'azote disponible générée par les fumiers correspond à 50% des besoins azotés de l'ensemble des cultures de la ferme (D) alors qu'au contraire, le second site est caractéristique d'une ferme en net surplus de fumier du point de vue des besoins azotés (SN). L'écosystème forestier (F) a donc été choisi pour représenter le cycle naturel du P et de la matière organique alors que les agro-écosystèmes ont

été retenus comme écosystèmes où l'addition de P est modérée (D) ou excessive (SN) en regard des besoins des cultures.

3.2.2 Essais de lessivage en colonnes de sol

Des essais de lessivage sur colonne de sol ont été réalisés en laboratoire à raison d'une colonne par traitement et par horizon, pour un nombre total de 9 colonnes. Aucun duplicata n'a été effectué compte tenu du temps nécessaire pour recueillir les données (en moyenne: 7 jours de lessivage ininterrompu par colonne). Les colonnes utilisées mesuraient 3,2 cm de diamètre interne et 4,6 cm de hauteur. La méthode utilisée a été adaptée de Mansell et al. (1992). Les détails méthodologiques de l'essai sont décrits à l'article 1. La phase de sorption du P a été amorcée par l'ajout d'une solution de KCl 0,01M enrichie de 5 mg P L⁻¹ (C₀). Les lixiviat ont été recueillis de façon automatique. Leur volume et leur concentration en P (C) ont été notés. Cette expérience a été poursuivie jusqu'à ce que les concentrations des effluents en P se stabilisent pour au moins trois points de lecture ou que les concentrations lessivées atteignent la concentration initiale ajoutée de 5 mg P L⁻¹. La solution de P a alors été remplacée par une solution d'électrolytes (KCl 0,01M) de façon à débuter la phase de désorption. Cette dernière étape s'est terminée lorsque les concentrations des lixiviat en P ont cessé de diminuer ou qu'elles présentaient des valeurs voisines de 0. À la fin de l'expérience, les colonnes de sol humide ont été pesées pour calculer leur volume poral respectif.

3.2.3 Paramètres étudiés

Les courbes de fuite ont été établies en illustrant l'évolution du rapport des concentrations (C/C₀) en fonction du volume poral.

Les données de sorption ont été étudiées à l'aide d'une équation incrémentale de premier ordre (Ellert and Bettany 1988) de façon à pouvoir estimer la capacité de sorption en P du sol:

$$Q_{it} = Q_{ps} e^{(-k_s t)} (e^{(k_s i)} - 1) \quad (1)$$

où Q_{it} représente la quantité de P sorbé (mg kg⁻¹) durant un intervalle i de temps (s), Q_{ps} est la quantité potentielle de P sorbable ou la capacité résiduelle de sorption du sol (mg kg⁻¹), k_s est un coefficient de proportionnalité (s⁻¹) et t est le temps écoulé depuis le début de la phase de sorption (s).

Les quantités potentielles de P désorbable, après saturation du sol en P, ont également été estimées par le même modèle:

$$Q_{it}^* = Q_{pd} e^{(-k_d t)} (e^{(k_d i)} - 1) \quad (2)$$

où Q_{it}^* est la quantité de P désorbé (mg kg^{-1}) durant un intervalle i de temps (s), Q_{pd} est la quantité potentielle de P désorbable (mg kg^{-1}), k_d est une constante du taux de désorption (s^{-1}) et t est le temps écoulé depuis le début de la phase de désorption (s).

3.2.4 Analyse statistique

Les paramètres Q_{pd} , Q_{ps} , k_d et k_s ont été estimés par régression non linéaire via la méthode de DUD à l'aide du logiciel SAS (SAS Institute 1988).

3.3 Résultats

3.3.1 Caractérisation des sols

Le tableau 3.1 présente un résumé des propriétés chimiques des sols étudiés. Par rapport au site forestier, la fertilisation à long terme entraîne dans les sols agricoles une augmentation significative ($\alpha=0,05$) des concentrations en P_w et M3P dans les horizons A et B alors que cet effet n'est visible que pour la fraction P_w dans l'horizon C. Les valeurs de $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ témoignent également d'un degré de saturation en P significativement plus élevé dans l'horizon A des sols agricoles que dans celui du site forestier; cette tendance persiste dans l'horizon B. Bien qu'aucune différence significative ne soit notée entre les valeurs de Psi , l'indice de sorption des horizons A et B tend à être plus faible dans les sols agricoles que dans le site forestier. Dans l'horizon C, le sol SN présente, lui aussi, une valeur Psi beaucoup plus faible que les sols associés à des densités animales moindres.

3.3.2 Courbes de fuite

La figure 3.1 compare les courbes de fuite entre les trois utilisations du sol pour chacun des horizons ainsi que pour la phase de sorption et de désorption. Dans l'horizon de surface, les fronts de sorption apparaissent plus rapidement dans les sols agricoles que dans le site forestier. Cette tendance n'est pas observée dans l'horizon B. Dans l'horizon C, le premier sol à se saturer en P est celui associé à la plus forte densité animale (SN). Le front de désorption est plus rapide dans le sol forestier que dans les sols agricoles pour les horizons A et B alors que le sol SN présente le front de désorption le plus rapide dans l'horizon C.

3.3.3 Capacité de sorption et de désorption des sols

Les résultats des essais de sorption et de désorption sont résumés au tableau 3.1. La capacité résiduelle de sorption en P (Q_{ps}) diminue avec l'augmentation de la densité animale dans l'horizon A et C mais les valeurs de Q_{ps} sont comparables dans l'horizon B. Après saturation des sols en P, la quantité potentiellement désorbable de P (Q_{pd}) est deux fois plus grande

Tableau 3.1: Résumé de quelques propriétés des sols étudiés et résultats des essais de sorption et de désorption.

Sols	CARACTÉRISTIQUES [‡] DES SOLS					RÉSULTATS DE L'ÉTUDE			
	M3P mg kg ⁻¹	P _w mg kg ⁻¹	Al _{ox} mmol kg ⁻¹	Psi % Pi _{ox} /(Fe _{ox} +Al _{ox})	C _{Q*=0} mg L ⁻¹	Q _{ps} mg kg ⁻¹	Q _{pd} mg kg ⁻¹	Q _{pd} /Q _{ps} %	
HORIZON A									
Forêt (F)	4 b†	0,9 b	79 a	665 a	2,5 b	1,65	902	81 9,0	
Ferme sans surplus (D)	118 a	14,9 a	151 a	319 a	8,1 a	4,20	444	171 38,4	
Ferme avec surplus (SN)	98 a	17,0 a	137 a	606 a	8,9 a	5,36	291	119 40,9	
HORIZON B									
Forêt (F)	7 b	1,4 b	122 a	657 a	2,7 a	3,76	605	58 9,7	
Ferme sans surplus (D)	27 a	6,7 a	159 a	404 a	3,9 a	3,54	1160	126 10,8	
Ferme avec surplus (SN)	19 a	4,5 a	138 a	519 a	3,4 a	4,52	723	139 19,3	
HORIZON C									
Forêt (F)	18 a	1,5 b	95 ab	406 a	4,4 a	5,12	524	88 16,7	
Ferme sans surplus (D)	20 a	4,5 a	165 a	395 a	4,1 a	3,48	492	86 17,5	
Ferme avec surplus (SN)	18 a	6,5 a	66 b	242 a	5,0 a	7,42	121	23 19,4	

† Pour une même colonne et un même horizon, les moyennes suivies d'une lettre identique ne sont pas significativement différentes à $\alpha=0,05$ selon le test de Duncan.

‡ M3P: P extractible au Mehlich III; P_w: P soluble à l'eau; Al_{ox}: Al extractable à l'oxalate d'ammonium; Psi: indice de sorption en P; Pi_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox}): indice de saturation en P; C_{Q*=0}: concentration de P maintenue en solution au point de désorption nulle; Q_{ps}: capacité résiduelle de sorption du sol en P; Q_{pd}: quantité potentielle de P désorbable après saturation du sol en P.

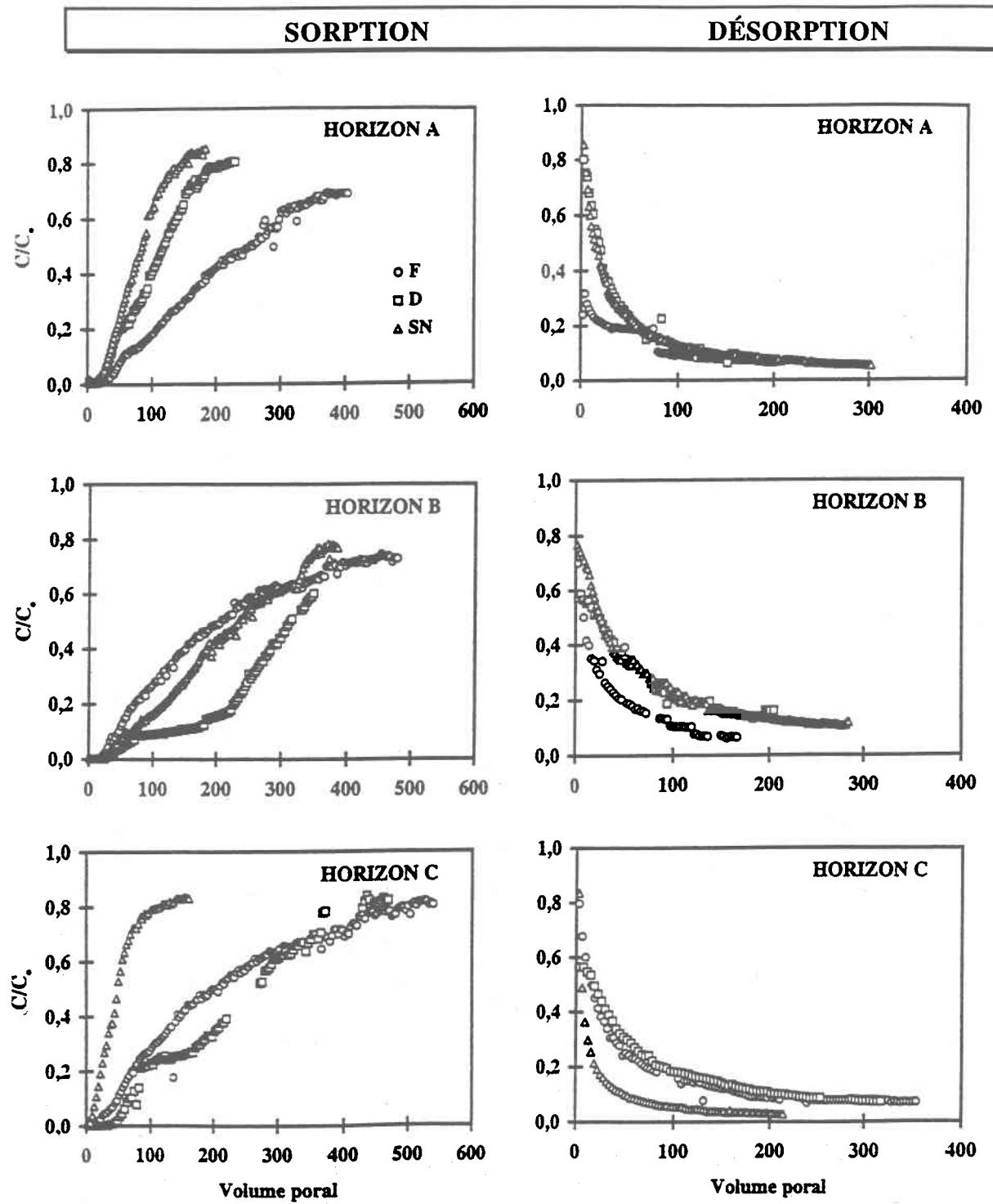


Figure 3.1 Courbes de fuite obtenues par ajout d'une solution de $5,0 \text{ mg P L}^{-1}$ (SORPTION) ou par percolation d'une solution d'électrolytes de $0,01 \text{ M KCl}$ (DÉSORPTION) dans les trois horizons d'un sol Mawcock provenant d'un site forestier (F) ou de sites agricoles associés à des apports modérés (D) ou excessifs (SN) de P.

dans les horizons A et B des sols agricoles que dans ceux du site forestier. Cependant, les valeurs de Q_{pd} représentent théoriquement la quantité maximale de P qu'un sol peut désorber après saturation et cette valeur sera atteinte plus ou moins rapidement selon les propriétés du sol. Par conséquent, les valeurs Q_{pd} n'expriment pas le risque relatif de perte en P. Ce dernier peut être estimé par le rapport Q_{pd}/Q_{ps} .

Les valeurs Q_{pd}/Q_{ps} indiquent la proportion de P désorbable par unité de P sorbable et représentent donc le risque de lessivage de P après ajout de P. Dans l'horizon de surface, ce rapport est 4 fois plus élevé dans les sols agricoles que dans le site forestier et une tendance similaire est observée pour le sol SN dans les horizons inférieurs. Pour les 9 échantillons étudiés, une corrélation significative ($r=0,97$; $p<0,01$) a été établie entre les valeurs Q_{pd}/Q_{ps} et l'indice de saturation en P ($P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$).

Le risque de lessivage peut être évalué alternativement par la quantité de P maintenue en solution lorsque les phénomènes de désorption sont nuls dans le sol ($C_{Q^*=0}$; Raven and Hossner 1993). Les valeurs de $C_{Q^*=0}$ confirment ce qui a déjà été observé avec Q_{pd}/Q_{ps} (tableau 3.1).

3.4 Discussion

À la lumière de ces résultats, le risque de lessivage en P apparaît plus élevé dans le sol associé à la plus forte densité animale (SN). L'horizon de surface de ce sol présente un enrichissement important en P labile associé à une diminution notable de sa capacité résiduelle de sorption (Q_{ps} de SN = 30% du Q_{ps} de F). Bien que ces observations s'appliquent également au sol D, le sol SN devient particulièrement vulnérable au lessivage en raison de la faible capacité de sorption de son horizon C. Les valeurs $C_{Q^*=0}$ et Q_{pd}/Q_{ps} ainsi que les fronts rapides de sorption et de désorption du sol SN de l'horizon C témoignent de ce risque. La bonne capacité de sorption de l'horizon B n'agit pas nécessairement en tant qu'obstacle au lessivage en profondeur du P. D'autres facteurs tels l'écoulement préférentiel ou l'existence de formes organiques de P non ionisé en solution sont susceptibles d'accroître la mobilité du P (Heckrath et al. 1995). Or, l'étude du fractionnement du P dans ces sols montre une augmentation importante du P_o labile dans la couche de surface des sols SN (article 1). De plus, les biopores fréquents dans les sols sous prairie sont une source non négligeable d'écoulement préférentiel (Simard et al. 1995). Les résultats suggèrent que le P a migré des horizons supérieurs vers l'horizon C contribuant ainsi à diminuer davantage sa capacité de sorption. Heckrath et al. (1995) ont également rapporté que la présence d'un

horizon B ayant une bonne capacité de sorption n'avait pas empêché les pertes de P dans l'eau de drainage lorsque la couche de labour présentait des concentrations excessives en P.

Simard et al. (1995) ont noté que l'enrichissement de l'horizon C des sols agricoles en formes labiles comme P_w pouvait refléter une contribution plus importante de ces sols au lessivage que celle des sols forestiers. Cependant, Hartikainen (1991) a démontré qu'une simple mesure de P_w n'était pas aussi sensible que les paramètres dérivés d'isotherme pour déterminer la quantité de P désorbable. En effet, deux sols peuvent présenter des concentrations similaires en P_w mais leur capacité à désorber le P après un changement en solution peut différer. Ceci rejoint la notion de risque exprimée par le rapport Q_{pd}/Q_{ps} qui estime également la capacité de désorption d'un sol par unité de P sorbable. La bonne corrélation existant entre ce rapport et le rapport $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ fait de l'indice de saturation un indicateur fiable et pratique puisque sa détermination s'insère facilement dans une routine de laboratoire. Par conséquent, en plus d'une mesure d'intensité de désorption (P_w), un facteur de capacité tel $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ ou Psi est nécessaire pour évaluer pleinement le risque de lessivage en P d'un sol. De plus, les caractéristiques physiques du sol doivent être considérées parce qu'elles déterminent, en premier lieu, le déplacement de l'eau à travers le profil de sol.

3.5 Conclusion

Les trois objectifs de l'étude ont été atteints. Les paramètres de sorption et de désorption ont été quantifiés et caractérisés pour l'ensemble du profil de sol. Selon le modèle incrémental utilisé, il est estimé que la capacité résiduelle de sorption du P est de 50% moins élevée dans l'horizon A des sols agricoles étudiés que dans celui du site forestier. Cette capacité se révèle comparable dans l'horizon B. Dans l'horizon C, la capacité de sorption du sol SN est de 25% celle des deux autres sites. Après saturation des sols en P, la quantité potentiellement désorbable de P dans les horizons A et B des sites agricoles est deux fois plus grande que celle du site forestier. Certains indicateurs de risque de lessivage ont également été identifiés (P_w ; $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$). Les résultats suggèrent que le sol associé à la plus haute densité animale (SN) risque plus de perdre du P par lessivage que les sols associés à des densités animales moindres (F ou D). Ceci confirme l'hypothèse de départ: l'ajout de P sur des sols fertilisés depuis de nombreuses années avec des amendements organiques entraîne un risque accru de lessivage de cet élément par comparaison à un sol témoin forestier. Cependant, les résultats de cette étude sont issus d'essais de lessivage ne comportant pas de répétition en laboratoire. De plus, en conditions naturelles, les apports de P sont espacés dans le temps. Par conséquent, les observations de la présente étude doivent être interprétées en termes de

risque relatif. Une étude *in situ* s'avère nécessaire pour confirmer ces résultats avant de les généraliser.

4. COMPARAISON DES SOLS DE LA BEAURIVAGE ET DE ST-HYACINTHE

4.1 Introduction

Après avoir étudié la dynamique du P dans un sol recevant principalement une fertilisation organique, ce chapitre complète la caractérisation du P dans les sols d'un agro-écosystème nettement différent. Un des objectifs poursuivis dans ce projet de thèse (section 2.4) consiste à évaluer l'état d'enrichissement en P des sols agricoles de la plaine de Montréal; ce chapitre s'y adresse. Les objectifs spécifiques sont de:

- 1) déterminer les concentrations de P dans neuf séries de sols de la région de St-Hyacinthe et
- 2) comparer leur richesse en P à celle des sols du bassin de la rivière Beaurivage.

Étant donné que le but du chapitre est également de faire ressortir l'environnement agricole distinct des deux régions et son impact sur la richesse relative en P des sols, un portrait agricole des deux agro-écosystèmes est tout d'abord dressé. Les données relatives aux sols de la Beaurivage proviennent d'une étude antérieure de Simard et al. (1995). La caractérisation des neuf séries de sols de St-Hyacinthe a été faite au cours de ce projet de thèse et la méthodologie est explicitée au chapitre suivant.

4.2 Portrait agricole des deux régions

Le bassin de la rivière Beaurivage est une zone de concentration importante de productions animales (Culley and Barnett 1984), notamment de la production porcine. Selon Gangbazo et al. (1985), la densité animale à l'hectare de ce sous-bassin de la rivière Chaudière est de deux fois la norme maximale permissible (2,24 contre 1,16 u.a ha^{-1}). Les fourrages occupent 53% de la superficie cultivée alors que le maïs et les céréales comptent respectivement pour 36 et 7% des superficies cultivées (Beauchemin 1994). Ce bassin est caractéristique d'une zone où les problèmes importants de surplus de fumier ont entraîné une accumulation notable du P dans les sols ainsi qu'une diminution de leur capacité de sorption (Simard et al. 1995). De plus, leur nature sableuse associée à un mauvais drainage, dans certains cas, les rendent particulièrement vulnérables à la saturation en P selon les travaux de Breeuwsma and Reijerink (1992). Les affluents secondaires présentent un niveau élevé de pollution par les nitrates et les phosphates. La situation est particulièrement critique dans la zone du Bras d'Henri qui constitue l'affluent drainant les municipalités où se concentrent les principaux excédents de fumier/lisier. Les points d'eau échantillonnés dans ce secteur (Beauchemin

1994; Cluis et al. 1995) possédaient des concentrations en P dépassant d'environ 40 fois la norme établie à $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ (Ministère de l'Environnement du Québec 1993). Les sols sont majoritairement de nature acide et possèdent une bonne capacité de rétention en P (tableau 4.1). Les podzols y sont bien développés et fréquents (Baril et Rochefort 1957).

Contrairement à la Beauce, la vocation agricole de la région de St-Hyacinthe qui était encore dominée en 1971 par l'industrie laitière est désormais caractérisée par une agriculture intensive axée principalement sur les grandes cultures telles le maïs-grain, le blé et le soya ainsi que sur les cultures industrielles et horticoles (Nolin et al. 1991). La culture du maïs-grain occupe à elle seule près de 45% des superficies totales des fermes de la région (Nolin et al. 1991). Parallèlement à la diminution du nombre de fermes d'élevage au cours des années, l'utilisation d'engrais minéraux s'est accrue considérablement. Selon Statistique Canada (1987), il peut être estimé que les sols fertilisés de la région de St-Hyacinthe reçoivent en moyenne $0,61 \text{ Mg ha}^{-1}$ d'engrais minéraux contre $0,22 \text{ Mg ha}^{-1}$ pour les régions de Beauce et Dorchester. L'expansion des cultures en rangs comme le maïs ainsi que l'intensification de la culture et la présence de monoculture ont contribué à la détérioration de la structure des sols (Tabi et al. 1990) et à l'amplification des phénomènes d'érosion. Il en résulte une dégradation de la qualité des eaux de surface parce que l'érosion entraîne l'enrichissement des cours d'eau en sédiments et, par conséquent, en P (Grimard 1990). Les sols sont principalement de nature gleysolique (Nolin et al. 1991); leur capacité de rétention en P est généralement inférieure à celle des sols de la Beaurivage pour une teneur équivalente en argile (tableau 4.1).

4.3 Teneur en P des horizons A

Simard et al. (1995) ont observé une augmentation importante des concentrations en P_w , M3P et P_t dans l'horizon A des sols agricoles du bassin de la Beaurivage par rapport à celle de sites forestiers d'une même série. La concentration moyenne en M3P dans l'horizon de surface des sols agricoles échantillonnés est de 90 mg kg^{-1} (tableau 4.2), ce qui est supérieur au niveau critique de 57 mg kg^{-1} pour la croissance de l'avoine (Simard et al. 1991a). Les sols de la Beaurivage qui étaient considérés peu fertiles en 1957 par Baril et Rochefort présentent donc aujourd'hui une accumulation notable en P, au point où plusieurs de ces sols se rangent maintenant dans les classes moyenne à excessivement riche en terme de fertilité. Un portrait plus global de la situation a pu être établi par l'intermédiaire d'une banque de données regroupant les analyses récentes de sols prélevés chez les producteurs qui sont membres de la coopérative de gestion des surplus de fumier dans cette région (Fertior 1994). Le tableau 4.3 rapporte les résultats de la compilation de ces analyses. Sur 219 échantillons

Tableau 4.1: Classification des séries de sols étudiées et propriétés physico-chimiques moyennes de leur horizon A.

Série de sols	Classification	pH _{H₂O}	matière organique g kg ⁻¹	sable	argile	A _{lox}	A _{lox} +Fe _{ox} [†] mmol kg ⁻¹
BEAURIVAGE[‡]							
Beaurivage (Br)	Podzol§	6,4	57	705	44	73	205
St-Jude (Ju)	Podzol	6,1	79	766	54	86	169
Mawcock (Ma)	Gleysol	6,1	67	656	71	144	257
Ste-Marie (Mai)	Brunisol	5,6	78	514	77	101	208
Neubois (Ne)	Gleysol	6,4	92	454	84	80	192
ST-HYACINTHE[†]							
Massueville (MS)	G.H.O.¶	6,5	21	802	70	42	63
Joseph (JS)	G.H.O.	7,2	46	717	113	35	50
St-Aimé (AI)	G.H.O.	7,5	42	454	195	47	76
Aston (AS)	G.H.O.	7,6	26	381	327	39	70
Kierkoski (KI)	G.H.O.	7,9	24	250	391	48	87
Du Jour (DJ)	G.H.O.	6,9	21	258	500	70	140
St-Urbain (UB)	G.H.O.	7,6	33	261	548	80	152
Ste-Rosalie (RO)	G.H.O.	7,0	44	171	711	97	222
Providence (PV)	G.H.O.	6,7	51	74	729	137	526

[†] Les moyennes pour les sols de la Beaurivage ont été effectuées seulement sur les sites agricoles, soit les densités animales 2 et 3. Les données pour les séries de St-Hyacinthe représentent la moyenne des trois sites échantillonnés.

[‡] Selon Van der Zee et Van Riemsdijk (1986), la capacité de rétention en P d'un sol peut être rapidement estimée par la relation "1/2 (Fe_{ox}+A_{lox})"

exprimée en mmol kg⁻¹.

§ Simard (1995; communication personnelle).

¶ Gleysol Humique Orthique; Lamontagne (1991).

analysés, seulement 4% sont considérés des sols pauvres alors que près de 40% sont associés à la classe excessivement riche. Les sols présentant $>120 \text{ kg P ha}^{-1}$ dans leur couche de labour comptent pour 73%.

Tableau 4.2: Teneurs moyennes en P[†], indice moyen de sorption et indice moyen de saturation en P des horizons A des séries étudiées.

Série de sols	P _w	M3P	P _t	Psi [‡]	P _{i_{ox}} /(Al _{ox} +Fe _{ox})
		mg kg ⁻¹			%
BEAURIVAGE[§]					
Beaurivage	4,3	71	952	325	6,8
St-Jude	11,0	81	813	354	8,8
Mawcook	16,0	108	1338	463	8,5
Ste-Marie	7,0	45	1323	495	10,1
Neubois	27,9	148	1268	472	13,6
ST-HYACINTHE					
Massueville	8,2	162	657	197	11,6
Joseph	5,8	97	800	101	15,2
St-Aimé	10,1	108	912	110	14,2
Aston	9,9	92	835	88	17,0
Kierkoski	4,5	40	829	160	12,7
Du Jour	8,3	61	906	309	9,8
St-Urbain	8,2	71	1026	283	9,1
Ste-Rosalie	13,5	78	1005	303	8,4
Providence	18,0	109	1414	455	10,3

[†] P_w: P soluble à l'eau; M3P: P extractible au Mehlich III; P_t: P total; Psi: indice de sorption en P;
P_{i_{ox}}/(Al_{ox}+Fe_{ox}): indice de saturation en P.

[‡] L'indice de sorption pour les sols de la Beaurivage a été mesuré après contact de 40 heures avec un rapport sol/solution de 1:40 alors que celui des sols de St-Hyacinthe implique un contact de 18 heures pour un rapport sol/solution de 1:20.

[§] Les moyennes pour les sols de la Beaurivage ont été effectuées seulement sur les sites agricoles, soit les densités animales 2 et 3.

Tableau 4.3 Proportion des échantillons[†] de sol prélevés dans diverses municipalités du bassin versant de la rivière Beaurivage et associée à chacune des classes de fertilité.

Sol	Classe de fertilité [§] kg ha ⁻¹ (mg kg ⁻¹) [¶]	Municipalités [‡]						Total
		St-Élzéar	St-Bernard	St-Séverin	St-Patrice	St-Narcisse	St-Gilles	
	nb. %	nb. %	nb. %	nb. %	nb. %	nb. %	nb. %	
pauvre	≤60 (<26)	6 (26)	6 6,1	1 2,2	-	2 6,9	-	-
moyen	>60, ≤120 (26-53)	24 24,2	7 15,5	1 25	7 24,1	12 32,4	-	-
bon	>120, ≤150 (53-67)	9 9,1	3 6,7	-	3 10,3	3 8,1	2 40,0	51 23,3
riche	>150, ≤250 (67-112)	19 19,2	13 28,9	3 75	12 41,1	9 24,3	-	20 9,1
exces. riche	>250 (>112)	41 41,4	21 46,7	-	5 17,3	13 35,2	3 60,0	56 25,6
	>250, ≤350 (112-156)	17 17,2	6 13,3	-	4 13,8	7 18,9	2 40,0	36 16,4
	>350, ≤450 (156-201)	17 17,2	9 20,0	-	1 3,5	5 13,6	-	32 14,6
	>450, ≤550 (201-245)	2 2,0	2 4,4	-	-	-	-	4 1,8
	>550, ≤650 (245-290)	4 4,0	-	-	-	-	-	4 1,8
	>650, ≤750 (290-335)	-	1 2,2	-	-	1 2,7	-	2 0,9
	>750, ≤850 (335-379)	1 1,0	-	-	-	-	-	1 0,5
	>850, ≤950 (379-424)	-	2 4,4	-	-	-	-	2 0,9
	>950 (>424)	-	1 2,2	-	-	-	1 20,0	2 0,9
Nombre total d'échantillons		99	45	4	29	37	5	219
Teneur moyenne en P (kg ha ⁻¹)		238	306	198	173	216	451	
Teneur médiane en P (kg ha ⁻¹)		207	226	208	166	202	265	
Intervalle min - max (kg ha ⁻¹)		20-783	60-1245	137-238	46-429	80-657	133-1425	

[†] Ces analyses de sol proviennent de la banque de données de Fertior (1994). Les échantillons sont des échantillons composés et ont été prélevés dans la couche de labour. Ils peuvent représenter un seul ou plusieurs champs selon le cas.

[‡] Territoire en partie ou en totalité dans le bassin de la rivière Beaurivage.

[§] Selon le Conseil des Productions Végétales du Québec (1996).

[¶] 1 kg ha⁻¹ = mg kg⁻¹ × 2,24.

Dans la région de St-Hyacinthe, les sols présentent également un enrichissement important en M3P en raison de la surfertilisation (tableau 4.2; Tabi et al. 1990). Parmi les vingt-sept sites échantillonnés au cours de cette étude, 9 (33%) se classent dans la catégorie excessivement riche ($\geq 112 \text{ mg M3P kg}^{-1}$; Conseil des Productions Végétales du Québec 1996) et 19 (70%) excèdent le niveau critique de $57 \text{ mg M3P kg}^{-1}$.

L'effet du type de gestion agricole et plus particulièrement du type de fertilisation sur la richesse relative des sols des deux régions considérées est difficile à établir puisque divers facteurs influencent la comparaison. D'abord, la nature du matériel parental et l'évolution pédogénétique (podzolization versus gleyification) déterminent la richesse naturelle et les formes de réserve du P dans les sols. Ainsi, les sols dérivés de tills glaciaires à réaction acide ont des formes dominantes en phosphates d'Al et de Fe tandis que les sols argileux à réaction neutre ou calcaire sont caractérisés par des phosphates calciques (Tran et Giroux 1987). De plus, le pouvoir d'extraction de la solution Mehlich III tend à diminuer avec l'accroissement du contenu en argile (Tran et Giroux 1985; Cox 1994). Or, les sols de St-Hyacinthe présentent, en moyenne, un contenu en argile supérieur à celui des sols de la Beaurivage. Aussi, afin de dégager certaines tendances en dépit de ces limitations, la quantité de P dans les sols de la Beaurivage est comparée à celle des sols de St-Hyacinthe en ne retenant que les séries les plus semblables, soit les séries gleysoliques (incluant le brunisol Ste-Marie) avec un contenu en argile le plus semblable possible dans l'horizon A: Mawcook, Ste-Marie, Neubois versus Joseph, Aston, St-Aimé (tableau 4.1).

Sur la base de ces critères, l'horizon A des sols de St-Hyacinthe présente une teneur en P_t inférieure à celle des sols de la Beaurivage (tableau 4.2 et figure 4.1). Un accroissement moyen en P_t de 435 mg kg^{-1} dans l'horizon A des sols agricoles de la Beaurivage par comparaison aux sols forestiers a été rapporté par Simard et al. (1995). La concentration élevée en P_t des sols de la Beaurivage ne tient donc pas uniquement à leur richesse naturelle puisque les sites forestiers correspondants possèdent des teneurs en P_t du même ordre de grandeur que celles de St-Hyacinthe (e.g. Mawcook: $P_t = 525 \text{ ppm}$; Ste-Marie: $P_t = 783 \text{ ppm}$). Les teneurs particulièrement élevées en P_t des sols agricoles du bassin versant de la rivière Beaurivage pourraient refléter le fait que la fertilisation organique entraîne à long terme une accumulation beaucoup plus importante en P que la fertilisation minérale ajustée au besoin des cultures (Daniel et al. 1994). Les sols Mawcook, Ste-Marie et Neubois présentent également, en moyenne, une teneur en P_w supérieure à celle des sols Joseph, Aston et St-Aimé (tableau 4.2) alors que la teneur moyenne en M3P des horizons A des sols sélectionnés est comparable dans les deux agro-écosystèmes (figure 4.1). Toutefois, le niveau de

saturation ($P_{i\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$) des sols de la Beaurivage est légèrement moindre que celui des sols de St-Hyacinthe en raison de leur meilleure capacité de sorption (Ψ_i) attribuable à leur contenu élevé en Al_{ox} et Fe_{ox} (tableaux 4.1 et 4.2). La possibilité d'une augmentation du contenu des sols en Al_{ox} et Fe_{ox} par ajout répété de fumure organique demeure une hypothèse à vérifier puisque les sites agricoles de la Beaurivage ont tendance à présenter des teneurs en $Al_{\text{ox}} + Fe_{\text{ox}}$ supérieures à celles des sites forestiers (cf données pour le sol Mawcook; article 1). Cette augmentation pourrait résulter d'un apport en Al et en Fe par les fumiers et les lisiers ainsi que d'une augmentation de la complexation de ces éléments sous forme organique par l'action des acides organiques provenant également des fumiers.

4.4 Teneur en P des horizons inférieurs

En gardant pour fin de comparaison les mêmes sols que ceux retenus précédemment, les horizons inférieurs des sols agricoles Mawcook, Ste-Marie et Neubois de la Beaurivage ont tendance à être plus riches en M3P et P_t que les sols Joseph, St-Aimé et Aston de St-Hyacinthe. La figure 4.1 illustre la moyenne des teneurs en P_t et M3P observées dans chacun des 2 agro-écosystèmes. Ainsi, l'horizon B des sols de St-Hyacinthe présente des concentrations moyennes de $13 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ et $678 \text{ mg } P_t \text{ kg}^{-1}$ alors que les concentrations sont de $27 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ et $837 \text{ mg } P_t \text{ kg}^{-1}$ pour les sols de la Beaurivage. De même, l'horizon C des sols de St-Hyacinthe contient, en moyenne, 5 mg M3P kg^{-1} et $684 \text{ mg } P_t \text{ kg}^{-1}$ contre environ $22 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ et $817 \text{ mg } P_t \text{ kg}^{-1}$ pour les sols de la Beaurivage. Simard et al. (1995) ont mis en évidence un accroissement moyen notable en P_t de 86 mg kg^{-1} dans l'horizon B et de 141 mg kg^{-1} dans l'horizon C des sols agricoles de la Beaurivage par rapport aux sols forestiers. Leurs résultats suggèrent que l'enrichissement en P des horizons inférieurs est relié à la migration du P en provenance de l'horizon A. Pour les sols de St-Hyacinthe, des corrélations positives ont également été observées entre les teneurs en P_w , M3P, P_o et P_t de l'horizon A et celles des formes correspondantes des horizons B et C (article 3). Ainsi, l'accumulation en P_t et en P_w plus élevée dans l'horizon A des sols de la Beaurivage que dans ceux de St-Hyacinthe pourrait être partiellement responsable de l'enrichissement plus marqué en P des horizons inférieurs des sols de la Beaurivage que de ceux de St-Hyacinthe. La migration du P à travers le profil des sols de la Beaurivage peut également être attribuable au fait que les fourrages y dominent, ce qui peut accroître l'écoulement préférentiel par les biopores ainsi que la migration du P sous forme organique (Simard et al. 1996). Dans la région de St-Hyacinthe, les travaux de sol plus fréquents ont pour effet de briser le réseau de biopores.

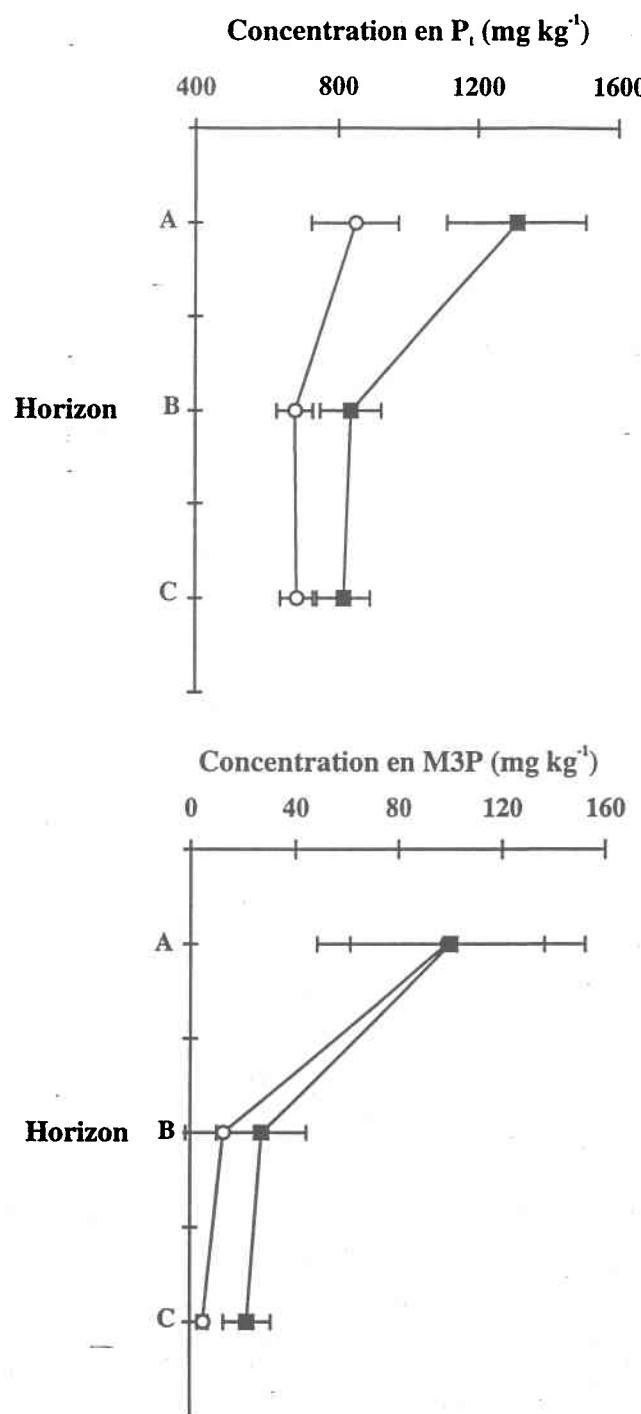
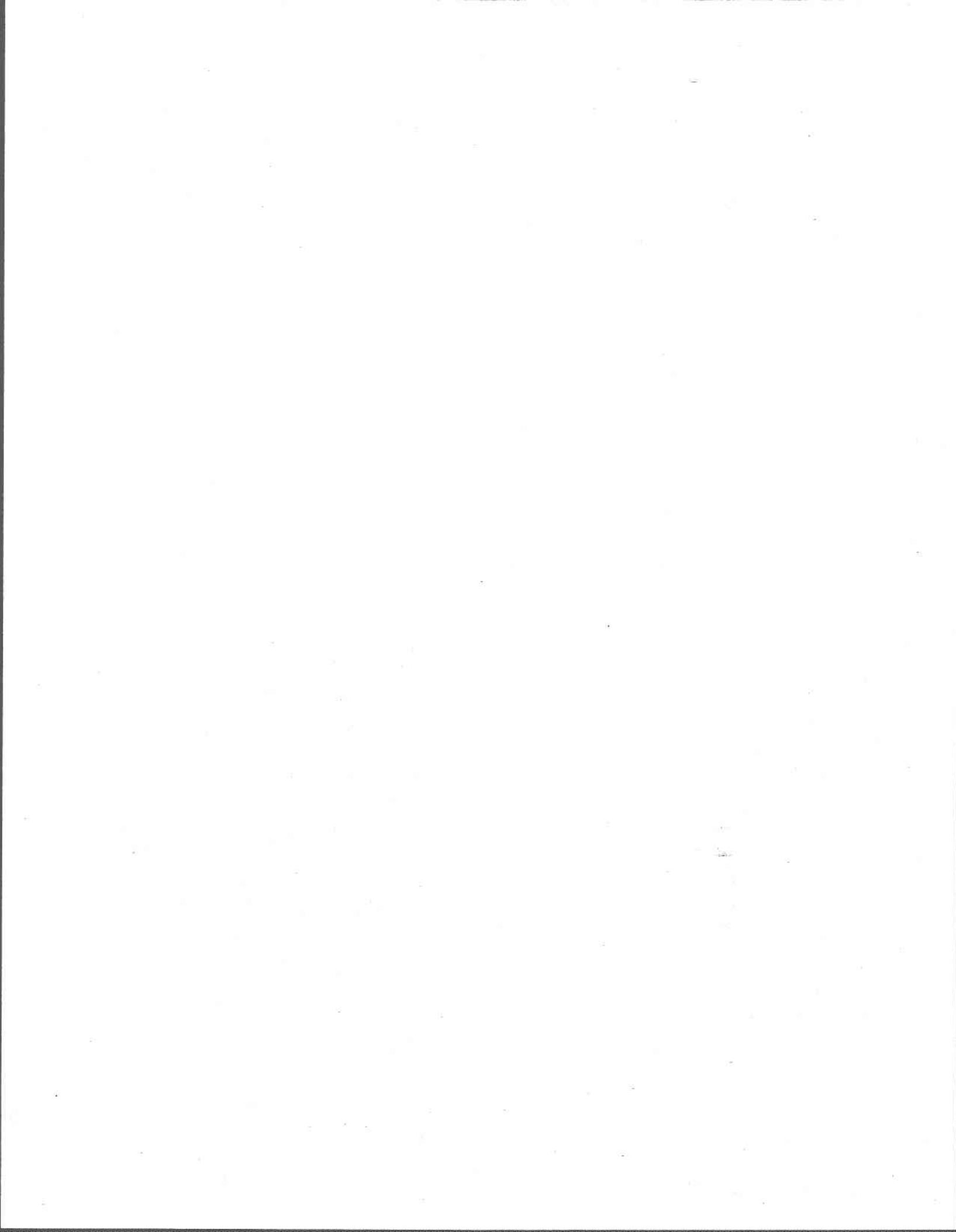


Figure 4.1: Teneurs moyennes (\pm écart-type) en P total et en P extractible au Mehlich III des horizons A, B et C des sols Joseph, St-Aimé et Aston de St-Hyacinthe (cercle) comparées à celles des sols Mawcook, Ste-Marie et Neubois du bassin versant de la rivière Beaurivage (carré).

4.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour but de déterminer les concentrations de P dans neuf séries de sols de la région de St-Hyacinthe tout en tentant de faire ressortir comment l'environnement d'un agro-écosystème peut influencer l'intensité de l'accumulation en P. Dans la région de la Beaurivage, les surplus de fumure organique ont entraîné une accumulation importante en M3P dans la couche de labour de ces sols. Près de 40% des 219 échantillons de sol prélevés chez divers producteurs sont associés à la classe de fertilité extrêmement riche. L'agriculture intensive pratiquée dans la région de St-Hyacinthe est aussi responsable d'une surfertilisation des sols. Sur les vingt-sept sites échantillonnés, 33% sont considérés extrêmement riches en M3P. La richesse en P des sols de St-Hyacinthe a été comparée, de plus, à celle des sols du bassin de la rivière Beaurivage mais en se limitant aux sols les plus semblables, soit les gleysols sableux à loameux. Sur la base de ces critères, les sols de la région de St-Hyacinthe présentent des teneurs en P_t généralement moindres que celles des sols de la région de la Beaurivage et ce, sur l'ensemble du profil. De même, l'horizon A des sols du bassin versant de la rivière Beaurivage présente, en moyenne, une teneur en P_w plus élevée que celle des sols de St-Hyacinthe. Leur niveau de saturation est toutefois légèrement moindre en raison de leur meilleure capacité de sorption en P. Dans les horizons B et C, la teneur en M3P tend également à être plus élevée dans les sols de la Beaurivage que dans les sols de St-Hyacinthe et ce, pour un niveau comparable d'enrichissement en M3P dans l'horizon de surface.

Bien qu'il soit difficile d'attribuer ces différences de richesse uniquement à la gestion des sols, il est connu que la migration du P est favorisée par la fumure organique et les cultures fourragères. Or, ces deux facteurs caractérisent la gestion courante des sols de la Beaurivage. Par conséquent, ils pourraient expliquer partiellement la tendance de ces derniers à présenter, dans leurs horizons inférieurs, des teneurs en P_t supérieures à celles des sols de St-Hyacinthe. Cependant, la nature des sols détermine, en premier lieu, leur richesse naturelle en P. À cet égard, les sols argileux occupent une superficie importante de la région de St-Hyacinthe et sont généralement plus riches en P_t que les sols sableux ou loameux de la même région. En considérant l'ensemble de l'agro-écosystème, certains sols de St-Hyacinthe apparaissent donc aussi riches en M3P, P_w et P_t que les sols du bassin versant de la rivière Beaurivage.



5. FORMES ET CONCENTRATIONS EN P DE L'EAU DE DRAINAGE DANS LA RÉGION DE ST-HYACINTHE

Ce chapitre est un résumé des articles 2 et 3.

5.1 Introduction

Les deux chapitres précédents ont porté sur la caractérisation du P dans les sols. Les résultats ont montré un niveau d'enrichissement important en P dans les deux types d'agro-écosystèmes considérés. La présente étude traite maintenant de la caractérisation du P dans l'eau de drainage des sols de la région de St-Hyacinthe afin de vérifier si l'enrichissement des sols en P entraîne un lessivage accru de cet élément vers les drains. L'hypothèse suivante de recherche a été émise: les eaux de drainage des sols cultivés de façon intensive et drainés souterrainement contribuent significativement à la contamination en P des eaux de surface et leur concentration dépend, entre autres, des teneurs en P de la couche de sol cultivé. La contribution de l'eau de drainage à la contamination des eaux de surface en P a été définie comme significative lorsque sa concentration excède la norme de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ nécessaire pour limiter l'eutrophisation des eaux de surface. Le seuil de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ pourrait s'avérer sévère pour les eaux de drainage mais cette norme a été retenue en raison de l'absence de norme spécifique pour la qualité des eaux de drainage.

Les objectifs spécifiques de cette étude sont de:

- 1) comparer les formes et les concentrations de P dans les eaux de drainage de neuf séries de sols gleysoliques présentant une large variation de texture,
- 2) évaluer la variabilité de ces caractéristiques pour 2 années d'échantillonnage et
- 3) prédire les concentrations en P des eaux de drainage à partir des teneurs en P de la couche de sol cultivé.

5.2 Matériel et Méthodes

5.2.1 Caractérisation des sols

Tel qu'introduit au chapitre précédent, neuf séries de sols gleysoliques présentant des pH neutres à alcalins ont été choisis pour représenter une large gamme de texture de sol (tableau 4.1). Pour chaque série, trois sites cultivés et drainés souterrainement ont été ciblés de façon aléatoire. À chaque site, trois échantillons espacés de 10 m ont été prélevés sur l'ensemble du

profil: couche superficielle 0 - 5 cm, horizons A, B et C. La plupart des sites étaient sous rotation de maïs/soya. La fertilisation dans cette région est majoritairement minérale. La topographie particulièrement plane (pente typique de 0-3%; Nolin et al. 1991) de la région de St-Hyacinthe se prête bien à l'étude du risque de lessivage car elle favorise l'infiltration de l'eau dans le sol.

Les méthodes utilisées pour caractériser les diverses formes de P dans le sol ainsi que celles retenues pour caractériser les sols de façon générale sont présentées aux tableaux 5.1 et 5.2.

Le P en solution est généralement dosé selon la méthode de Watanabe and Olsen (1965). K et Na sont déterminés par spectrométrie à émission alors que la concentration des autres éléments (Ca, Mg, Al, Fe, Mn) est déterminée par spectroscopie d'absorption atomique. Les détails méthodologiques sont donnés aux articles 2 et 3.

5.2.2 Caractérisation des eaux de drainage

Pour chaque site retenu, l'eau de drainage a été recueillie directement à la sortie des drains à l'automne des années 1994 et 1995 alors que l'eau des drains coulait librement. L'eau de drainage a été prélevée dans des bouteilles de polypropylène de 250 mL à raison de 3 bouteilles par site. Trois gouttes de chloroforme ont immédiatement été ajoutées à chaque bouteille de façon à inhiber l'activité microbienne. L'eau de drainage a été analysée moins de 3 jours après le prélèvement (1995) ou congelée à -10°C lorsque les analyses ne pouvaient être faites dans des délais raisonnables (1994). La figure 5.1 illustre les formes dosées de P dans les eaux de drainage: le P dissous réactif au molybdate (DRP), le P total dissous (TDP), le P organique dissous (DOP), le P total particulaire (TPP) et le P total (TP). Cette méthode est une modification de celle proposée par l'AOAC (Association of Official Agricultural Chemists 1995). L'article 2 présente les détails de la méthodologie.

5.2.3 Analyse statistique

Toutes les analyses ont été réalisées à l'aide du logiciel SAS (SAS Institute 1988). La normalité des variables a d'abord été testée et des transformations ont été appliquées lorsque nécessaires. Des analyses multivariées et univariées ont été effectuées pour vérifier l'influence des diverses sources de variations sur les propriétés du sol et sur les formes de P dans l'eau de drainage. Les sources de variations ont été décomposées selon un modèle niché (Webster and Oliver 1990). Des analyses de corrélations ainsi que des régressions multiples ont complété l'étude.

Tableau 5.1: Méthodes utilisées pour caractériser différentes formes du P dans les sols.

Propriétés	Méthodes	Références
P _w	P soluble à l'eau	Modification de Sissingh (1971)
M3P	extraction avec la solution Mehlich III	Tran and Simard (1993)
P _{i0}	P réactif au molybdate et extrait avec 0.025M NaOH + 0.05M Na ₂ EDTA	Bowman and Moir (1993)
P _o	P organique après digestion des extraits de 0.025M NaOH + 0.05M Na ₂ EDTA au persulfate (P _o = P total dans ces extraits - P _{i0})	Bowman and Moir (1993) Bowman (1989)
P _{iox}	P réactif au molybdate et extrait avec la solution d'oxalate d'ammonium	Ross and Wang (1993)
P _{ox}	P total extractible à l'oxalate et après digestion des extraits avec H ₂ SO ₄ +H ₂ SeO ₃ +H ₂ O ₂	Rowland and Grimshaw (1985)
Psi	indice de sorption du P	Bache and Williams (1971)
P _t	digestion du sol avec H ₂ SO ₄ +H ₂ SeO ₃ +H ₂ O ₂	Rowland and Grimshaw (1985)

Tableau 5.2: Méthodes utilisées pour la caractérisation générale des sols.

Propriétés	Méthodes	Références
pH	rapport sol/solution 1:2	
Matière organique	oxydation humide	Tiessen and Moir (1993)
Bases échangeables, C.E.C.	extraction au BaCl ₂ 0,1M	Hendershot and Duquette (1986)
Éléments biodisponibles	extraction avec Mehlich III	Tran and Simard (1993)
Al _{ox} , Fe _{ox}	extraction à l'oxalate d'ammonium	Ross and Wang (1993)
Texture	méthode de l'hydromètre	Sheldrick and Wang (1993)

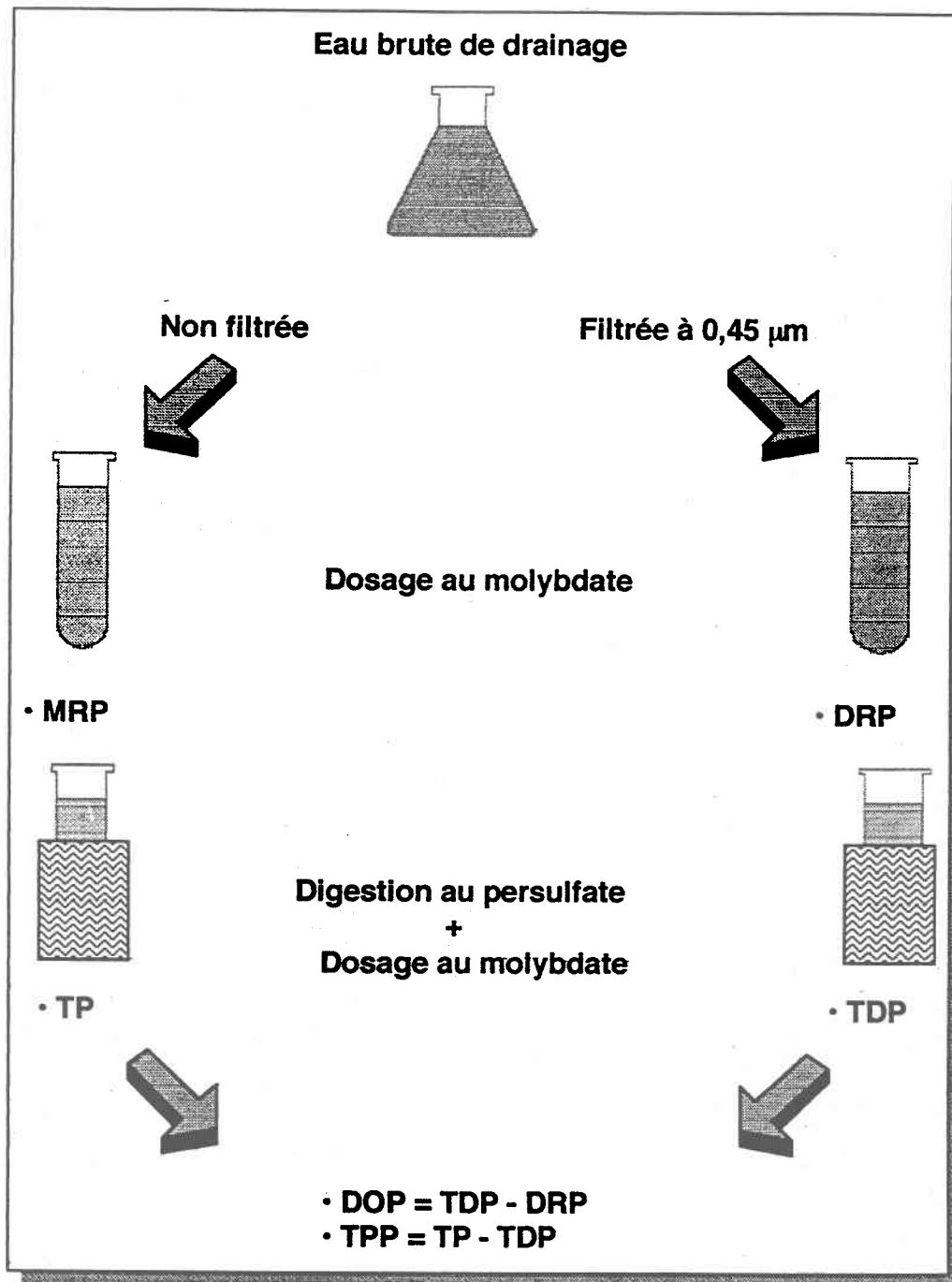


Figure 5.1: Formes de P déterminées dans l'eau de drainage.

5.3 Résultats

5.3.1 Concentration en P total des eaux de drainage

Les concentrations en TP des eaux de drainage varient de façon significative entre les séries de sols, les sites d'une même série ainsi qu'entre les années d'échantillonnage (article 2). L'intervalle des concentrations mesurées est de 0,01 à 1,17 mg TP L⁻¹; les valeurs maximales sont associées à la série de sols la plus argileuse (PV; figure 5.2). Les concentrations en TP sont généralement plus élevées en 1994 qu'en 1995. Sur 14 sites présentant des concentrations en TP supérieures à la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ (Ministère de l'Environnement du Québec 1993), 10 sont des sites argileux et 3 ont des textures grossières (tableau 5.3).

Tableau 5.3: Nombre de sites présentant des concentrations en TP dans l'eau de drainage supérieures à la norme québécoise de 0,03 mg L⁻¹.

Texture	Année d'échantillonnage	
	1994	1995
a) Texture grossière	3/6	1/6
b) Texture moyenne	1/6	1/4
c) Texture fine	10/15	4/15
Total	14/27	6/25

5.3.2 Formes de P dans les eaux de drainage

Dans l'ensemble pour les deux années d'échantillonnage, les formes DRP représentent de 0 à 59%, DOP de 0 à 79% et TPP de 2 à 96% de la concentration en TP (article 2). Lorsque les concentrations en TP sont élevées en 1994 et dépassent la norme de 0,03 mg L⁻¹, les formes particulières de P dominent (> 50% de la concentration en TP; article 2). Les formes DOP représentent moins de 30% dans ces conditions. La situation inverse est notée pour 1995. Alors que les concentrations en TP excèdent rarement la norme (< 0,03 mg L⁻¹), la majorité

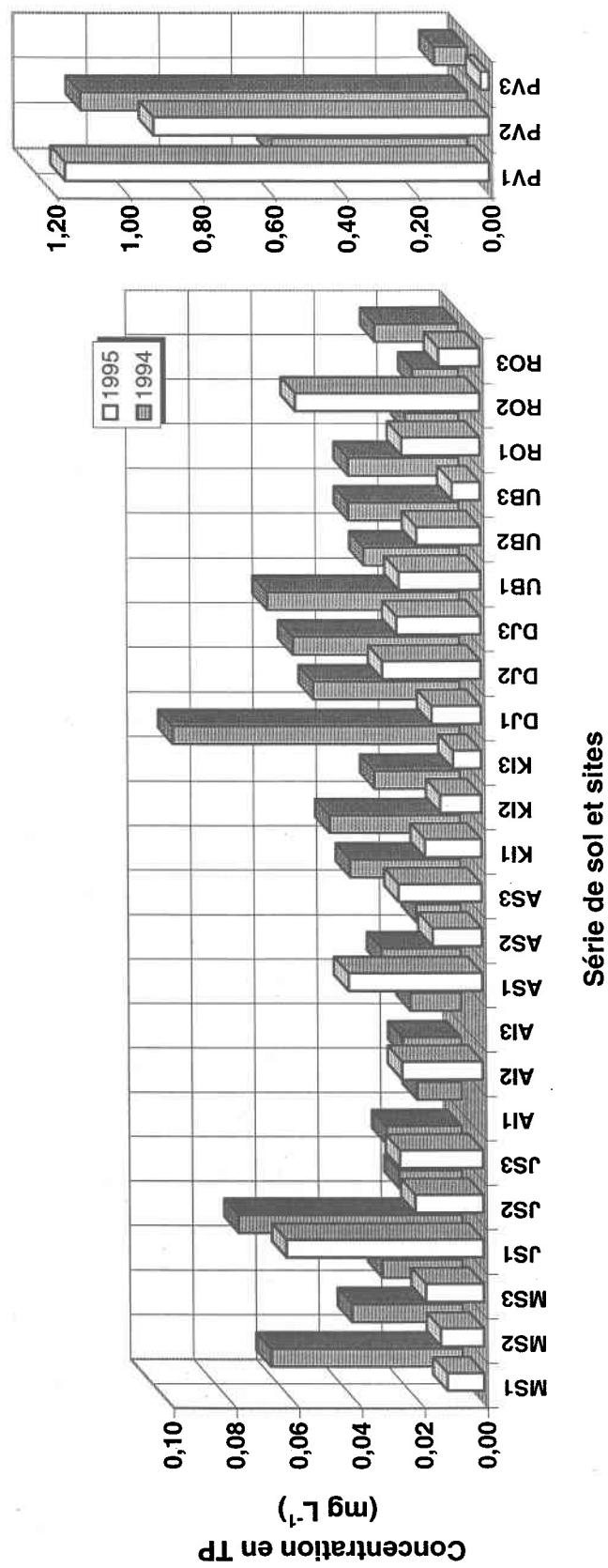


Figure 5.2: Concentration en P de l'eau de drainage de 27 sites agricoles de la région de St-Hyacinthe selon deux années d'échantillonnage.

des pertes en P dans les eaux de drainage sont sous forme DOP ($> 40\%$) et les pertes sous forme TPP sont de $< 50\%$. Une corrélation faible mais significative ($\alpha=0,05$) a été notée pour les deux années d'échantillonnage entre la concentration en DOP et celle en carbone organique dissous (DOC) de l'eau de drainage ($r=0,39$ en 1994 et $r=0,53$ en 1995; article 2).

Les résultats de l'analyse des formes et des concentrations en P des eaux de drainage, jumelés à l'analyse de la répartition des précipitations pour les deux années d'échantillonnage (article 2) suggèrent que l'écoulement préférentiel est le principal mécanisme responsable des pertes de P vers les drains dans les sites argileux en 1994. Les pertes en P en 1995 semblent davantage représentatives d'un lessivage de base¹ qui pourrait être associé à des formes organiques mobiles.

5.3.3 Prédictions de la concentration en P de l'eau de drainage

Étant donné que les formes DRP peuvent varier de façon significative selon le temps et les conditions d'entreposage (Haygarth et al. 1995), les prédictions des concentrations en P de l'eau de drainage ont été limitées à la forme totale (TP). De plus, il apparaît essentiel de prédire les pertes totales plutôt que les pertes associées uniquement aux formes DRP directement disponibles pour les algues (Smith et al. 1995). Les formes TPP contribuent à augmenter le pool de réserve en P des eaux et pourraient ainsi participer, indirectement, à maintenir des concentrations plus élevées en P dissous.

Pour l'ensemble des 27 sites étudiés, des relations faibles mais significatives existent entre la concentration en TP des eaux de drainage et les propriétés des sols de surface. Les propriétés de surface expliquent environ 40 à 50% de la variance des concentrations en TP, selon la couche de sol (0-5 cm ou horizon A) et l'année d'échantillonnage considérées (article 3). Cependant, ces relations sont indûment influencées par les valeurs extrêmes de TP mesurées dans la série de sols Providence et la proportion de variance expliquée tombe à moins de 30% lorsque cette série est écartée des calculs (article 3). Des relations beaucoup plus fiables sont obtenues en regroupant les sols par classe homogène, les meilleures prédictions étant établies pour la classe de sols à substratum calcaire (horizon Ckg) et pour l'ensemble des sites argileux, abstraction faite de la série Providence (article 3). Les prédictions s'avèrent également meilleures en 1995 qu'en 1994 en raison d'une plus grande variabilité des concentrations en TP de l'année 1994. Cette variance accrue dans les données TP de 1994 est

¹ Dans ce texte, le terme "lessivage de base en P" désigne les pertes de P associées au mouvement vertical de l'eau à travers la masse de sol; il se distingue de l'écoulement préférentiel qui implique le mouvement vertical de l'eau par des voies préférentielles (biopores, fentes de retrait), ce qui court-circuite le contact de l'eau avec la masse de sol.

reliée, d'une part, à une campagne d'échantillonnage réalisée en deux étapes (printemps, automne; article 2) et, d'autre part, à la présence probable d'écoulement préférentiel à l'automne 1994. Il en résulte que la proportion de variance associée à la variabilité saisonnière et aux conditions météorologiques, proportion non expliquée par les régressions, est élevée en 1994. Ainsi, seules les prédictions faites en 1995 pour les deux classes de sol précisées ci-dessus sont étudiées plus en détail.

5.3.3.1 Sols à substratum calcaire

Pour les sols ayant un substratum calcaire, les teneurs en M3P ou en P_w des horizons A expliquent 70% de la variation de TP (tableau 5.4). Selon les équations établies, des concentrations supérieures à 12 mg $P_w \text{ kg}^{-1}$ ou 110 mg M3P kg^{-1} dans l'horizon A de ces sols sont associées à des concentrations de TP excédant la norme de 0,03 mg TP L^{-1} . L'introduction simultanée de l'indice de saturation ($P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$) et des teneurs en P_w dans l'équation permet d'accroître le coefficient de détermination à 82% (figure 5.3). Cette dernière équation confirme les résultats antérieurs de l'étude de cinétique de désorption effectuée sur un sol gleysolique acide et montrant que l'évaluation du risque de lessivage en P devrait intégrer un paramètre d'intensité de désorption (P_w) ainsi qu'un terme d'intensité d'accumulation en P ($P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$; article 1). Pour une concentration $\geq 12 \text{ mg } P_w \text{ kg}^{-1}$,

Tableau 5.4: Équations de régression prédisant la concentration en TP de l'eau de drainage de 1995 à partir de certaines propriétés des sols cultivés.

Couche de sol	Équations	R^2
Sols à substratum calcaire[†]		
A	$\log(TP_{95}+0,5) = 0,030 \log(M3P) - 0,337$	0,70**
A	$\log(TP_{95}+0,5) = 0,032 \log(P_w) - 0,310$	0,72**
A	$\log(TP_{95}+0,5) = 0,024 \log(P_w) + 0,020 \log(P_{\text{ox}}/(Al_{\text{ox}}+Fe_{\text{ox}})) - 0,326$	0,82**
Sols argileux, série Providence non incluse[†]		
0-5 cm	$\log(TP_{95}+0,5) = 0,041 \log(P_{\text{ox}}) - 0,380$	0,44*
0-5 cm	$\log(TP_{95}+0,5) = 0,002 (\text{sable})^{1/2} + 0,102 \log(P_{\text{ox}}) - 0,427$	0,66**

[†] TP₉₅ en mg L⁻¹; P_w, P_{ox} et M3P en mg kg⁻¹; P_{ox}, Al_{ox} et Fe_{ox} en mmol kg⁻¹; P_{ox}/(Al_{ox} + Fe_{ox}) en %; contenu en sable en g kg⁻¹.

* , **: Significatif à $\alpha = 0,05$ et 0,01 respectivement.

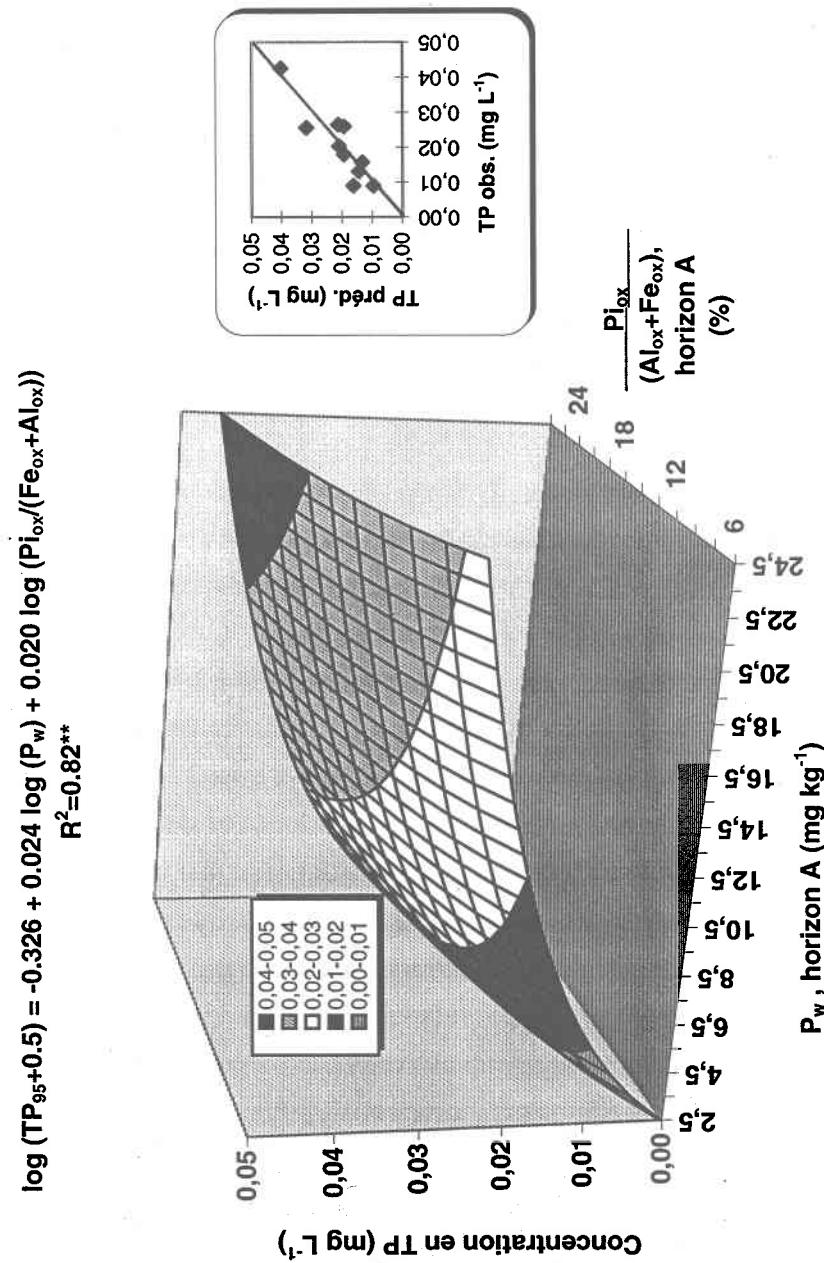


Figure 5.3: Prédiction de la concentration en P total de l'eau de drainage en 1995 pour les sols à substratum calcaire à partir de l'indice de saturation en P et du contenu en P soluble à l'eau de l'horizon A (** Significatif à $\alpha = 0,01$).

un rapport $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}}) > 16\%$ résultera en des concentrations en TP supérieures à la norme. De plus, l'équation de la figure 5.3 indique qu'un indice de saturation faible doit être associé à une concentration relativement élevée en P_w pour entraîner la contamination en P de l'eau de drainage. De ce point de vue, les sols argileux à substratum calcaire (Kierkoski et St-Urbain) sont susceptibles de maintenir des concentrations en P_w plus élevées que celles des sites correspondants à texture moyenne (St-Aimé, Aston) sans entraîner un lessivage accru en P parce qu'ils tendent à présenter un indice de saturation plus faible que ces derniers (article 3). Cependant, cette bonne capacité de sorption des sols argileux peut être contrebalancée par leur vulnérabilité au fendillement en conditions de sécheresse. Dans le cas où l'écoulement préférentiel devient le principal mécanisme régissant les pertes en P, les sols argileux risquent alors d'entraîner une contamination en P supérieure à celle des sols à texture plus grossière en raison de la richesse des sédiments lessivés mais aussi en raison des quantités plus grandes de P dissous perdu dans les eaux d'infiltration.

5.3.3.2 Sites argileux exception faite de la série Providence

En regroupant les sites argileux, 44% de la variance de TP est expliquée par la concentration en P_{o} de la couche de surface 0-5 cm (tableau 5.4). Cette relation est particulièrement évidente lorsque les concentrations en TP sont inférieures à 0,03 mg L⁻¹ (article 3), ce qui peut être mis en parallèle avec l'observation précédente montrant que les formes DOP sont dominantes dans l'eau de drainage en 1995. La fraction P_{o} est majoritairement associée à des formes inorganiques labiles à modérément labiles de P mais peut également inclure une petite portion de P organique facilement hydrolysable (Bowman 1989). Ceci pourrait expliquer pourquoi le P_{o} est mieux corrélé aux pertes en P dans l'eau de drainage que le P_w ou le M3P qui sont essentiellement reliés à des formes inorganiques labiles. En incluant dans l'équation de régression la teneur en sable et la concentration en P_{ox} de la couche 0-5 cm, la proportion de variance de TP expliquée atteint 66% (tableau 5.4). Selon cette équation, les concentrations en TP de l'eau de drainage augmentent avec l'accroissement du contenu en sable de la couche 0-5 cm. Or, des corrélations négatives et significatives existent entre le contenu en sable et celui en argile, d'une part, et le contenu en sable et celui en $Al_{\text{ox}}+Fe_{\text{ox}}$, d'autre part (article 3). Ceci suggère que les sites très riches en argile possèdent une meilleure capacité de sorption en P que les sols argileux ayant un contenu plus faible en argile et peuvent, par conséquent, maintenir une concentration en P_{ox} plus élevée sans entraîner un lessivage accru en P. De plus, cette équation met en évidence que P_{ox} est un meilleur indicateur que P_w et M3P pour relier le statut en P d'un sol argileux au niveau de contamination de l'eau de drainage.

5.4 Discussion

5.4.1 Écoulement préférentiel

La concentration et les formes de P dans l'eau de drainage varient considérablement selon les séries, les sites et les années d'échantillonnage. En dépit de ces variations, les résultats de 1994 suggèrent fortement que les sols argileux peuvent contribuer de façon significative à enrichir l'eau de drainage en P lorsque des conditions de sécheresse induisent le fendillement des sols. En présence d'écoulement préférentiel, le P est perdu principalement sous forme particulaire. L'écoulement préférentiel a déjà été rapporté comme mécanisme probable pour expliquer les pertes de sol (Gaynor and Findlay 1995) ou de P (Heckrath et al. 1995) dans l'eau de drainage d'autres sites argileux, le fendillement étant la principale cause d'écoulement préférentiel dans les argiles (Gaynor and Findlay 1995). Dans le système canadien de classification des sols, la vulnérabilité au fendillement n'est pas une propriété considérée pour les sols argileux. Cette caractéristique dépend du pourcentage en argile et de l'humidité du sol ainsi que de la présence d'argiles gonflantes (Yong and Warkentin 1975). Bien qu'il y ait absence d'une fraction dominante de montmorillonite dans les argiles du Québec, la fraction argileuse des horizons Ap des sols des Basses Terres du St-Laurent est dominée par la vermiculite (Simard et al. 1991b), ce qui peut expliquer les propriétés verticales telles que le fendillement après une période de sécheresse (Lamontagne et Cossette 1994). De plus, le développement d'un réseau de fentes dans l'horizon B (De Kimpe et Laverdière 1980) ainsi que la formation de fractures conchoïdales dans l'horizon C (De Kimpe and Mehuys 1979) de ces sols ont déjà été observés en conditions de sécheresse. Selon la position topographique et la teneur en argile des séries caractérisées dans notre étude, le Providence serait le sol le plus vulnérable au fendillement alors que le Kierkoski et le Du Jour seraient les moins vulnérables (Nolin, communication personnelle).

Cette caractéristique des sols argileux gagnerait à être intégrée dans le système canadien de classification parce qu'elle permettrait, au niveau de la gestion à l'échelle d'un bassin, de classer les sols selon le risque de contamination de l'eau de drainage. Cependant, les concentrations en P de l'eau de drainage en présence d'écoulement préférentiel demeureront toujours difficiles à prédire parce que les variations imputables aux conditions météorologiques constituent un élément limitatif. Sur les sols jugés particulièrement vulnérables au fendillement, l'intervention devrait surtout viser à maintenir un niveau d'humidité favorable. Le contrôle de la nappe phréatique par le système de drainage pourrait être la solution. Les pratiques de conservation des sols favorisant le maintien des résidus en surface pourraient, jusqu'à une certaine limite, empêcher la perte des sédiments à travers le profil (Gaynor and Findlay 1995). Toutefois, plusieurs travaux rapportent que le travail

réduit du sol ou que les pratiques de conservation telles les rotations augmentent la solubilité du P (Culley et al. 1983; Simard et al. 1994; Gaynor and Findlay 1995). Par conséquent, l'adoption de ces pratiques ne garantit pas la réduction de contamination en P des eaux (Sharpley and Halvorson 1994).

5.4.2 Lessivage de base

Sous des conditions favorables d'humidité, la plupart des sites de 1995 présentent des niveaux acceptables de P dans l'eau de drainage quoique certains sites argileux persistent à montrer des concentrations en P au-dessus de la norme de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Les données de 1995 illustrent une situation où les pertes en P dans l'eau de drainage semblent principalement attribuables à un lessivage de base. L'absence de variation significative des concentrations en DOP entre les deux années (article 2), la dominance des formes DOP dans l'eau de 1995 et la corrélation observée entre DOP et DOC suggèrent fortement qu'il existe un lessivage de base en P relié surtout à la forme organique. Hannapel et al. (1964) ainsi que Schoenau and Bettany (1987) ont également associé la mobilité du P du sol et son lessivage à la forme organique. Ron Vaz et al. (1993) ont de plus établi un lien entre les teneurs en DOC et DOP de la solution du sol.

Lorsque le lessivage de base en P semble être le principal mécanisme responsable des pertes vers les drains, les teneurs en P de l'eau de drainage peuvent être prédites à partir de certaines propriétés de l'horizon cultivé, en autant que les sols soient regroupés de façon homogène. Pour les sols ayant un substratum calcaire, les deux propriétés de l'horizon A s'étant avérées les plus utiles pour cette prédiction sont les teneurs en P_w et l'indice de saturation alors que pour la classe des sols argileux, le contenu en sable et la concentration en P_{ox} de la couche de surface 0-5 cm ont permis d'expliquer le plus de variance de TP. Ces résultats indiquent que la fraction P_{ox} (en termes de concentration ou inclus dans l'indice de saturation) est une variable utile pour prédire les concentrations en TP de l'eau de drainage. Dans un contexte de gestion environnementale des eaux à l'échelle d'un bassin, la concentration en P_{ox} devrait donc être mesurée en même temps que l' Al_{ox} et le Fe_{ox} lors de la caractérisation des sols. La détermination de l'indice de saturation devient doublement utile étant donné que l'enrichissement en P des eaux de ruissellement peut également être prédit à partir de cet indice (Sharpley 1995). Le fait que le rapport $P_{\text{ox}}/(\text{Fe}_{\text{ox}}+\text{Al}_{\text{ox}})$ ne soit pas ressorti comme variable indépendante dans l'équation de régression des sols argileux indique que l'indice de saturation se révèle particulièrement utile lorsque la classe considérée regroupe des sols possédant une gamme étendue de capacités de sorption du P. De plus, la contribution significative de l'indice de saturation pour prédire la concentration en TP des sols à

substratum calcaire suggère que ce ratio est un indicateur fiable de la mobilité du P même pour les sols faiblement alcalins. Pierzynski et al. (1990) ont montré que, dans les sols surfertilisés, l'Al était le cation prédominant associé aux particules riches en P et ce, même dans les sols neutres ou faiblement alcalins; les particules riches en P étaient de nature amorphe. Ceci pourrait expliquer l'importance de l'indice de saturation pour prédire la concentration en TP puisque l'oxalate d'ammonium extrait principalement les formes inorganiques non cristallines de Fe et d'Al ainsi que le Fe et l'Al complexés à la matière organique (Ross and Wang 1993). Aussi, bien que la forme Ca-P soit prédominante dans les sols neutres et calcaires du Québec, l' Al_{ox} et le Fe_{ox} demeurent les deux variables qui expliquent le mieux la capacité de fixation du P dans ces sols (Tran et Giroux 1987). Les résultats de régression soulignent, de plus, le besoin de développer des outils de prédiction tenant compte du caractère distinct de différents groupes de sols afin d'établir un portrait fiable des sols les plus susceptibles de contaminer les eaux de surface.

5.4.3 Limite d'enrichissement

La présente étude met en évidence le besoin de rectifier la croyance générale sur le caractère typiquement immobile du P dans la plupart des sols minéraux. Dans les sols relativement plats, drainés souterrainement et intensivement cultivés, les pertes en P dans les eaux de drainage peuvent contribuer significativement à l'eutrophisation des eaux de surface. Culley and Bolton (1983) ont rapporté que les eaux de drainage constituaient une portion significative des pertes annuelles en P d'un bassin versant dans lequel 80% des terres cultivées étaient drainées souterrainement. Sous prairies permanentes, Hawkins and Scholefield (1996) ont également trouvé que les pertes en P dans les eaux de drainage contribuaient jusqu'à 71% des pertes totales dans un loam argileux drainé souterrainement. Cette dernière étude montre bien comment la combinaison de deux facteurs à risque du point de vue du lessivage, soit l'espèce cultivée et le système souterrain de drains, peut engendrer une situation où le lessivage devient une composante majeure des pertes en P vers les cours d'eau. La gestion à l'échelle d'un bassin doit prendre ce fait en considération. La présence probable d'écoulement préférentiel et la possibilité de relier les teneurs en P de l'eau de drainage à celles des horizons de surface sous des régimes d'écoulement de base accentuent le besoin de fixer des seuils maximums d'enrichissement en P dans les sols cultivés. Pour les sols gleysoliques ayant un substratum calcaire, il a été estimé que des concentrations $> 110 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ dans l'horizon A étaient associées à des concentrations en TP supérieures à la norme de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Comme plusieurs sites de cette région agricole présentent déjà des teneurs excessives en P en regard des besoins du maïs ou du soya, l'apport additionnel de P sur ces sols devrait être évité puisque l'impact négatif sur la qualité des eaux dépasse

largement le gain potentiel de production d'une culture croissant sur un sol déjà très riche en P. Le seuil maximum d'enrichissement en P reste à être déterminé pour les autres types de sol.

5.5 Conclusion

Les trois objectifs de l'étude ont été rencontrés. Les formes et les concentrations de P dans l'eau de drainage de 27 sites agricoles ont tout d'abord été présentées et leur variabilité a été caractérisée pour 2 années d'échantillonnage. Des analyses de régression ont ensuite été réalisées dans le but de prédire les concentrations en P des eaux de drainage à partir des teneurs en P de la couche de sol cultivé. Les deux années d'échantillonnage sont représentatives de deux situations différentes. En 1994, la norme de qualité des eaux de surface de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ est dépassée dans 14 sites sur 27; de ces 14 sites, 10 sont de nature argileuse. Le P associé à ces plus fortes concentrations se présente principalement sous forme TPP ($> 50\%$ du TP), ce qui suggère la présence probable d'écoulement préférentiel dans les sols argileux. Dans ces conditions, il est difficile de prédire les concentrations en TP de l'eau de drainage à partir des propriétés du sol de surface. En 1995, les concentrations en TP excèdent rarement $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ et le DOP est la forme dominante avec plus de 40%. Cette situation reflète davantage un lessivage de base en P et les concentrations en TP peuvent alors être prédites de façon fiable à partir de la teneur en P dans la couche arable. Ainsi, pour les sols à substratum calcaire, jusqu'à 82% de la variance de TP est expliqué par l'indice de saturation ($P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$) couplé à la teneur en P_w de l'horizon A. De même, en regroupant les sites argileux, la teneur en P_{ox} et le contenu en sable de la couche de surface 0-5 cm expliquent 66% de la variation de TP. Ces résultats permettent de confirmer l'hypothèse de départ tout en la nuancant. En présence d'un lessivage de base, la concentration de P dans l'eau de drainage est reliée à la teneur en P de la couche de sol cultivé mais seuls les sols excessivement riches en P sont susceptibles de contaminer significativement ($TP > 0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$) l'eau de drainage. Le niveau excessif est estimé à $110 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ pour l'horizon A des sols ayant un substratum calcaire. Dans le cas des sols argileux, la possibilité d'écoulement préférentiel induit par le fendillement des sols en période de sécheresse entraîne un risque supplémentaire de contamination de l'eau de drainage en P.

6. CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but principal de ce projet de recherche était d'évaluer le risque de contamination des eaux de surface par le lessivage du P dans les sols agricoles de deux agro-écosystèmes très différents. Trois sous-objectifs ont été définis. Le premier concernait l'étude de la cinétique de sorption et de désorption du P dans un sol agricole fertilisé depuis de nombreuses années avec des engrains organiques. Les résultats de cette étude (article 1) démontrent que l'enrichissement notable en P dans la couche cultivée des sols du bassin versant de la rivière Beaurivage se traduit par des concentrations élevées de formes labiles (M_3P et P_w) et par une diminution de la capacité résiduelle de fixation du P (Q_{ps}). Selon le modèle incrémental utilisé, il est estimé que la capacité résiduelle de sorption du P est de 50% moins élevée dans l'horizon A des sols agricoles que dans celui du site forestier. De plus, la quantité potentiellement désorbable de P au point de saturation (Q_{pd}) est 2 fois plus élevée dans les horizons A et B des sols agricoles que dans ceux du site forestier correspondant. Ceci est attribuable, entre autres, à l'importance du pool des formes inorganiques labiles et des formes organiques déjà accumulées dans les sols recevant une fertilisation largement organique. Le risque relatif de désorption (Q_{pd}/Q_{ps}) est 4 fois plus élevé dans l'horizon A des sites agricoles que dans celui du sol forestier. Les résultats suggèrent que les sols agricoles étudiés risquent plus de perdre du P par lessivage que le sol forestier de même nature. L'article 1 a également permis de cibler un indicateur potentiellement intéressant pour évaluer le risque de lessivage du P dans les sols: l'indice de saturation en P ($P_{iox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$). De plus, l'utilisation d'un modèle incrémental pour prédire les réactions de sorption et de désorption du P est une première. L'étude permet donc de souligner les avantages de cette approche.

Le deuxième sous-objectif était d'évaluer le niveau de P dans les eaux de drainage de la plaine de Montréal. L'article 2 a permis d'atteindre cet objectif. L'étude démontre, tout d'abord, que les concentrations en P de l'eau de drainage varient significativement d'une année à l'autre. En 1994, 14 sites dont 10 de nature argileuse ont excédé la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ nécessaire pour limiter l'eutrophisation des eaux de surface. À ces concentrations relativement élevées de TP, plus de 50 % du P total de l'eau de drainage est sous forme particulière. En 1995, seulement 6 sites ont dépassé la norme. Lorsque les concentrations sont inférieures à 0,03 mg TP L⁻¹, le P organique dissous dans l'eau de drainage constitue alors la forme dominante (>40%). Les résultats indiquent qu'il existe, en plus d'un lessivage

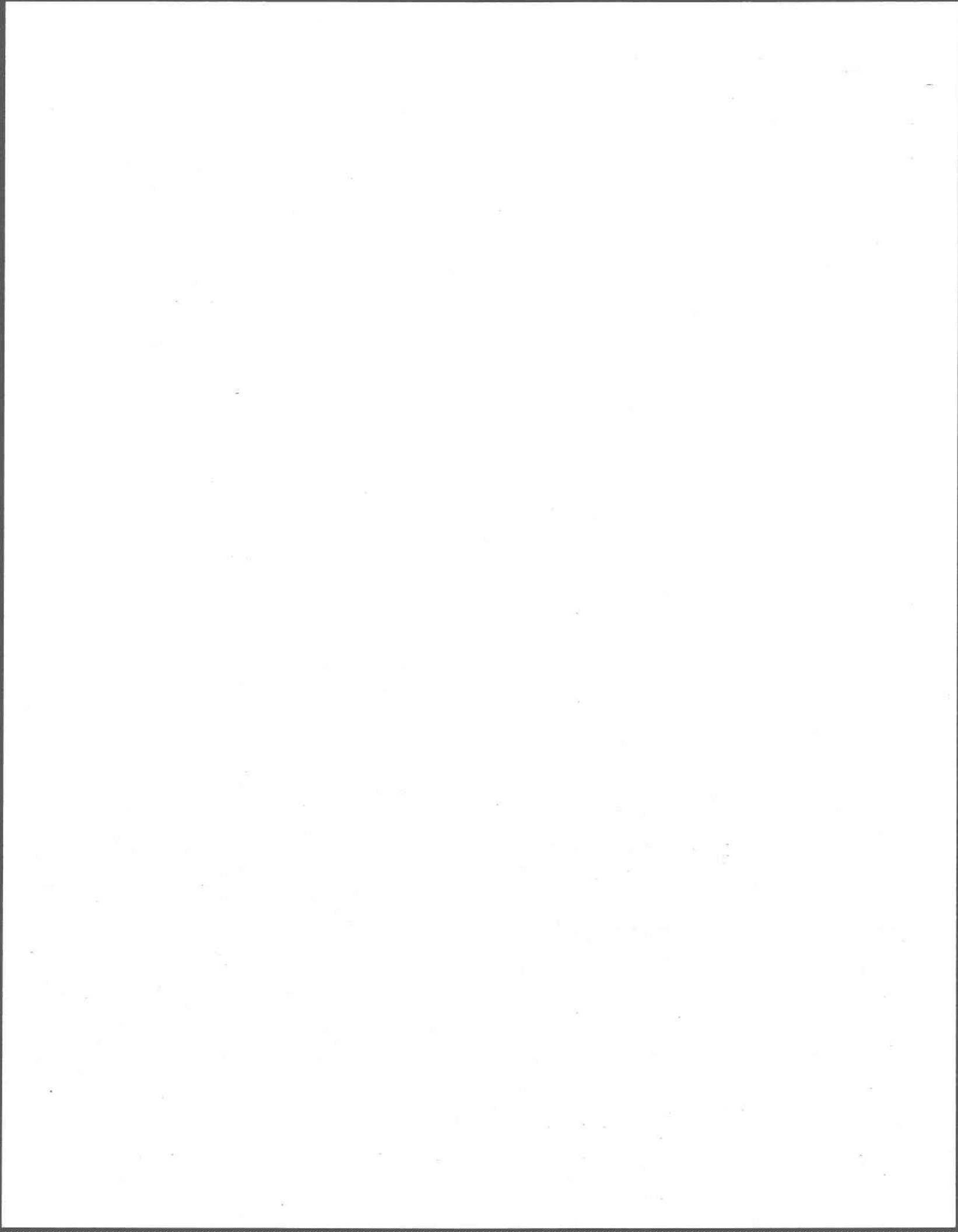
de base associé principalement à la forme organique de P, un risque supplémentaire de perdre du P par écoulement préférentiel dans les sols argileux vulnérables au fendillement.

Le troisième sous-objectif visait à identifier des indicateurs de risque de lessivage et à prédire les sols problématiques au niveau d'un bassin versant. Lorsque les pertes de P semblent principalement attribuables à un lessivage de base, l'article 3 met en évidence la possibilité de prédire, de façon satisfaisante, la concentration en P de l'eau de drainage à partir des propriétés des sols de surface, en autant que les sols soient regroupés par classes homogènes. Ainsi, pour les sols à substratum calcaire, jusqu'à 82% de la variance de TP est expliqué par l'indice de saturation ($P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$) couplé à la teneur en P_w de l'horizon A. Pour les sites argileux, la teneur en P_{ox} et le contenu en sable de la couche de surface 0-5 cm expliquent 66% de la variation de TP. Bien que le niveau de contamination en P de l'eau de drainage en présence d'un lessivage de base excède rarement la norme, il peut devenir problématique lorsque les sols présentent des niveaux excessifs d'enrichissement. Sur la base de la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ pour l'eau de drainage, ce seuil est fixé à 110 mg M3P kg⁻¹ pour les sols à substratum calcaire. Toutefois, il reste à être défini pour les autres types de sol. Une proportion importante des sols des deux agro-écosystèmes considérés présentent déjà des teneurs excessives en P. La dominance en superficie des sols argileux riches en P et sensibles au fendillement constitue un risque supplémentaire de contamination en P des eaux de drainage qui ne peut être négligé lorsqu'une pluie importante vient interrompre une période de sécheresse. Donc, les résultats de l'étude indiquent clairement l'urgent besoin de limiter l'accumulation en P dans les sols agricoles. Ils confirment l'hypothèse de départ et appuient les quelques autres études de la littérature suggérant qu'une accumulation excessive peut entraîner la saturation et un lessivage accru en P dans les sols.

L'accumulation en P dans les sols intensivement cultivés laisse peser une menace sérieuse sur la santé des cours d'eau. Dans les régions où l'accumulation en P origine du problème de surplus de fumier, les solutions envisageables doivent s'appliquer à divers niveaux d'intervention. À l'échelle de la ferme, les amendements organiques doivent, d'abord, être apportés sur la base des besoins en P de la plante pour les sols déjà bien pourvus en cet élément. Sur les sols excessivement riches en P, l'ajout de P devrait être minimal, au plus un engrangement de démarrage si nécessaire. La problématique des surplus de fumier doit également devenir une priorité: les amendements organiques doivent être considérés comme la fumure de base dans les régions concernées, l'engrais minéral ne servant qu'à compléter le bilan agronomique. Au niveau municipal ou régional, des actions concertées doivent également être mises de l'avant. Des organismes de gestion des fumiers ont déjà vu le jour dans les

régions de la Beaurivage (Fertior), de l'Assomption (Cogénor) et de St-Hyacinthe (Agéo). En plus de ces excellentes initiatives, certaines municipalités nettement en surplus pourraient devoir recourrir au traitement des lisiers ou se munir de structures de compostage des fumiers. Ceci pourrait se révéler intéressant si le sous-produit devient commercialement exportable. Dans les régions où l'accumulation est causée par une surfertilisation en engrains minéraux, les recherches doivent être maintenues vers des essais de calibration ainsi que vers de nouvelles techniques pour mieux estimer la fraction du P réellement biodisponible. Cependant, peu importe les causes de l'accumulation, des seuils maximums d'enrichissement doivent être définis. La recherche doit être poursuivie pour déterminer les seuils critiques d'enrichissement, tant pour le P ruisselable que pour le P lessivable, et ce, pour divers types de sols et différentes pratiques agricoles (type de fertilisation, pratiques culturales et espèces cultivées). La définition de teneurs maximales dans les sols exige également de définir une ou des normes en P pour la qualité des eaux de drainage et des eaux ruisselées. La norme de 0,03 mg TP L⁻¹ s'applique habituellement aux eaux de surface et pourrait être sévère en comparaison, par exemple, aux normes de déphosphatation des effluents de stations d'épuration qui varient selon divers facteurs. La teneur maximale admissible en P des eaux d'origine agricole devrait aussi, idéalement, prendre en compte la contribution des eaux agricoles à la contamination des eaux du bassin, le type de sol et l'usage du cours d'eau considéré. Évidemment, la part de contamination attribuable à la pollution agricole diffuse est difficile à quantifier. La contribution réelle du lessivage par rapport au ruissellement demeure, entre autres, à être déterminée en termes de charge polluante, tout particulièrement, dans les sols plats, argileux et drainés souterrainement.

Une réglementation relative aux limites d'enrichissement en sols agricoles s'avère nécessaire pour promouvoir la santé des cours d'eau. Afin de maximiser son impact sur la qualité des eaux, la limite d'enrichissement devrait idéalement être adaptée en fonction des divers groupes de comportement de sols. Mais une quelconque réglementation doit rester souple, de façon à limiter les abus sans décourager les producteurs par un encadrement excessif. L'agriculture est un élément dynamique de l'économie québécoise et doit être encouragée en offrant divers moyens de recours aux agriculteurs plutôt qu'en légiférant. Les solutions apportées doivent reconnaître le caractère distinct de chaque région, voire de chaque ferme. Le défi est à relever!



7. BIBLIOGRAPHIE

- Association des fabricants d'engrais du Québec (1994). *Guide de fertilisation*. 4ième édition. Québec. 149 p.
- Association of Official Agricultural Chemists (1995). *Official methods of analysis of AOAC International*. 16th ed. Volume 1. Agricultural chemicals; contaminants; drugs. Arlington, Virginia, U.S.A.
- Bache, B. W., et E. G. Williams (1971). A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.*, 22: 289-301.
- Baptendier, E. (1994). Apports diffus de phosphore d'origine agricole: Définitions, formes et biodisponibilité, conditions d'extrapolation des pertes des sols vers le Léman. Dans: *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut.*, pp. 269-281. Résumé d'une étude bibliographique mandatée par le CIPEL. Campagne 1993.
- Baril, R., et B. Rochefort (1957). *Étude pédologique du comté de Lotbinière dans la province de Québec*. Ottawa: Ministère fédéral de l'Agriculture. 115 p.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, et D. Cluis (1996). P sorption/desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.*, 25: 1317-1325.
- Beauchemin, S. (1994). *Vulnérabilité des sols à la saturation en P dans le bassin de la rivière Beaurivage*. Étude préliminaire présentée dans le cadre du cours EAU-7250. Ste-Foy (Qc). INRS-eau.
- Bolan, N. S., R. Naidu, S. Mahimairaja, et S. Baskaran (1994). Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. *Biol. Fertil. Soils*, 18: 311-319.
- Bolton, E. F., J. W. Aylesworth, et F. R. Hore (1970). Nutrient losses through tile drains under three cropping systems and two fertility levels on a Brookston clay soil. *Can. J. Soil Sci.*, 50: 275-279.
- Bowman, R. A. (1989). A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 362-366.
- Bowman, R. A., et J. O. Moir (1993). Basic EDTA extractant for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1516-1518.
- Breeuwsma, A., et J. G. A. Reijerink (1992). Phosphate-saturated soils: a "new" environmental issue. Dans: *Proc. of the European conference. Chemical time bombs*, G. R. B. ter Meulen, W. M. Stigliani, W. Salomons, E. M. Bridges, & A. C. Imeson (Eds.), pp. 79-85. Veldhoven, The Netherlands, 2-5 sept. 1992. Hoofddorp. Published by The Foundation for Ecodevelopment.
- Brossard, M., et J. Y. Laurent (1988). Matière organique et formes organiques et minérales de stockage du phosphore dans un vertisol. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XXIV: 347-349.
- Brunelle, A. (1993). Valorisation des fumiers par les engrains verts. Séminaire présenté à Agriculture Canada, Ste-Foy, 9 décembre 1993.
- Cajuste, L. J., R. J. Laird, J. Cajuste-B., et B. G. Cuevas (1996). Citrate and oxalate influence on phosphate, aluminum, and iron in tropical soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27: 1377-1386.
- Campbell, L. B., et G. J. Racz (1975). Organic and inorganic P content, movement and mineralization of P in soil beneath a feedlot. *Can. J. Soil Sci.*, 55: 457-466.
- Cescas, M. P. (1994). Diminuer ou pas les applications? *Le Coopérateur*, février: 15-17.
- Cluis, D., R. R. Simard, S. Beauchemin, et M.-E. Quentin (1995). *Effets à long terme de l'épandage de grandes quantités de fumier sur le potentiel de rétention du phosphore par les sols du bassin versant de la rivière Beaurivage*. Rapport no. R-428. Ste-Foy: Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. 191 p.

- Coale, F. J., F. T. Izuno, et A. B. Bottcher (1994). Phosphorus in drainage water from sugarcane in the Everglades agricultural area as affected by drainage rate. *J. Environ. Qual.*, 23: 121-126.
- Conseil des Productions Végétales du Québec (1996). *Guide de référence en fertilisation*. 2e édition. Agdex 540. 128p.
- Cox, F. R. (1994). Predicting increases in extractable phosphorus from fertilized soils of varying clay content. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58: 1249-1253.
- Culley, J. L. B., et G. M. Barnett (1984). Land disposal of manure in the province of Quebec. *Can. J. Soil Sci.*, 64: 75-86.
- Culley, J. L. B., et E. F. Bolton (1983). Suspended solids and phosphorus loads from a clay soil: II. Watershed study. *J. Environ. Qual.*, 12: 498-503.
- Culley, J. L. B., E. F. Bolton, et V. Bernyk (1983). Suspended solids and phosphorus loads from a clay soil: I. Plot studies. *J. Environ. Qual.*, 12: 493-497.
- Daniel, T. C., A. N. Sharpley, D. R. Edwards, R. Wedepohl, et J. L. Lemunyon (1994). Minimizing surface water eutrophication from agriculture by phosphorus management. *J. Soil and Water Cons.*, 49: 30-38.
- De Kimpe, C. R., et M. R. Laverdière (1980). Effet du drainage souterrain sur quelques propriétés de sols argileux du Québec. *Can. J. Soil Sci.*, 60: 83-96.
- De Kimpe, C. R., et G. R. Mehuys (1979). Physical properties of Gleysolic soils in the lowlands of Quebec. *Can. J. Soil Sci.*, 59: 69-78.
- Ellert, B. H., et J. R. Bettany (1988). Comparison of kinetic models for describing net sulfur and nitrogen mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 1692-1702.
- Fertior (1994). *Banque de données d'analyses de sol*. Coopérative de gestion des fumiers dans la région de la Beauce. St-Bernard, Québec.
- Fox, R. L., et E. J. Kamprath (1971). Adsorption and leaching of P in acid organic soils and high organic matter sand. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35: 154-156.
- Freeze, B. S., et T. G. Sommerfeldt (1985). Breakeven hauling distances for beef feedlot manure in southern Alberta. *Can. J. Soil Sci.*, 65: 687-693.
- Frossard, E., J. W. B. Stewart, et R. J. St-Arnaud (1989). Distribution and mobility of phosphorus in grassland and forest soils of Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.*, 69: 401-416.
- Gangbazo, G., C. Bernard, et D. Côté (1996). Effets de l'épandage du lisier de porc sur les eaux de ruissellement et de drainage. *Agrosol*, IX: 46-51.
- Gangbazo, G., J. Buteau, J. Dion, et F. Rochette (1985). *Analyse de la gestion des fumiers dans le bassin de la rivière Chaudière. État de la situation et éléments de solution*. Ste-Foy: Ministère de l'Environnement du Québec. 91 p.
- Gartley, K. L., et J. T. Sims (1994). Phosphorus soil testing: Environmental uses and implications. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25: 1565-1582.
- Gaudette, A., et J. Zizka (1982). La valeur fertilisante des fumiers. Dans: *Fumiers. Rapport du colloque sur les fumiers*, C.P.V.Q. (Ed.), Agdex 538, pp. 4-9. Ste-Foy. Gouvernement du Québec.
- Gaynor, J. D., et W. I. Findlay (1995). Soil and phosphorus loss from conservation and conventional tillage in corn production. *J. Environ. Qual.*, 24: 734-741.
- Gerritse, R. G. (1980). Mobility of phosphorus from pig slurry in soils. Dans: *Phosphorus in sewage sludge and animal waste slurries*, T. W. G. Hücker & G. Catroux (Eds.), pp. 347-367. EEC seminar held in Groningen, Netherlands on June 12-13. D. Reidel Publishing Company.
- Giroux, M., et T. S. Tran (1994). Étude des facteurs affectant l'évolution des teneurs en P et K des sols agricoles. *Agrosol*, VII: 23-30.
- Grimard, Y. (1990). Qualité générale de l'eau au Québec. Dans: *Colloque sur la conservation de l'eau en milieu agricole*, C.P.V.Q. (Ed.), pp. 24-37. Québec, 12-13 février. Gouvernement du Québec.
- Groupe HBA experts-conseils (1991). *Impact des périodes d'épandage du lisier de porc*. Rapport final. Hamel, Beaulieu & Associés, Drummondville. 63 p.

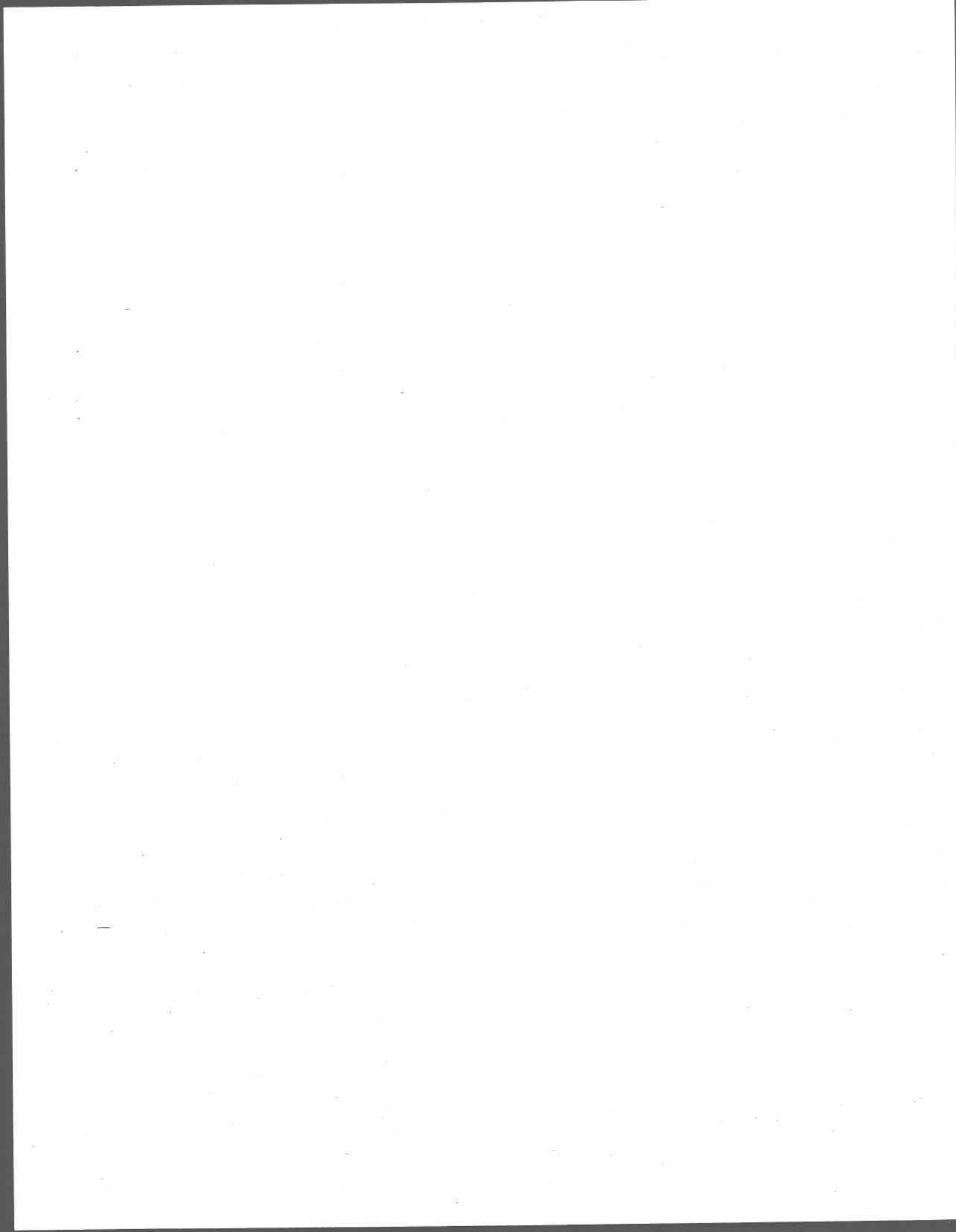
- Hannapel, R. J., W. H. Fuller, S. Bosma, et J. S. Bullock (1964). Phosphorus movement in a calcareous soil: I. Predominance of organic forms of phosphorus in phosphorus movement. *Soil Sci.*, 97: 350-357.
- Harrison, A. F. (1987). *Soil organic phosphorus. A review of world literature*. Wallingford (U.K.): Published by C-A-B International. 257 p.
- Hartikainen, H. (1991). Potential mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Sci.*, 152: 204-209.
- Hawkins, J. M. B., et D. Scholefield (1996). Molybdate-reactive phosphorus losses in surface and drainage waters from permanent grassland. *J. Environ. Qual.*, 25: 727-732.
- Haygarth, P. M., C. D. Ashby, et S. C. Jarvis (1995). Short-term changes in the molybdate reactive phosphorus of stored soil waters. *J. Environ. Qual.*, 24: 1133-1140.
- Heckrath, G., P. C. Brookes, P. R. Poulton, et K. W. T. Goulding (1995). Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *J. Environ. Qual.*, 24: 904-910.
- Hendershot, W. H., et M. Duquette (1986). A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 605-608.
- Insam, H., C. C. Mitchell, et J. F. Dormaar (1991). Relationship of soil microbial biomass and activity with fertilization practice and crop yield of three ultisols. *Soil Biol. Biochem.*, 23: 459-464.
- Isermann, K. (1990). Share of agriculture in nitrogen and phosphorus emissions into the surface waters of Western Europe against the background of their eutrophication. *Fertilizer Research*, 26: 253-269.
- Izuno, F. T., C. A. Sanchez, F. J. Coale, A. B. Bottcher, et D. B. Jones (1991). Phosphorus concentrations in drainage water in the Everglades agricultural area. *J. Environ. Qual.*, 20: 608-619.
- James, D. W., J. Kotuby-Amacher, G. L. Anderson, et D. A. Huber (1996). Phosphorus mobility in calcareous soils under heavy manuring. *J. Environ. Qual.*, 25: 770-775.
- Kao, C. W., et R. W. Blanchard (1973). Distribution and chemistry of phosphorus in an Albaqualf soil after 82 years of phosphate fertilization. *J. Environ. Qual.*, 2: 237-240.
- Kuo, S., E. J. Jellum, et W. L. Pan (1988). Influence of phosphate sorption parameters of soils on the desorption of phosphate by various extractants. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 974-979.
- Lamontagne, L., et J.-M. Cossette (1994). *Guide de terrain pour l'excursion sur les sols vertiques dans l'est du Canada (section Québec)*, 23-25 sept. 1994. Contribution C.R.T.R.B. no. 94-99. Ste-Foy (Qc): Agriculture et Agro-Alimentaire Canada. 40 p.
- Lamontagne, L. (1991). *Étude pédologique du comté de St-Hyacinthe (Québec). Volume 2. Description et classification des séries de sols*. Contribution no. 89-25. Ste-Foy (Qc): Centre de recherches sur les terres. Agriculture Canada. 126 p.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. Toronto: John Wiley & Sons. 449 p.
- Mansell, R. S., S. A. Bloom, B. Burgoa, P. Nkedi-Kizza, et J. S. Chen (1992). Experimental and simulated P transport in soil using a multireaction model. *Soil Sci.*, 153: 185-194.
- McCollum, R. E. (1991). Buildup and decline in soil phosphorus: 30-year trends on a Typic Umbrabuult. *Agron. J.*, 83: 77-85.
- McKenzie, R. H., J. W. B. Stewart, J. F. Dormaar, et G. B. Schaalje (1992). Long-term crop rotation and fertilizer effects on phosphorus transformations: II. In a Luvisolic soil. *Can. J. Soil Sci.*, 72: 581-589.
- Miller, M. H. (1990). Impact of nutrient use in crop production on water quality. Dans: *Colloque sur la qualité de l'eau en milieu agricole*, C.P.V.Q. (Ed.), pp. 137-150. Québec, 12-13 février. Gouvernement du Québec.

- Ministère de l'Environnement du Québec (1993). *Critères de qualité de l'eau. Service d'évaluation des rejets toxiques et Direction de la qualité des cours d'eau*. Ministère de l'Environnement du Québec. 425p.
- Mozaffari, M., et J. T. Sims (1994). Phosphorus availability and sorption in an Atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Sci.*, 157: 97-107.
- Nolin, M. C., L. Lamontagne, et A. Martin (1991). Esquisse pédologique du Sud-Est de la plaine de Montréal. *Agrosol*, IV: 44-57.
- O'Halloran, I. P., J. W. B. Stewart, et R. G. Kachanoski (1987). Influence of texture and management practices on the forms and distribution of soil phosphorus. *Can. J. Soil Sci.*, 67: 147-163.
- Pierzynski, G. M., T. J. Logan, S. J. Traina, et J. M. Bigham (1990). Phosphorus chemistry and mineralogy in excessively fertilized soils: Quantitative analysis of phosphorus-rich particles. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 1576-1583.
- Raven, K. P., et L. R. Hossner (1993). Phosphorus desorption quantity-intensity relationships in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1501-1508.
- Reddy, K. R., M. R. Overcash, R. Khaleel, et P. W. Westerman (1980). Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes. *J. Environ. Qual.*, 9: 86-92.
- Ron Vaz, M. D., A. C. Edwards, C. A. Shand, et M. S. Cresser (1993). Phosphorus fractions in soil solution: Influence of soil acidity and fertiliser additions. *Plant and Soil*, 148: 175-183.
- Ross, G. J., et C. Wang (1993). Extractable Al, Fe, Mn, and Si. Dans: *Soil sampling and methods of analysis*, M. R. Carter (Ed.), pp. 239-246. Boca Raton: Lewis publishers.
- Rowland, A. P., et H. M. Grimshaw (1985). A wet oxidation procedure suitable for total nitrogen and phosphorus in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16: 551-560.
- SAS Institute (1988). *SAS/STAT User's guide*. Release 6.03 edition. Cary. NC. USA.
- Schoenau, J. J., J. W. B. Stewart, et J. R. Bettany (1989). Forms and cycling of phosphorus in prairie and boreal forest soils. *Biogeochemistry*, 8: 223-237.
- Schoenau, J. J., et J. R. Bettany (1987). Organic matter leaching as a component of carbon, nitrogen, phosphorus, and sulfur cycles in a forest, grassland and gleyed soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 646-651.
- Sharpley, A. N. (1995). Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. *J. Environ. Qual.*, 24: 920-926.
- Sharpley, A. N., S. C. Chapra, R. Wedepohl, J. T. Sims, T. C. Daniel, et K. R. Reddy (1994). Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. *J. Environ. Qual.*, 23: 437-451.
- Sharpley, A. N., et A. D. Halvorson (1994). The management of soil phosphorus availability and its impact on surface water quality. Dans: *Advances in soil sciences. Soil processes and water quality*, R. Lal & B. A. Stewart (Eds.), pp. 7-90. Boca Raton: Lewis publishers.
- Sharpley, A. N. (1985). Phosphorus cycling in unfertilized and fertilized agricultural soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 905-911.
- Sharpley, A. N., et S. J. Smith (1985). Fractionation of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 127-130.
- Sharpley, A. N., S. J. Smith, B. A. Stewart, et A. C. Mathers (1984). Forms of phosphorus in soil receiving cattle feedlot waste. *J. Environ. Qual.*, 13: 211-215.
- Sharpley, A. N., et S. J. Smith (1983). Distribution of phosphorus forms in virgin and cultivated soils and potential erosion losses. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 581-586.
- Sheldrick, B. H., et C. Wang (1993). Particle size distribution. Dans: *Soil sampling and methods of analysis*, M. R. Carter (Ed.), pp. 499-517. Boca Raton: Lewis publishers.

- Simard, R. R., C. F. Drury, et J. Lafond (1996). Cropping effects on phosphorus leaching in clay soils. *Better crops*, 80: 24-27.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, et S. Beauchemin (1995). P status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *J. Environ. Qual.*, 24: 1010-1017.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, et A. R. Pesant (1994). Phosphorus sorption and desorption indices in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25: 1483-1494.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, et A. Pesant (1993). Phosphorus in the Beaurivage river watershed. Dans: *Joint CSCE-ASCE National Conference on Environmental Engineering*, R. N. Yong, J. Hadjinicolaou, & A. M. O. Mohamed (Eds.), pp. 509-516. Montreal, Quebec, July 12-14. Published by The Geotechnical Research Centre of McGill University.
- Simard, R. R., M. R. Laverdière, D. A. Angers, et N. Bissonnette (1992). The influence of cropping and tillage practices on P movement in a clay soil profile. Dans: *4th International IMPHOS Conference. Phosphorus, life and environment.*, pp. 728-729. Gand, Belgique, 8-11 septembre 1992. Published by World Phosphate Institute.
- Simard, R. R., T. S. Tran, et J. Zizka (1991a). Strontium chloride-citric acid extraction evaluated as a soil-testing procedure for phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 414-421.
- Simard, R. R., T. S. Tran, et J. Zizka (1991b). Evaluation of the electro-ultrafiltration technique as a measure of the K supplying power of Quebec soils. *Plant Soil*, 132: 91-101.
- Sissingh, H. A. (1971). Analytical procedure of the Pw-method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant Soil*, 34: 483-486.
- Smith, R. V., S. D. Lennox, C. Jordan, R. H. Foy, et E. McHale (1995). Increase in soluble phosphorus transported in drainflow from a grassland catchment in response to soil phosphorus accumulation. *Soil Use and Management*, 11: 204-209.
- Statistiques Canada (1987). *Recensement Canada 1986. Québec-Agriculture*. Ministère des Approvisionnements et Services Canada. Ottawa.
- Tabi, M., L. Tardif, D. Carrier, G. Laflamme, et M. Rompré (1990). *Inventaire des problèmes de dégradation des sols agricoles du Québec. Rapport synthèse*. Ste-Foy (Qc): Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, Gouvernement du Québec. 71 p.
- Tiessen, H., et J. O. Moir (1993). Total and organic carbon. Dans: *Soil sampling and methods of analysis*, M. R. Carter (Ed.), pp. 187-199. Boca Raton: Lewis publishers.
- Tran, T. S., et A. N'dayegamiye (1995). Long-term effects of fertilizers and manure application on the forms and availability of soil phosphorus. *Can. J. Soil Sci.*, 75: 281-285.
- Tran, T. S., et R. R. Simard (1993). Mehlich III-extractable elements. Dans: *Soil sampling and methods of analysis*, M. R. Carter (Ed.), pp. 43-49. Boca Raton: Lewis publishers.
- Tran, T. S., R. R. Simard, et J. C. Fardeau (1992). A comparison of four resin extractions and 32-P isotopic exchange for the assessment of plant-available P. *Can. J. Soil Sci.*, 72: 281-294.
- Tran, T. S., et M. Giroux (1987). Disponibilité du phosphore dans les sols neutres et calcaires du Québec en relation avec leurs caractéristiques chimiques et physiques. *Can. J. Soil Sci.*, 67: 1-16.
- Tran, T. S., et M. Giroux (1985). Comparaison de différentes méthodes d'extraction du P assimilable en relation avec les propriétés chimiques et physiques des sols du Québec. *Can. J. Soil Sci.*, 65: 35-46.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., M. M. Nederlof, W. H. Van Riemsdijk, et F. A. M. de Haan (1988). Spatial variability of phosphate adsorption parameters. *J. Environ. Qual.*, 17: 682-688.

- Van der Zee, S. E. A. T. M., et W. H. Van Riemsdijk (1986). Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma*, 38: 293-309.
- Wagar, B. I., J. W. B. Stewart, et J. O. Moir (1986). Changes with time in the form and availability of residual fertilizer phosphorus on Chernozemic soils. *Can. J. Soil Sci.*, 66: 105-119.
- Watanabe, F. S., et S. R. Olsen (1965). Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29: 677-678.
- Webster, R., et M. A. Oliver (1990). *Statistical methods in soil and land resource survey*. New York: Oxford University Press. 316 p.
- Weill, A. N., G. R. Mehuys, et E. McKyes (1990). Effect of tillage reduction and fertilizer type on soil properties during corn (*Zea mays* L.) production. *Soil & Tillage Research*, 17: 63-76.
- Yong, R. N., et B. P. Warkentin (1975). *Soil properties and behaviour. Developments in geotechnical engineering 5*. New York: Elsevier Scientific publishing company. 449 p.
- Yuan, G., et L. M. Lavkulich (1995). Environmental phosphorus indices in manure amended soils in the Fraser basin of British Columbia, Canada. *J. Environ. Sci. Health*, B30: 841-857.

ARTICLE 1

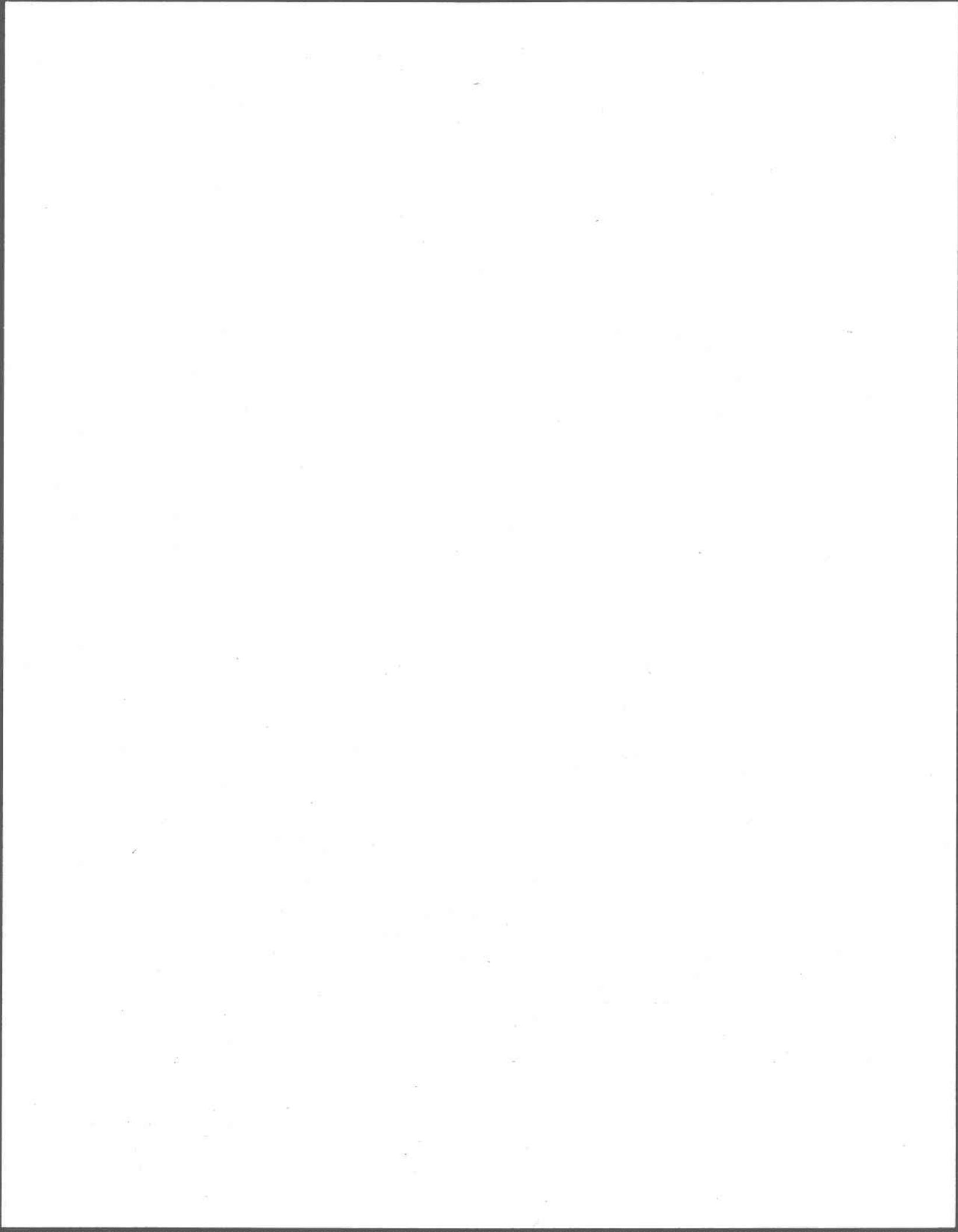


Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis.

1996

**P SORPTION/DESORPTION KINETICS OF
SOIL UNDER CONTRASTING LAND USES**

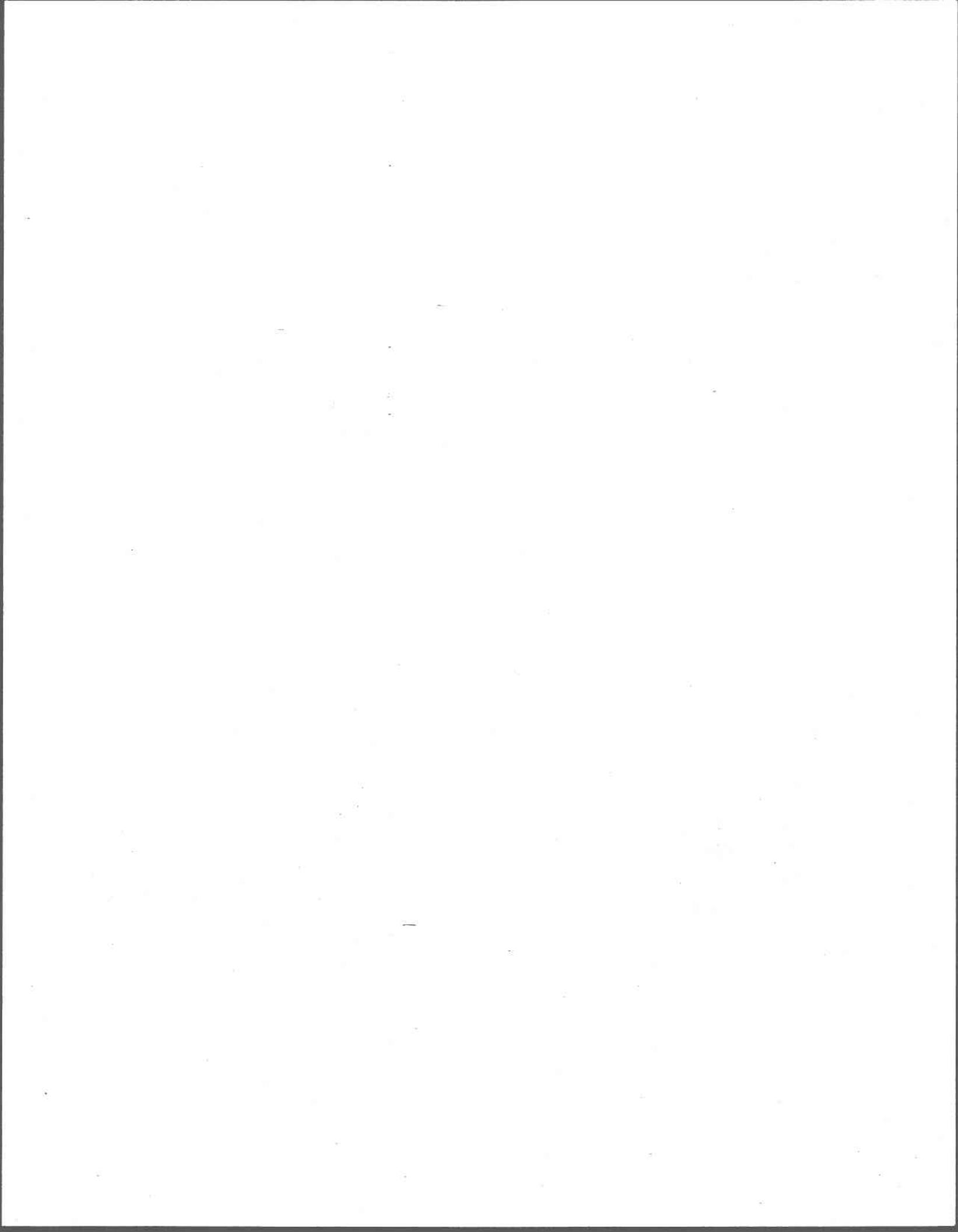
J. Environ. Qual., 25: 1317-1325



ABSTRACT

In watersheds with a high density of animal production, the land application of large amounts of manure has led to P accumulation in soils, thereby increasing the risk of P leaching. The objective of this study was to characterize P sorption/desorption kinetics of a soil under contrasting land uses. The A, B and C horizons of a Typic Humaquept were sampled from a forest (F) and in hay fields of farms with no surplus (D) or a known surplus of manure (SN). Leaching experiments, using a 0.01M KCl solution containing 5 mg P L⁻¹ for the sorption phase and a P-free electrolyte solution for the desorption phase, were conducted in glass columns. From the incremental model used, it was estimated that the available P sorption capacities were 50% lower in the agricultural A horizons than in the forest soil. In the B horizon, the P sorption capacities were comparable for all soils. In the C horizon, the available P sorption capacity was 75% lower in the SN than in the two other soils. After P saturation of the samples, the potential amounts of desorbable P in the A and B horizons of agricultural soils were two-fold greater than those of forested soil. A significant relationship ($p < 0.05$) was established between soil Al_{ox} content and the number of pore volumes necessary to decrease the P concentration of the effluent to 1 mg P L⁻¹. The results of this study suggest that soils associated with high animal density were more at risk to leach P into drainage waters than low animal density or forest soils.

Abbreviations: Al_{ox}, ammonium-oxalate extractable Al; BP_o, P buffering power; D, dairy farm with no surplus of manure; EPC_o, equilibrium P concentration in solution at the zero sorption/desorption point; F, forest; Fe_{ox}, ammonium-oxalate extractable Fe; M3P, Mehlich-III extractable P; P_{ox}, ammonium-oxalate extractable P; Psi, P sorption index; P_w, water soluble P; P_t, total P; SN, farm with a known surplus of manure .



INTRODUCTION

For many years, soil erosion was recognized as the major P source to surface waters whereas P leaching was considered only in areas with organic or permeable, coarse-textured soils (Sharpley et al., 1993). In watersheds characterized by high density animal production, recent studies have shown that repeated applications of manure have led to P accumulation in soils (Sharpley et al., 1994; Simard et al., 1995). This accumulation may partially saturate soil P sorption capacity, thereby resulting in an increase of P leaching into subsoil layers (Breeuwsma and Reijerink, 1992). Once a given degree of soil P saturation is reached, many decades may elapse before the P concentration of leachates falls below water quality standards.

The potential for P leaching from soils has been investigated with various techniques. Sorption/desorption parameters obtained from conventional Quantity/Intensity (Q/I) relationships can reveal information on the risk of P leaching from a soil. For instance, Sharpley et al. (1994) reported that soils with high P concentration in solution at the zero sorption/desorption point (EPC_0 values) had greater tendency to desorb P. Hartikainen (1991) showed that fertilization raised the EPC_0 values. Similarly, Raven and Hossner (1993), using a desorption Q/I plot, determined the solution P concentration when no P was desorbed and established a positive relationship between this concentration and the P enrichment of soils.

Such sorption/desorption studies as well as studies on P transport models (Mansell et al., 1992; Van der Zee and Van Riemsdijk, 1986; Van der Zee and Gjaltema, 1992; Van der Zee et al., 1992) and on kinetics of P desorption are essential to understand the P behavior in soils. Nevertheless, there is a need to develop a P saturation index that would be easily obtained by routine laboratory tests in order to ensure proper management of soils at risk for P leaching. Van der Zee et al. (1988) proposed the $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ ratio to establish the degree of phosphate saturation, in which P_{ox} , Fe_{ox} and Al_{ox} (mmol kg^{-1}) were the soil contents of ammonium-oxalate extractable P, Fe and Al respectively. This ratio expresses the fraction of sorbent surface covered with phosphate. Kuo et al. (1988) reported that this fraction was the predominant soil parameter actively controlling the amount of P desorbed by three different extractants. Alternatively, the risk for P leaching could be assessed by the P retention capacity of soils. Mozaffari and Sims (1994) showed that the P sorption index (Psi) proposed by Bache and Williams (1971) was a reliable index to rank soils in terms of P sorption capacity. Simard et al. (1994) predicted the Psi from soil characteristics such as organic matter, Mehlich-III extractable P (M3P), Fe_{ox} and Al_{ox} . Measuring P desorbability

could be another approach to establish potential leaching from a soil as the reversibly sorbed P may become mobile (Van der Zee et al., 1988). Water (P_w) and Mehlich-III extractable P were reported by Simard et al. (1994, 1995) to be good indices of the content of labile P forms in agricultural soils.

In our previous study (Simard et al., 1995), it was found that P_w and M3P contents of the A and B horizons were significantly larger in agricultural than in forest soils. However, no information was available on the desorbability of further P inputs. In addition, few investigations in the literature have studied the impact of agricultural practices on the kinetics of P desorption in C horizons. Such information is needed to assess the relationships between sorption/desorption parameters and routinely available soil properties in order to introduce water quality models into geographical information systems. Spatial representations of predictions of P desorbability derived from P soil tests and routine soil survey properties could then be produced. Thus, soils most susceptible to P leaching could be identified inside a watershed.

The objectives of this study were (i) to evaluate the effects of three land uses on some P sorption/desorption parameters, (ii) to characterize these parameters for the A, B and C horizons and (iii) to establish relationships between sorption/desorption parameters and routinely available soil properties in order to identify which laboratory tests could be the most promising in developing a P saturation index.

MATERIALS AND METHODS

Soil Materials

The A, B and C horizons of a Mawcook soil (mixed, loamy-skeletal, frigid, Typic Humaquept) were sampled in the Beaurivage River Watershed, Province of Quebec, Canada, in the fall of 1992. The samples were taken from sites under forest (F) and on hay fields of dairy farms having no surplus (D) or a known surplus of manure nitrogen (SN). The forest ecosystem was assumed to represent the natural cycling of organic matter and P while the agroecosystems were chosen as ecosystems with moderate (D) or excessive addition of P (SN) in regard to plant needs. Details about watershed characteristics and sampling sites were given by Simard et al. (1995). Soil samples were air dried and subsequently ground to 2 mm prior to chemical analysis.

Soil Characteristics

Soil pH was measured in 0.01M KCl with a soil to solution ratio of 1:1. Total organic carbon contents were determined by wet oxidation (Nelson and Sommers, 1982). Particle-size separation was achieved by repeated ultrasonic dispersion of the samples after organic matter oxidation by H₂O₂. Sand fractions were separated by wet sieving and silt and clay fractions (< 2 µm) by centrifugation (Gee and Bauder, 1986). The amounts of ammonium-oxalate extractable Al and Fe were determined as described by Evans and Wilson (1985). The concentrations of P in the ammonium-oxalate extracts (P_{ox}) were also measured by the molybdate-blue method (Watanabe and Olsen, 1965). Water soluble P (P_w) was obtained according to a modification of the Sissingh (1971) procedure. Briefly, 2 mL of distilled water were added to 1.2 g of soil in 50-mL centrifuge tubes for an initial contact time of 20 hours. Twenty-five mL of distilled water were then added and the mixture shaken for 16 hours. After centrifugation at 27 000 g and filtration (Whatman no. 42), the P_w was determined by the molybdate-blue method (Watanabe and Olsen, 1965). Mehlich-III extractable P (M3P) was also measured (Mehlich, 1984). Soil P was fractionated according to a modification of the procedure of Hedley et al. (1982). The fractionation has been fully described by Simard et al. (1995). Labile organic P (labile-P_o) was calculated as the sum of NaHCO₃-P_o + NaOH-P_o. Labile inorganic P (labile-P_i) was obtained by the sum of resin-P and NaHCO₃-P_i. The P sorption index (Psi; Bache and Williams, 1971) was measured by shaking 1.5 g P kg⁻¹ soil (added as KH₂PO₄) for 40 hr at a soil to solution ratio of 1:40 (kg:kg). The initial P concentration of the solution was 37.5 mg P L⁻¹. The index was then calculated as the quotient of X (logC)⁻¹, where X is the amount of sorbed P (mg kg⁻¹) and C represents the solution P concentration (mg L⁻¹).

Sorption/Desorption Experiment

The sorption/desorption experiment was conducted in glass columns with a 32-mm internal diameter and a 46-mm length. The methodology was adapted from Mansell et al. (1992). Twenty-four grams of 2-mm sieved, air dried soil were hand-packed in each column and the final volume was noted. A peristaltic pump was used to adjust the inflow to the percolation rate. A steady flow of 0.8mL/min ± 0.3 depending on the studied horizon was usually obtained after about 6 min of percolation. One column was used for each land use and horizon. The sorption phase was carried out with a solution of 0.01M KCl containing 5 mg P L⁻¹ added as KH₂PO₄ (C₀). The effluent was automatically collected using Spectra/Chrom fraction collector (Spectrum® Medical Industries, Inc., Texas). Volumes and P concentrations (C) of the leachates were recorded. When the P concentration of the effluents stopped increasing for at least three fractions or reached a value close to C₀, the

feeding tube was connected to a P-free electrolyte solution (0.01M KCl). The desorption phase was interrupted when the leachate P concentration was close to 0 mg P L⁻¹ or constant for at least three fractions. P concentrations in the leachates were directly determined by the ascorbic acid-molybdenum blue method (Watanabe and Olsen, 1965). At the end of the experiment, the wet-soil columns were weighted to calculate the pore volume. All experiments were conducted at 296 ± 2 K.

Phosphorus Desorption Parameters

Breakthrough curves (BTCs) were prepared by plotting P dimensionless concentration (C/C₀) versus pore volume of the effluents for each column. The pH evolution of the leachates was also recorded.

The available P sorption capacity of the soil was estimated by fitting a first-order incremental model to the sorption data (Ellert and Bettany, 1988):

$$Q_{it} = Q_{ps} e^{(-k_s t)} (e^{(k_s i)} - 1) \quad (1)$$

where Q_{it} represented the incremental amount of sorbed P (mg kg⁻¹) during an interval i (s), Q_{ps} was the potential amount of sorbable P or the available P sorption capacity (mg kg⁻¹), k_s represented a sorption rate constant (s⁻¹) and t was the time elapsed since the beginning of the sorption experiment (s).

Desorption data were also described by the incremental model. For desorption, Q_{it} in equation 1 became Q*_{it}, the incremental amount of desorbed P, Q_{ps} became the potential amount of desorbable P (Q_{pd}) and k_s was replaced by k_d, the desorption proportionality coefficient.

The P concentration in solution when no P was desorbed (C_{Q*=0}) was calculated from the desorption Q/I plot by using the equation developed by Raven and Hossner (1993). Therefore, the following equation was adjusted to the desorption data:

$$Q^* = b_0 C^{-0.1} + b_1 \ln (C+1) + b_2 \quad (2)$$

where Q* was the cumulative amount of desorbed P (mg kg⁻¹), C was the P concentration in solution (mg L⁻¹) and b₀, b₁ and b₂ were fitting parameters. From this equation, C_{Q*=0} (C value at Q*=0) was calculated by the numeric iterative method of Newton-Raphson (Kreyszig, 1972). The curve slopes at C_{Q*=0} (BP₀: dQ*/dC when C=C_{Q*=0}) were also determined.

Statistical Analysis

Parameters Q_{pd} , Q_{ps} , k_d or k_s were estimated by nonlinear regression procedures using the DUD option (SAS Institute, 1988). Root mean square errors (RMSE) and coefficients of determination (R^2 ; Ellert and Bettany, 1992) were calculated from the analysis of variance routine provided on the SAS listing:

$$R^2 = 1 - (\text{residual SS}/\text{corrected total SS}),$$

$$\text{RMSE} = (\text{residual MS})^{1/2} = [(\Sigma(Y_{\text{obs}} - Y_{\text{pred}})^2) / (n-2)]^{1/2}$$

where SS was the sum of square, MS was the mean square, n was the number of measurement points, and Y_{obs} and Y_{pred} represented the measured or predicted amounts of P respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Soil Characteristics

Selected soil characteristics are reported in Table 1. Long term fertilization with manure has increased extractable P in soils of this watershed (Simard et al., 1995). M3P and P_w contents in the first two horizons were significantly larger in agricultural than in forest soils but this difference was visible only for P_w in the C horizon (Table 1). Accordingly, the P sorption index (Psi) tended to be smaller in agricultural than in forest soils for the A and B horizons. In the C horizon, this trend was only observable for the highest animal density (SN). The Psi values showed large variability which prescribed the observed differences from being significant at $\alpha = 0.05$. This large variability is probably responsible for the small difference between the Psi values of F and SN samples in the A horizon. Other studies have reported decreases in P sorption capacity of surface (Mozaffari and Sims, 1994) or of subsurface horizons (Reddy et al., 1980) after repeated additions of manure.

The P saturation index as expressed by the $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ ratio¹ was significantly larger ($p < 0.05$) in agricultural than in forest soils for the surface horizon; a comparable trend was noted in the B horizon although the observed differences were not statistically different (Table 1). In the C horizon, the $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ value tended to be greater in SN than in D or F soils. In the saturation index proposed by Van der Zee et al. (1988), P_{ox} represents the total amount (organic + inorganic) of ammonium-oxalate extractable P in the extract. The values in Table 1 were calculated with the molybdate reactive P in solution only and, consequently may underestimate the saturation level of the soils compared to levels

¹ Dans cet article, l'indice de saturation $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ correspond en fait à l'indice $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ utilisé dans l'article 3 puisqu'il a été calculé seulement avec le P extractible à l'oxalate d'ammonium et réactif au molybdate.

reported by Breeuwsma and Reijerink (1992). These latter authors suggested that a $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ value of 25% would be a critical saturation degree. However, the water quality standard limit in Quebec is 0.03 mg L^{-1} (Ministère de l'Environnement du Québec, 1993), five times smaller than that used by Breeuwsma and Reijerink (1992). If this figure is taken into account, the saturation degree critical to respect water quality standards drops to 9% and the agricultural A horizons fall close to this saturation limit. In spite of this, no conclusion can be made on the risk of P leaching because numerous uncertainties about the saturation index remain to be clarified. For instance, the critical saturation degree proposed by Breeuwsma and Reijerink (1992) was derived from parameters obtained from Q/I relationships. These parameters need to be adjusted for Quebec soils. In addition, the critical saturation level will be affected by the physical and chemical properties of the studied horizon.

Breakthrough Curves (BTCs)

Data of pH leachates as a function of time are not reported as the three systems followed a comparable pattern. The pH values of the leachates increased at the beginning of the experiment and then stayed relatively constant with time. This increase in leachate pH is related to the release of OH^- in solution associated with the fast adsorption of phosphate ions occurring in the early stages of the sorption process (Shang et al., 1992). Mean pH values of the leachates were in general 0.5 unit higher than soil pH (Table 1).

Shapes of BTCs were comparable to those obtained by Mansell et al. (1992) and showed characteristics of kinetically-controlled nonlinear sorption reactions such as tailing and clockwise rotation (Figures 1 and 2). In the surface horizon, the sorption fronts appeared earlier in agricultural than in forest soils (Figure 1). This observation, coupled with the smaller Psi values in agricultural than in forest soils (Table 1), indicate that a smaller number of sites were available to sorb P. This trend was not observable in the B horizon even though Psi values tended to be lower in agricultural than in forest soils. Based on their sorption fronts, agricultural B horizons did not show greater signs of saturation than the forest soil (Figure 1). In the C horizon, the earliest sorption front was associated with the highest animal density (Figure 1) which had a poor sorption capacity (Table 1). The SN sample of the C horizon had the lowest Al_{ox} and organic C contents and, therefore, the adsorption characteristics could differ from those of D or F soils. The C horizons of agricultural soils also presented a significant increase in total P compared to the forest one (Figure 3). Labile P_o concentrations ($NaHCO_3-P_o + NaOH-P_o$) were lower in SN than in D or F whereas an inverse trend was noted for labile P_i ($resin-P_i + NaHCO_3-P_i$). This is in good agreement

with the low organic matter content of the SN sample. The measured increment in total P for the agricultural C horizons, along with the particular adsorption characteristics of the SN sample, suggest that P migration to this horizon may have contributed to further decrease its sorption capacity. Heckrath et al. (1995) have also observed that a P-deficient subsoil failed to retain P when plow layers presented P contents exceeding a critical point of 60 mg Olsen-P kg⁻¹. Clearly, B horizons having a high P sorption capacity do not necessarily act as barriers to prevent P from leaching into drainage waters. Other physical mechanisms such as preferential flow or chemical one such as the occurrence of P in soil solution as non-ionized organic forms can affect the mobility of the element (Heckrath et al., 1995). In the present study, preferential flow through biopores is likely to have occurred in these coarse-textured soils of hay fields amended with manure (Simard et al. 1995). Downward movement of organic P forms is also possible as the A horizon of SN soil presented large labile P_o contents (Figure 3).

The desorption part of the BTCs gives information on the strength of sorption of previously added P, once the soil has been saturated. The elution front was faster for the F than for the agricultural soils in the A and B horizons whereas the SN land use was associated with a faster elution front than the F and D soils in the C horizon (Figure 2). There was a significant relationship ($r=0.73$; $p=0.02$) between the number of pore volumes necessary to reach an arbitrary low concentration of 1 mg P L⁻¹ in the effluent ($C/C_0 = 0.2$) and the Al_{ox} content of all samples (Figure 4). This suggests that the reversibility of the sorption process is related, among others, to the Al_{ox} content. Le Mare (1982) has shown that the exchangeability of P was positively correlated with the soil Al_{ox} content. This soil property was also found to be a good predictor of P sorption in Quebec soils (Simard et al., 1994). A fast P-concentration drop in the A horizon of the F was observed. The sorption curve of this sample ended at a value of approximately $C/C_0 = 0.7$ and the desorption curve started at $C/C_0 = 0.3$. This indicates a great affinity of the F surface horizon for P and a resulting very weak desorption of previously added P. Such pronounced hysteresis has been reported for the sorption/desorption of fluoride in a comparable Quebec soil (Simard and Lafrance, 1996). No statistically significant relationship could be established between the number of pore volume at $C/C_0=0.2$ and the content of Fe_{ox}, Al_{ox}+Fe_{ox} or the saturation index.

Estimates of Potential Amounts of Sorbable and Desorbable Phosphorus

The kinetics of P sorption and desorption were described accurately with a first-order incremental model (Table 2). Van der Zee and Van Riemsdijk (1986) used a first-order

cumulative model to describe P desorption. However, cumulative models have limitations such as the necessity to estimate missing data and the interdependence of observation errors (Ellert and Bettany, 1988). In this study, both models were fitted to the data. The incremental model more accurately represented P sorption and desorption kinetics than the cumulative form: the elements in the correlation matrix were in general < 0.9 in absolute magnitude (Robinson, 1985) and the homoscedasticity in the errors was usually respected, what was not achieved by the cumulative model. For this reason, the cumulative model was not retained.

The available P sorption capacities of the soils, as estimated by the Q_{ps} values, were inversely related to animal density for the A and C horizons but this effect was not visible in the B horizon. A large Q_{ps} value was found for the D sample of the B horizon. From the volume of percolated solution in the sorption phase, it was estimated that 686 mg P kg^{-1} were needed to saturate the B horizon of the D system. Therefore, this modelled Q_{ps} value is clearly overestimated; the model also presented a coefficient of determination lower than the others ($R^2=0.82$; Table 2). Once again, B horizon showed no reduction in its capacity to fix P with the increase in animal density but the potential amounts of desorbable P (Q_{pd}) were greater for the agricultural than forested soils (Table 2). Q_{pd} values represent the potential amount of desorbable P once the soil has been saturated. This amount is dependent on the reversibility of the new added P and on the lability of the native soil P (Raven and Hossner, 1993). Values of Q_{pd} in the A and B horizons of agricultural soils were twice those of forested soils. In agricultural horizons, more P was initially present in labile forms than in forest soils as shown by larger M3P and P_w contents (Table 1) and labile forms (Figure 3). In the C horizon, the maximum amount of desorbable P was comparable (D) or even smaller (SN) than the value obtained for the forest system. Although P_w contents of the C horizon were significantly larger in agricultural than in forested soils, M3P concentrations were comparable for the three land uses and labile P fraction tended to be smaller in D and SN than in F soils. These results show that the native labile P fractions of agricultural soils have a determinant influence on the soil capacity to desorb P, even when the soils are adjusted to a comparable P saturation level.

Theoretically, Q_{pd} is a potential reached at a time $t \rightarrow \infty$; this is a capacity term that does not allow to conclude on the risk of P leaching. On a practical basis, it can be assumed that most of this amount is reached when the curve flattens. The rapidity at which the curve flattens depends on soil properties and is expressed by the k_d coefficients (Table 2). The Figure 5 illustrates this point. For a same Q_{pd} value, the soil having a high k_d coefficient

releases its P faster than the soil associated with a lower k_d value. This factor must be considered when assessing the risk of P leaching from a soil. One way to achieve this is to consider the available P sorption capacity of the soil as it directly affects the energy of sorption and desorption.

The Q_{pd}/Q_{ps} ratio is the proportion of desorbable P per unit of sorbable P. It represents the P desorbability associated with new P inputs and indicates thus the risk of P leaching if further P was to be added. For the surface horizon, the percentage of Q_{pd}/Q_{ps} was four times larger in the agricultural than in forest soils (Table 2). In the B horizon, the ratio was larger in the SN soil only and a similar trend was observed in the C horizon. This higher P desorbability per unit of sorbable P in the C horizon was also expressed by an earlier elution front in the SN than in the F or D soils (Figure 2). On the basis of our nine samples, the ratio Q_{pd}/Q_{ps} was related to $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ ratio ($r=0.97$; $p<0.01$), M3P content ($r=0.94$; $p<0.01$) and P_w concentration ($r=0.93$; $p<0.01$). If the two highest points which differ crucially from the others are excluded, only the correlation between Q_{pd}/Q_{ps} and the saturation index persists ($r=0.73$; $p=0.06$). This indicates that, for a given soil, the saturation index would be a better indice than P_w or M3P concentrations to assess the risk of P leaching. Similarly, Kuo et al. (1988) reported a close correlation between the amount of P desorbed (extracted by NaOAc, NaHCO₃ or NH₄F-HCl) and the fraction of surface coverage with phosphate for 7 different surface soils. Hartikainen (1991) reported that a single measure of P_w was not as sensitive as an isotherm procedure to determine desorbable P. Two soils may have similar P_w concentrations but one may still have a greater capacity to desorb P after a change in solution P concentration. Thus, in addition to an intensity factor (P_w), a capacity factor such as $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ or Psi is necessary to fully assess the risk of P leaching from soils. An alternative way is to use Q/I relationships (Hartikainen, 1991; Raven and Hossner, 1993).

Description of Phosphorus Desorption Q/I Relationships

Equilibrium P concentrations obtained from sorption Q/I relationships have been proposed to reflect the soil potential to desorb P (Sharpley et al., 1994). In the present study, the P concentration in solution when no P is desorbed ($C_{Q^*=0}$) was alternatively derived from P desorption Q/I relationship as this information is more indicative of P mobility in soils than one derived from a sorption Q/I plot (Raven and Hossner, 1993). The P buffering power values (BP_0) were also calculated when two or more soils from a same horizon had similar $C_{Q^*=0}$ values; BP_0 values are useful to discriminate which soil is most at risk for P leaching

under these circumstances (Raven and Hossner, 1993). The equation 2 accurately described the desorption data ($R^2 > 0.95$; Table 3).

In the A horizon, the $C_{Q^*=0}$ values were three times larger in agricultural than in forest soils. This implies that more P was being held in solution at the no desorption point and thus P leaching might be favored. In the B horizon, values of $C_{Q^*=0}$ were comparable for the three land uses but the BP_0 values showed a greater capacity for agricultural than forest soils to desorb P per unit decrease of P concentration in solution. In the C horizon, $C_{Q^*=0}$ value was larger in the SN soil than in the two other soils. In P-enriched soils, the desorbability of the applied P as well as the desorbability of the native soil P affect the P release activity. Therefore, the A horizons of agricultural soils with their high labile P content (Figure 3) were expected to maintain higher P concentration in solution at the zero desorption point than the forest soil. The $C_{Q^*=0}$ values confirm these expectations. Raven and Hossner (1993) reported $C_{Q^*=0}$ values as high as 4.29 mg P L^{-1} for surface soil and 1.85 mg P L^{-1} for subsoil enriched with 100 mg P L^{-1} . In the present study, the $C_{Q^*=0}$ values were in general larger than these figures because the soils were first saturated with P before the desorption phase. Nevertheless, our results are in good agreement with those of Raven and Hossner (1993) who observed a direct relationship between $C_{Q^*=0}$ values and P soil enrichment. They also noted that increases in $C_{Q^*=0}$ with P enrichment tended to be larger in soils of lower P sorption capacities. This trend was seen in the C horizon compared to the A or B horizons. In contrast to Hartikainen (1991) who found a close correlation between EPC_0 values and P_w concentrations, $C_{Q^*=0}$ values were not significantly correlated to either P_w ($r=0.34$; $p=0.38$) or M3P ($r=0.18$; $p=0.65$) contents. Hartikainen (1991) did not use any background electrolyte which may explain the close relationship between EPC_0 and P_w . The results of the Q/I relationship indicate that SN soils are at greater risk to desorb retained P or further added P in drainage waters. However, in nature, longer periods of time would be allowed between inputs. Thus, the observations of the present study should be interpreted in terms of relative risks and need to be confirmed by *in situ* experimentation.

CONCLUSIONS

The potential for P leaching in agricultural compared to forest soils was investigated via two different approaches: the study of the P sorption/desorption kinetics and the determination of the P desorption Q/I relationship. Both approaches indicated that the soil associated with high animal density (SN) presents a greater risk for P migration down to the soil profile. Desorbable P leaching from the A and B horizons of this soil has greater probability to directly reach drainage waters as the C horizon, with its low P sorption capacity, will not act as a sink for P. This was illustrated by the sorption and elution fronts appearing earlier in the C horizon of the SN soil than in soils from lower animal density. The poor sorption capacity of SN-C horizon may be attributed to its low Al_{ox} content and to previous migration of manure-P which accumulated in inorganic forms. This accumulation occurred in spite of a large sorption capacity of the B horizon.

The results of the present study also stress the fact that the risk assessment of P leaching from a soil can not be done by a sole variable. The soil sorption capacity brings valuable information on soil P status but not on P mobility. This study clearly shows that although B horizons of agricultural soils had a large P sorption capacity, they had also a greater potential to desorb P than forest soils. Consequently, a measure of the soil P capacity or intensity of P accumulation (Psi , $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$) must be accompanied by a measure of desorbability (P_w , M3P) to fully assess the risk of contamination of drainage waters by P leaching. These routinely available soil properties were shown to be good indicators of the sorption/desorption parameters (Q_{pd} , Q_{ps}) which are time-consuming to get. Physical characteristics such as the potential for water movement through a soil must also be considered. These soil characteristics should be taken into account in future regulations on P inputs on soils of watershed characterized by high density of animal units.

A close relationship was established between soil Al_{ox} content and the number of pore volumes necessary to decrease the P concentration of the effluent to 1 mg P L^{-1} . Thus, the desorbability of soil P could be predicted by readily available soil data from soil surveys. Parameters such as P_w and Al_{ox} obtained by soil testing and soil survey could be integrated in GIS systems to identify areas most at risk of significant P leaching in watersheds of intensive agricultural use. Alternatively, soil extractions such as Mehlich III could provide information on the soil potentially reactive Al content. This would help for the long term planning of remedial actions.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this project was provided by an Eco-Research scholarship and by the PARDE-PAAGF program of the Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. We are also grateful to M. Deschênes and S. Côté for the laboratory work. Thanks are extended to Dr. F.A. Marsan for reviews of early versions of this manuscript.

REFERENCES

- Bache, B. W., and E. G. Williams. 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22: 289-301.
- Breeuwsma, A., and J. G. A. Reijerink. 1992. Phosphate-saturated soils: a "new" environmental issue. pp.79-85 *In* G. R. B. ter Meulen, W. M. Stigliani, W. Salomons, E. M. Bridges, & A. C. Imeson (Eds.). *Chemical time bombs. Proc. of the European conference held in Veldhoven, published by the Foundation for Ecodevelopment, Hoofddorp, The Netherlands. 2-5 september 1992.*
- 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.
- Ellert, B. H., and J. R. Bettany. 1992. Temperature dependence of net nitrogen and sulfur mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1133-1141.
- Evans, L. G., and W. G. Wilson. 1985. Extractable Fe, Al, Si and C in B horizons of Podzolic and Brunisolic soils from Ontario. *Can. J. Soil Sci.* 65: 489-496.
- Gee, G. W., and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. pp. 383-411. *In* A. Klute (Ed.). *Methods of soil analysis. Part 1. 2nd edition. Agronomy 9. Am. Soc. Agron., Madison. Wis.*
- Hartikainen, H. 1991. Potential mobility of accumulated phosphorus in soil as estimated by indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Sci.* 152: 204-209.
- Heckrath, G., P.C. Brookes, P.R. Poulton, and K.W.T. Goulding. 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *J. Environ. Qual.* 24: 904-910.
- Hedley, M.J., J.W.B. Stewart, and B.S. Chauhan. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:970-976.
- Kreyszig, E. 1972. Advanced engineering mathematics. Third edition. John Wiley and Sons, Inc. New York. 866 p.
- Kuo, S., E. J. Jellum, and W. L. Pan. 1988. Influence of phosphate sorption parameters of soils on the desorption of phosphate by various extractants. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 974-979.

- Le Mare, P.H. 1982. Sorption of isotopically exchangeable and non-exchangeable phosphate by some soils of Colombia and Brazil, and comparisons with soils of southern Nigeria. *J. Soil Sci.* 33: 691-707.
- Mansell, R. S., S. A. Bloom, B. Burgoa, P. Nkedi-Kizza, and J. S. Chen. 1992. Experimental and simulated P transport in soil using a multireaction model. *Soil Sci.* 153: 185-194.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 test extractant: A modification of Mehlich no. 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15: 1409-1416.
- Ministère de l'Environnement du Québec. 1993. Critères de qualité de l'eau. Service d'évaluation des rejets toxiques et Direction de la qualité des cours d'eau. Ministère de l'Environnement du Québec, 425p.
- Mozaffari, M., and J. T. Sims. 1994. Phosphorus availability and sorption in an Atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Sci.* 157: 97-107.
- Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. pp. 539-577. In A. L. Page (Ed.). *Methods of soil analysis. Part 2, 2nd edition. Agronomy 9. Soil Sci. Soc. Am. Madison. Wis.*
- Raven, K. P., and L. R. Hossner. 1993. Phosphorus desorption quantity-intensity relationships in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1501-1508.
- Reddy, K. R., M. R. Overcash, R. Khaleel, and P. W. Westerman. 1980. Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes. *J. Environ. Qual.* 9: 86-92.
- Robinson, J. A. 1985. Determining microbial kinetic parameters using nonlinear regression analysis. Advantages and limitations in microbial ecology. *Adv. Microb. Ecol.* 8: 61-114.
- SAS Institute. 1988. SAS/STAT User's guide. Release 6.03 edition. Cary. NC. USA.
- Shang, C., J. W. B. Stewart, and P. M. Huang. 1992. pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminum and iron precipitates. *Geoderma* 53: 1-14.
- Sharpley, A. N., S. C. Chapra, R. Wedepohl, J. T. Sims, T. C. Daniel, and K. R. Reddy. 1994. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. *J. Environ. Qual.* 23: 437-451.
- Sharpley, A.N., T.C. Daniel and D.R. Edwards. 1993. Phosphorus movement in the landscape. *J. Prod. Agric.* 6:492-500.
- Simard, R.R., and P. Lafrance. 1996. Fluoride sorption and desorption indices in Quebec soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27: 853-866.

- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, and S. Beauchemin. 1995. P status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *J. Environ. Qual.* 24: 1010-1017.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, and A. R. Pesant. 1994. Phosphorus sorption and desorption indices in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25: 1483-1494.
- Sissingh, H. A. 1971. Analytical procedure of the Pw-method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant Soil* 34: 483-486.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., and A. Gjaltema. 1992. Simulation of phosphate transport in soil colums. I. Model development. *Geoderma* 52: 87-109.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., A. Gjaltema, W. H. Van Riemsdijk, and F. A. M. de Haan. 1992. Simulation of phosphate transport in soil columns. II. Simulations results. *Geoderma* 52: 111-132.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., M. M. Nederlof, W. H. Van Riemsdijk, and F. A. M. de Haan. 1988. Spatial variability of phosphate adsorption parameters. *J. Environ. Qual.* 17: 682-688.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., and W. H. Van Riemsdijk. 1986. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. *Geoderma* 38: 293-309.
- Watanabe, F. S., and S. R. Olsen. 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29: 677-678.

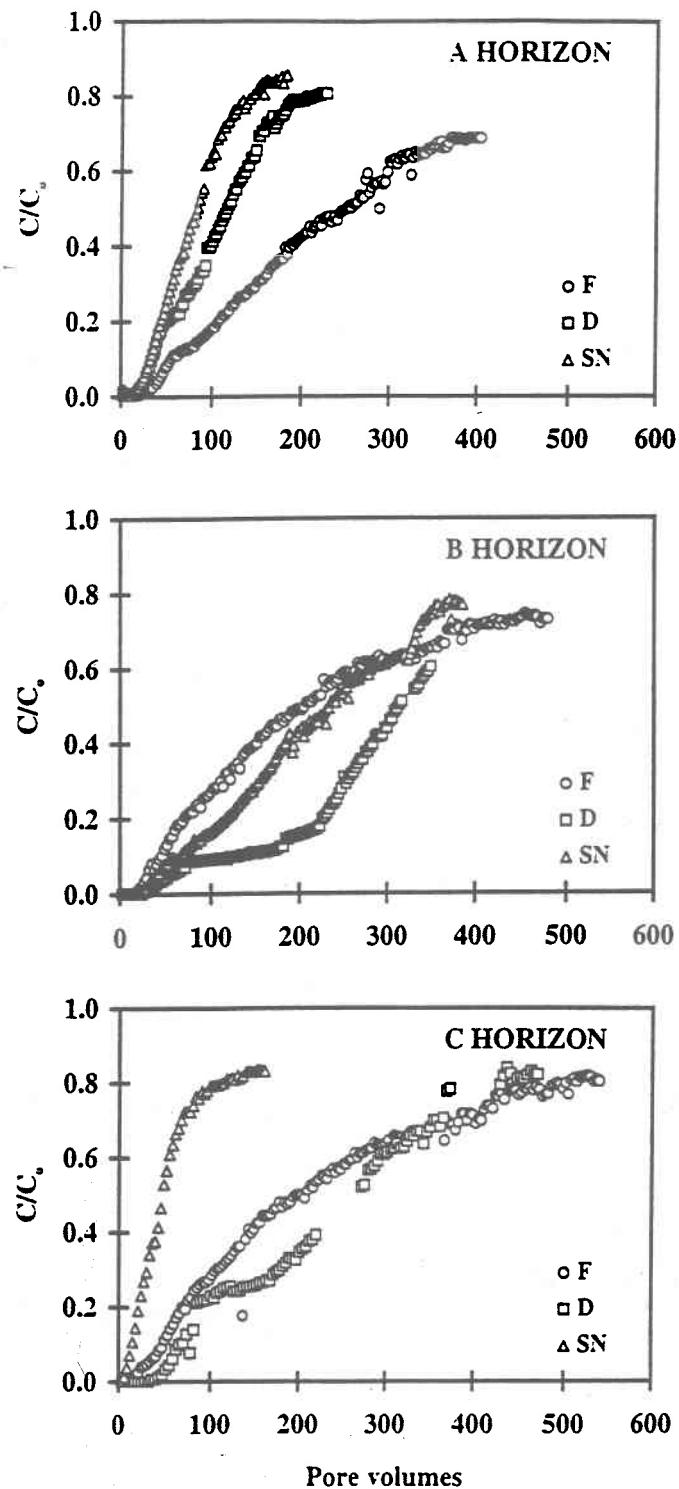


Figure 1: Sorption phase of the breakthrough curves obtained by percolation of a P solution (5 mg P L^{-1} , 0.01M KCl) through A, B and C horizons of a Mawcock soil under three different land uses (F=forest, D=dairy and SN=surplus manure farm).

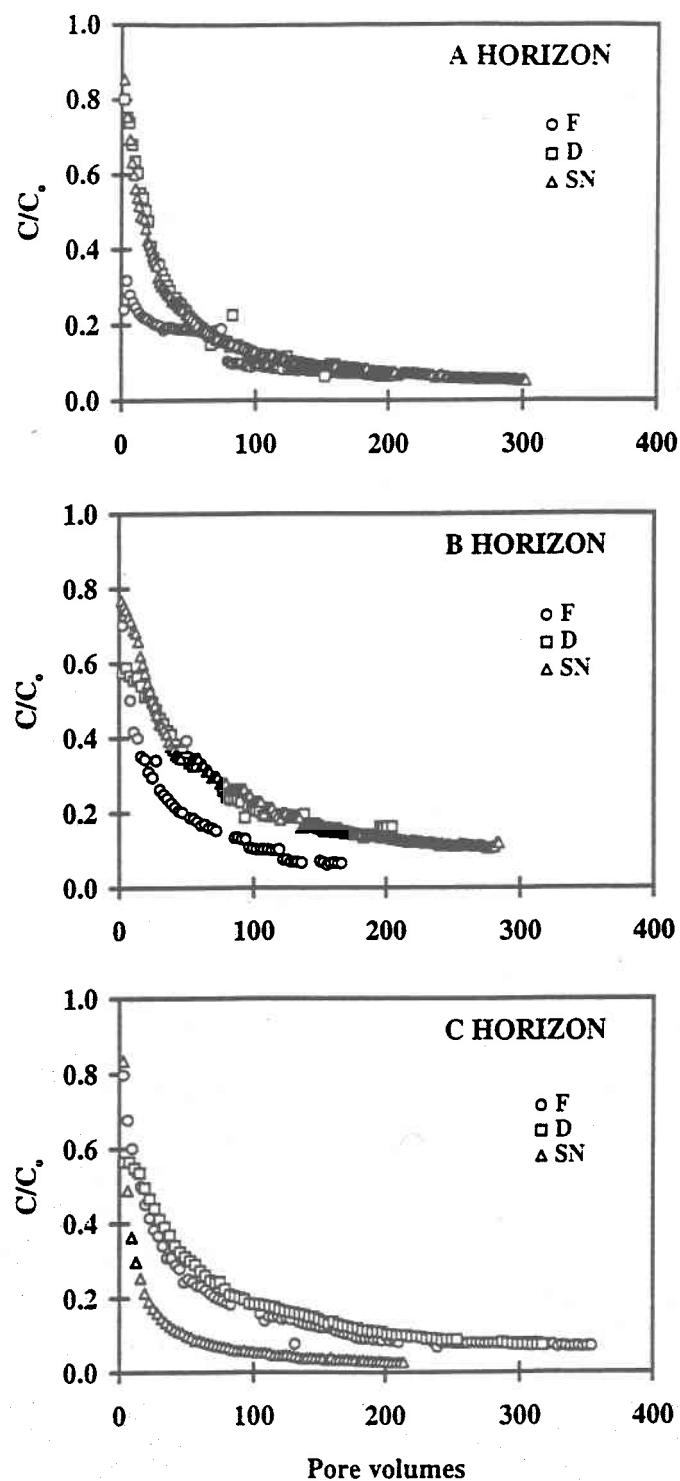


Figure 2: Desorption phase of the breakthrough curves obtained by percolation of a P-free solution (0.01M KCl) through A, B and C horizons of a Mawcock soil under three different land uses (F=forest, D=dairy and SN=surplus manure farm).

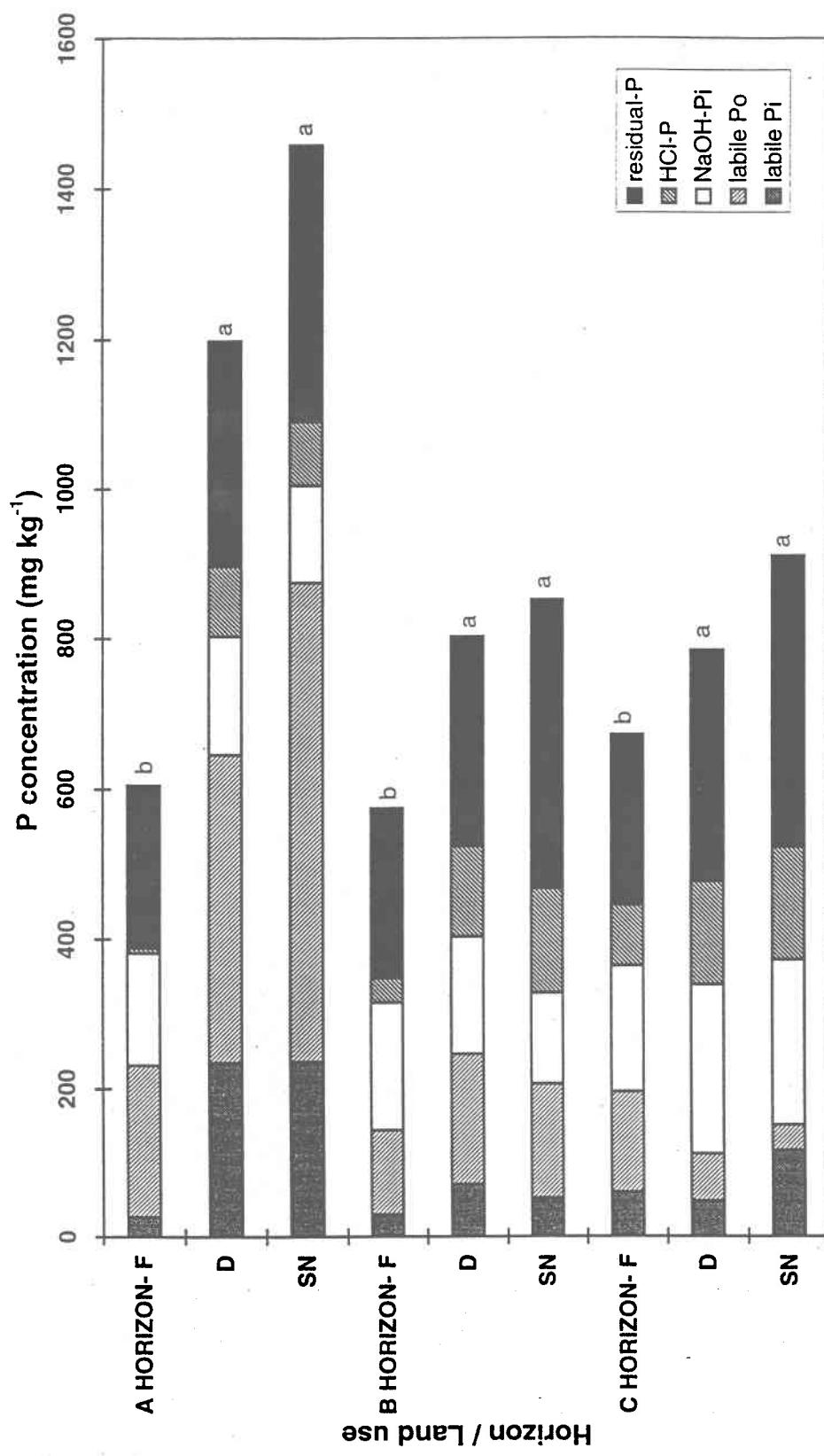


Figure 3: Effects of land uses on P fractions and total P content of the three horizons of a Mawcock soil taken from forest (F), dairy (D) and surplus manure (SN) farms. (Within a same horizon, total P values followed by the same letter are not statistically different at $\alpha = 0.05$ according to Duncan's test).

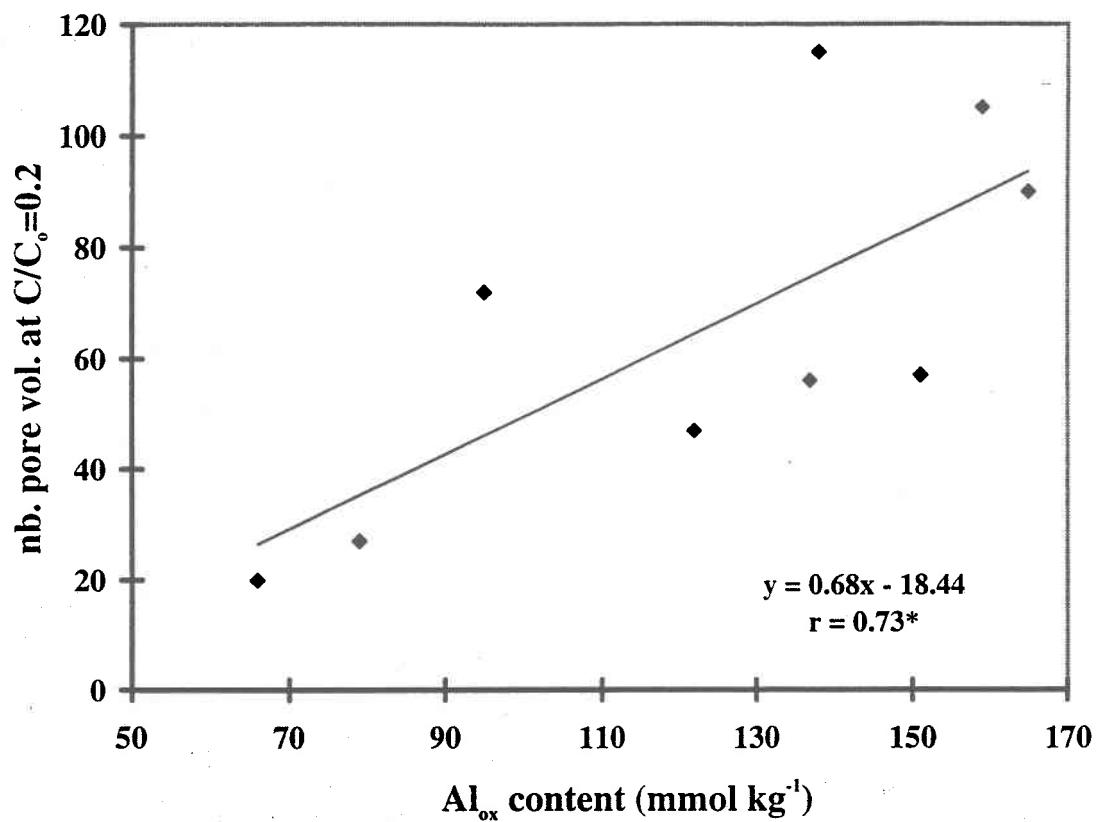


Figure 4: Relationship between the number of pore volumes necessary to reach $\text{C}/\text{C}_0 = 0.2$ and the soil Al_{ox} content (* significant at $\alpha = 0.05$).

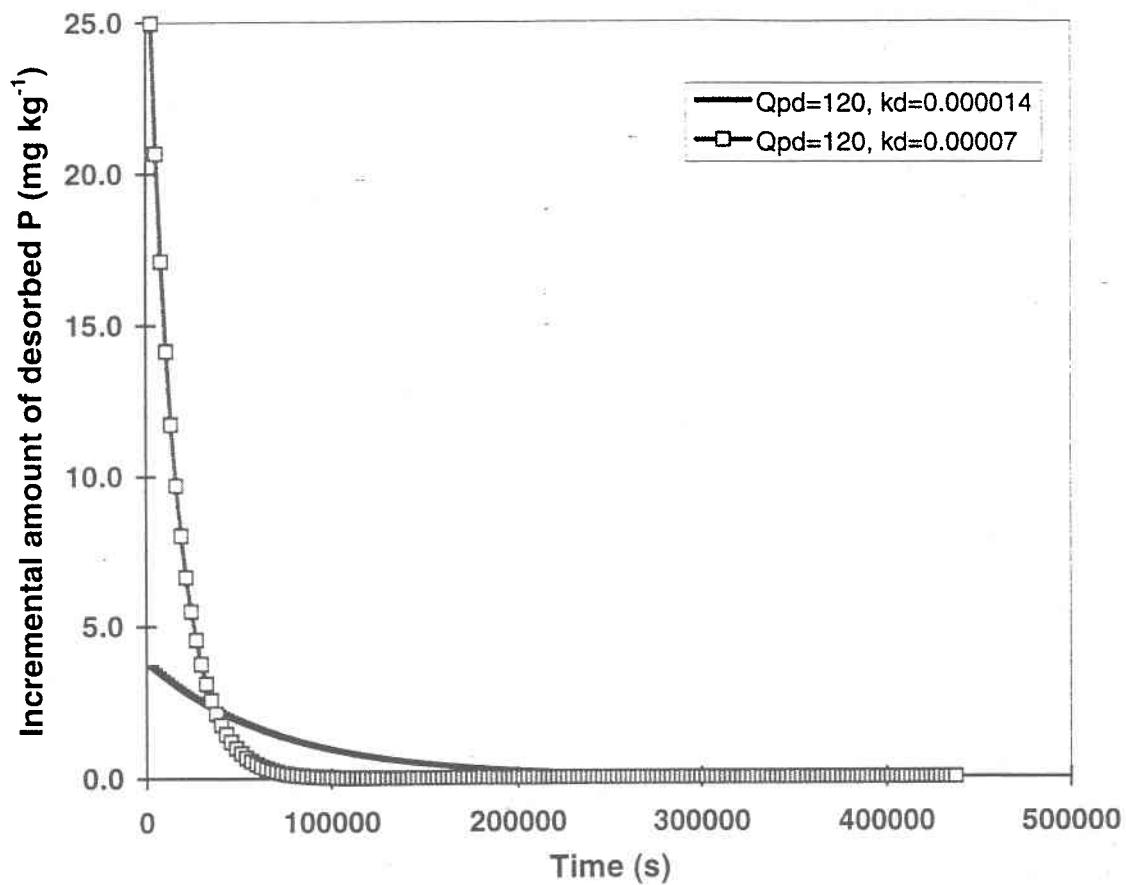


Figure 5: Hypothetical incremental curves of desorbed P as a function of time showing the effect of K_d coefficients on the rate of P release.

Table 1: Selected chemical and physical characteristics[†] of the studied soils.

Land use	pH _{KCl}	organic C	sand	clay	M3P	P _w	A _{lox}	Fe _{ox}	Psi [‡]	P _{ox} /(Fe _{ox} +A _{lox})	%
A HORIZON											
Forest	4.7 c §	30 b	766 a	72 a	4 b	0.9 b	79 a	92 a	665 a	2.5 b	
Dairy	6.1 a	27 b	699 a	62 a	118 a	14.9 a	151 a	107 a	319 a	8.1 a	
Surplus	5.3 b	50 a	616 b	80 a	98 a	17.0 a	137 a	119 a	606 a	8.9 a	
B HORIZON											
Forest	4.8 b	16 a	818 a	58 a	7 b	1.4 b	122 a	93 a	657 a	2.7 a	
Dairy	5.7 a	14 a	712 b	46 a	27 a	6.7 a	159 a	104 a	404 a	3.9 a	
Surplus	5.4 a	10 a	624 c	68 a	19 a	4.5 a	138 a	115 a	519 a	3.4 a	
C HORIZON											
Forest	4.5 b	11 a	837 a	72 a	18 a	1.5 b	95 ab	71 b	406 a	4.4 a	
Dairy	5.4 a	7 a	690 b	36 a	20 a	4.5 a	165 a	108 a	395 a	4.1 a	
Surplus	5.5 a	2 b	558 c	98 a	18 a	6.5 a	66 b	115 a	242 a	5.0 a	

[†] Mean of 5 subsamples. M3P, Mehlich-III extractable P; P_w, water soluble P; P_{ox}, Fe_{ox}, A_{lox}, ammonium-oxalate extractable P, Fe, Al.[‡] Mean of 2 subsamples; Psi, P sorption index.[§] Within a same column and horizon, means followed by the same letter are not statistically different at $\alpha = 0.05$ according to Duncan's test. Statistical analyses were performed on the logarithm transformed values for organic C, P_w and M3P.

Table 2: Goodness-of-fit statistics and parameter estimates of the incremental model describing P sorption and desorption data for A, B and C horizons of a Mawcock soil under three different land uses.

Land use	$Q_{ps} \pm (SE)^{\dagger}$	SORPTION			DESORPTION			$Q_{pd}^{\text{pot}} / Q_{ps}$ %
		$k_s \pm (\text{SE})$		R^2	RMSE	$k_d \pm (\text{SE})$	R^2	
		mg kg ⁻¹	$\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	mg kg ⁻¹	$\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	mg kg ⁻¹	$\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	
A HORIZON								
Forest	902 (6)	3.30 (0.03)	0.988	0.14	81 (2)	9.05 (0.33)	0.915	0.11 9.0
Dairy	444 (6)	7.10 (0.14)	0.969	0.29	171 (6)	11.90 (0.56)	0.870	0.38 38.4
Surplus	291 (5)	11.20 (0.27)	0.970	0.33	119 (6)	10.00 (0.67)	0.690	0.39 40.9
B HORIZON								
Forest	605 (4)	4.20 (0.04)	0.988	0.13	58 (3)	22.77 (1.46)	0.889	0.26 9.7
Dairy	1160 (40)	2.00 (0.11)	0.820	0.38	126 (2)	11.50 (0.33)	0.950	0.16 10.8
Surplus	722 (11)	2.20 (0.05)	0.913	0.22	139 (6)	6.70 (0.44)	0.686	0.42 19.3
C HORIZON								
Forest	524 (3)	5.00 (0.04)	0.990	0.14	88 (4)	16.11 (0.92)	0.850	0.31 16.7
Dairy	492 (10)	5.90 (0.16)	0.952	0.34	86 (2)	15.81 (0.52)	0.947	0.17 17.5
Surplus	121 (3)	22.80 (0.68)	0.970	0.26	23 (1)	74.25 (6.41)	0.827	0.28 19.4

[†] SE, standard error; Q_{ps} or Q_{pd} potential amount of sorbable or desorbable P; k_s or k_d , sorption or desorption rate constant.

Table 3: Fitting parameter values and coefficients of determination for the soil P desorption Q/I equations [$Q^* = b_0 C^{-0.1} + b_1 \ln(C+1) + b_2$]† used to calculate $C_{Q^*=0}$ and BP_o values for A, B and C horizons of a Mawcock soil under three different land uses.

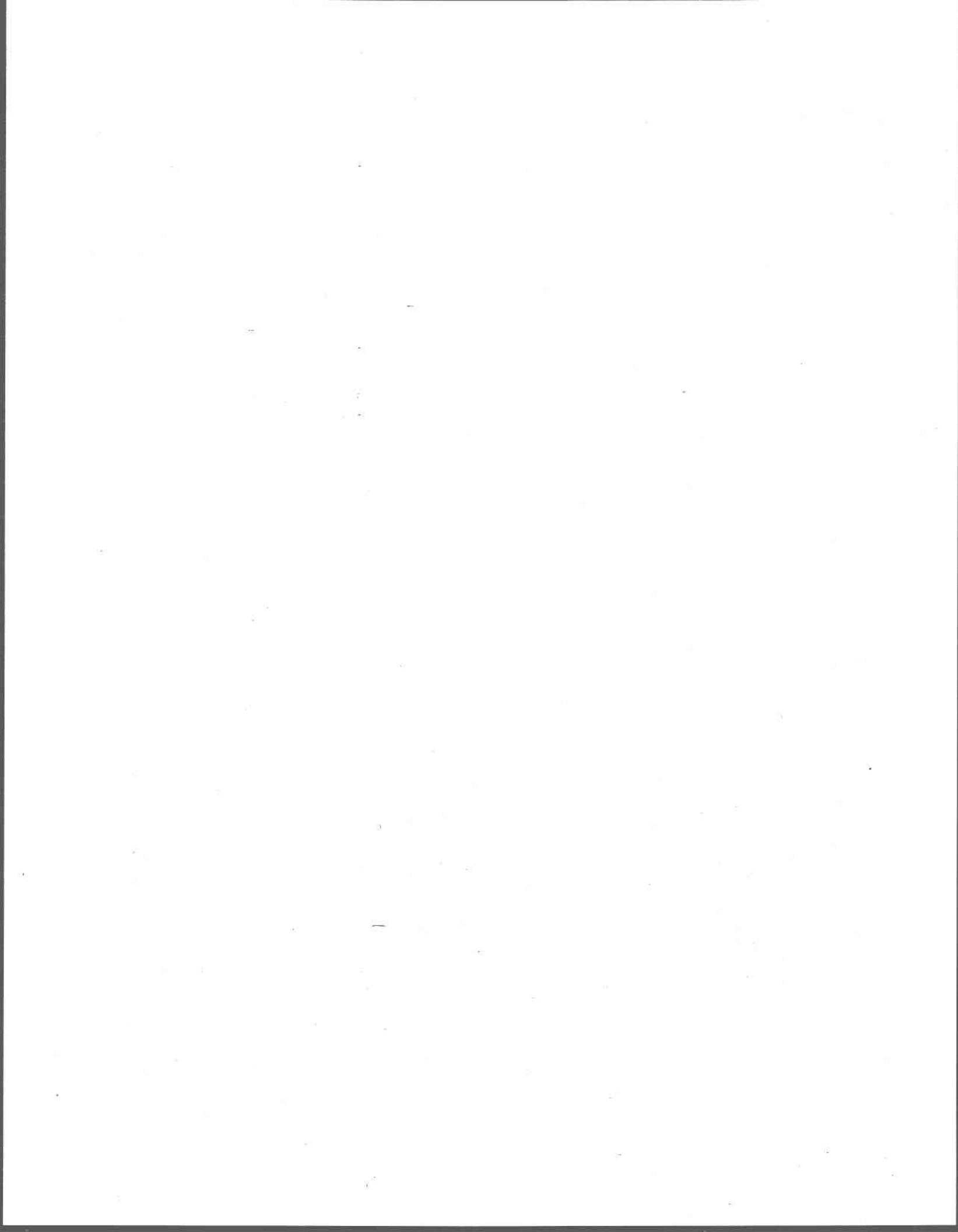
Land use	<u>Fitting parameters</u>			R^2	$C_{Q^*=0}$ mg L ⁻¹	$ BP_o ^\ddagger$
	b_0	b_1	b_2			
A HORIZON						
Forest	191.3	-43.8	-139.3	0.920	1.65	N.D.
Dairy	--	--	--	--	4.20§	N.D.
Surplus	468.7	10.3	-415.3	0.998	5.36	N.D.
B HORIZON						
Forest	124.9	-20.5	-77.3	0.954	3.76	7.2
Dairy	518.6	-21.6	-424.4	0.975	3.54	17.7
Surplus	698.5	8.5	-615.3	0.991	4.52	11.7
C HORIZON						
Forest	490.9	25.6	-463.4	0.971	5.12	N.D.
Dairy	260.3	-21.9	-196.9	0.997	3.48	N.D.
Surplus	98.1	2.2	-84.9	0.996	7.42	N.D.

† Q^* = cumulative desorbed amount of P (mg kg⁻¹); C = P concentration in solution (mg L⁻¹) and $C_{Q^*=0}$ = C value at $Q^*=0$.

‡ BP_o , P buffering power in absolute values; N.D. = not determined.

§ Value obtained by linear fit [$Q^* = 133.8 - 92.9 \ln(C)$, $R^2=0.929$] because of non consistent result when using the Raven and Hossner's equation.

ARTICLE 2

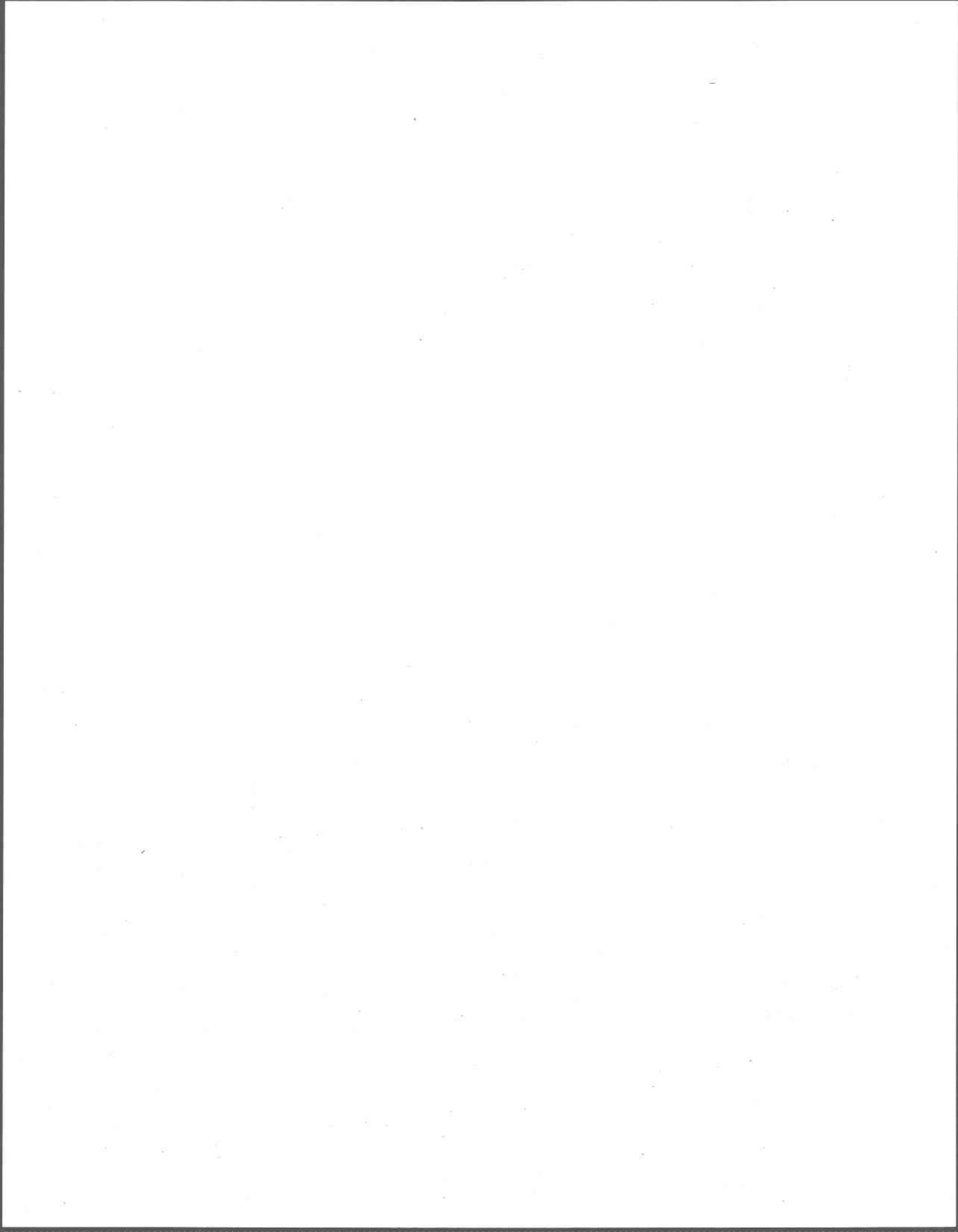


Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis.

1996

**FORMS AND CONCENTRATIONS OF P IN
DRAINAGE WATER OF TILE-DRAINED SOILS
IN THE ST-LAWRENCE LOWLANDS**

J. Environ. Qual., (submitted)

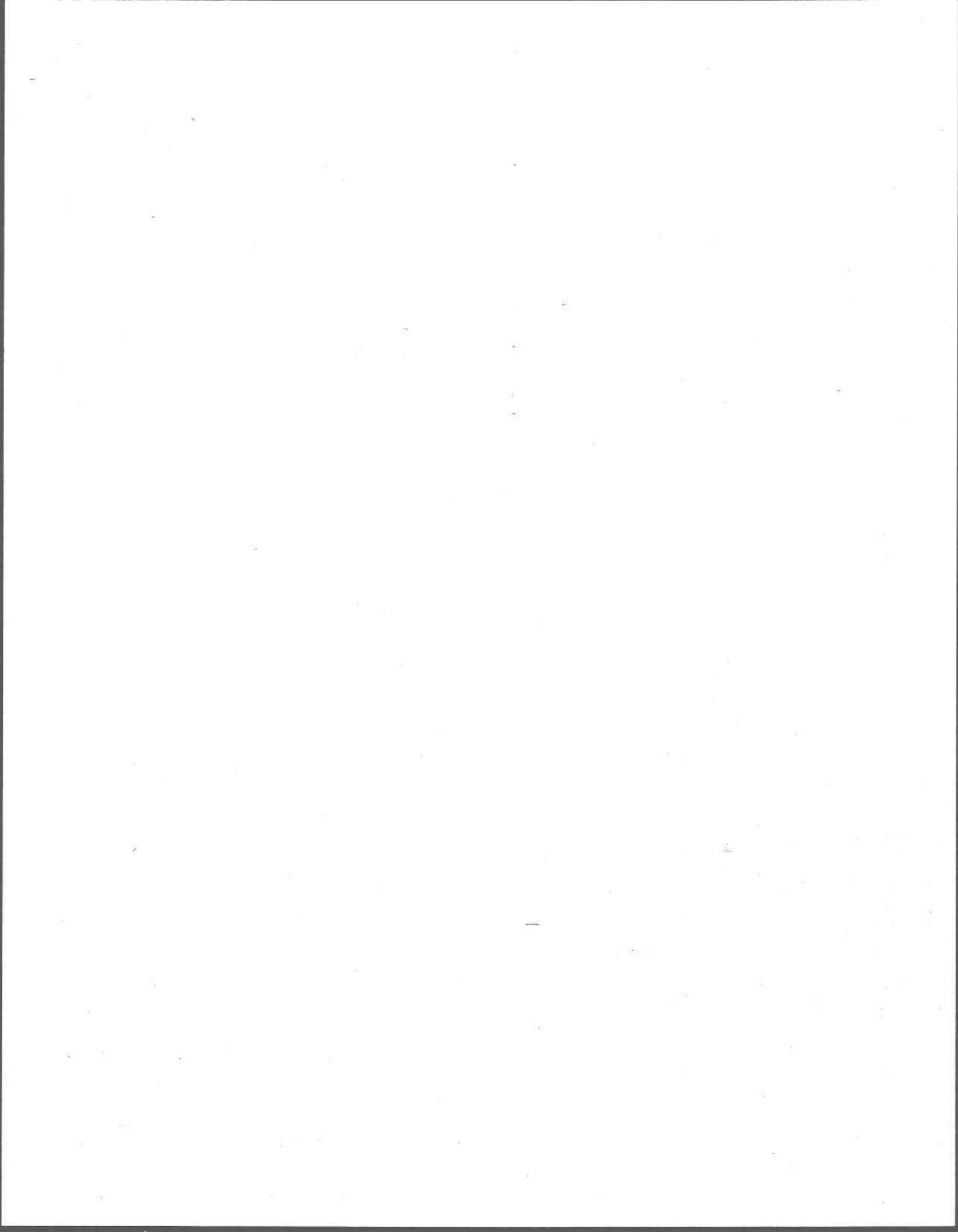


ABSTRACT

In most mineral soils, P leaching is rarely viewed as an important environmental issue. However, P accumulation and decrease of P sorption capacity reported in surface horizons of long-term cultivated soils are susceptible to increase downward movement of this element. The main objective of this study was to compare forms and concentrations of P in drainage waters of 27 sites (9 soil series, 3 sites/series) sampled in 1994 and 1995 from an intensively cultivated region of the province of Quebec, Canada. Drainage waters were characterized for their total P (TP), dissolved reactive P (DRP), dissolved organic (DOP) and total particulate P (TPP) contents. The Quebec standard of water quality of $0.03 \text{ mg TP L}^{-1}$ was exceeded in 14 out of 27 sites in 1994 but only in 6 out of 27 sites in 1995. On 14 sites exceeding the norm in 1994, 10 were clayey soils. The high proportion of TPP forms at high TP concentrations in 1994 suggested that water contamination in clayey and coarse-textured soils was mainly attributable to preferential or macropore flow. Under these circumstances ($> 0.03 \text{ mg TP L}^{-1}$), more than 50% of the TP concentrations were related to particulate P whereas DOP forms represented less than 30%. In 1995, TPP forms accounted, in average, for less than 50% while DOP became the dominant form with more than 40% of the TP concentrations. The results of this study show that tile-drained clayey soils may significantly contribute to water contamination via P leaching when weather conditions are favorable to induce P loss through cracks or macropores.

Key words: Phosphorus, drainage water, P leaching, P forms, dissolved reactive P, particulate P.

Abbreviations: P, phosphorus; TP, total P in drainage water; DRP, dissolved reactive P; DOP, dissolved organic P; TPP, total particulate P.



INTRODUCTION

Phosphorus usually shows limited mobility in soils and its contribution to accelerated water eutrophication is mainly attributed to surface rather than subsurface flow (Sharpley et al., 1993). However, P leaching is an important source of water contamination in heavily fertilized organic soils (Miller, 1990; Izuno et al., 1991) and in sandy soils presenting very low P sorption capacities (Fox and Kamprath, 1971; Sharpley and Halvorson, 1994). In an intensively cultivated watershed composed of sandy, P saturated soils, Breeuwsma and Reijerink (1992) estimated that 87% of the P water contamination was due to leaching.

Some studies have also reported P leaching for clayey soils. Bolton et al. (1970) found that drainage water P concentrations were slightly but consistently increased by fertilizer application. Culley and Bolton (1983) concluded that subsurface drainage waters were a significant portion of the annual runoff from an intensively cropped clayey watershed in which 80% of the cropland was tile-drained. More recently, Heckrath et al. (1995) measured P concentrations as high as $2.75 \text{ mg total P L}^{-1}$ in drainage water of a long-term cultivated, alkaline clayey soil and related this observation to high soil P contents of the plow layers. These findings are of great concern since many studies have established that intensively cultivated soils present important P accumulation as well as a decrease in P sorption capacity (Reddy et al., 1980; Mozaffari et al., 1994; Simard et al., 1995). In addition, it has been noted that B horizons showing large sorption capacity could not necessarily prevent P from leaching downwards when P concentrations of the surface layers were excessive (Heckrath et al., 1995; Beauchemin et al., 1996). Vertical movement of P may thus be increased (Sharpley and Halvorson, 1994), specially in artificially drained soils since water infiltration and percolation are normally increased by drainage (Pierzynski et al., 1994). Drainage system also constitutes a preferential way for soil pore water to surface waters.

Even though P losses in subsurface runoff are normally lower than those in surface runoff (Sharpley and Halvorson, 1994), efficient management strategies can no longer ignore the increasing contribution to eutrophication that P leaching may represent in tile-drained soils showing P accumulation in their profile. In order to target the vulnerability of soils in regard to P leaching, more data are needed on drainage water quality of different soil series from intensively cultivated areas. No study has focused so far on the incidence of P in drainage waters from soils of different textures and receiving mainly inorganic P fertilizers.

The objectives of this study were to i) compare forms and concentrations of P in drainage water of nine poorly drained soil series showing a large variation of texture, ii)

assess the variability of these characteristics for 2 years of sampling and iii) characterize the general quality of drainage water in terms of its concentration in other anions and cations.

MATERIALS AND METHODS

Soil Sampling

One of the most productive agricultural region of the province of Quebec (Canada), the St-Lawrence lowlands at the south-east of Montreal, was chosen for this study. Most cultivated soils of the region are tile-drained (600 000 ha; Lamontagne and Cossette, 1994) and present high to excessive extractable P level (Tabi et al., 1990). The drainage system is normally located in the C horizon (usually more than 90 cm below soil surface).

Nine neutral to weakly alkaline poorly drained soil series were chosen to represent a gradient in soil texture (Table 1). For each soil series, three tile-drained, cultivated sites were randomly sampled and characterized for soil P status of their A horizon (Table 2). Most sites were under a corn (*Zea mays* L.) /soybeans (*Glycine max* Merrill.) rotation. Nutrient inputs to crops in this area is mainly from inorganic sources. According to local recommendations for grain corn or soybeans, $\leq 40 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ are usually banded during seeding on moderately rich P soils ($> 55 \text{ mg Mehlich-3 extractable P kg}^{-1}$; Conseil des Productions végétales du Québec, 1996).

Soil Characterization

Soil pH was measured in distilled water with a soil/solution ratio of 1:2. Organic matter content was determined by wet oxidation (Tiessen and Moir, 1993). Particle-size analysis was performed with the hydrometer method (Sheldrick and Wang, 1993) except for soils very rich in clay for which the pipette method was preferably used (Gee and Bauder, 1986). Ammonium-oxalate extractable content in Al and Fe (Al_{ox} , Fe_{ox}) was obtained as described by Ross and Wang (1993). Phosphorus concentration in the ammonium-oxalate extracts (P_{ox}) was also determined with the metavanadate method (Tandon et al., 1968) after digestion of the extracts by $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (Rowland and Grimshaw, 1985). A phosphorus saturation index was then calculated as the ratio of $\text{P}_{\text{ox}}/(\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}})$, in which the concentrations were expressed in mmol kg^{-1} according to Breeuwsma and Reijerink (1992). Water soluble P (P_w) was measured in a 1:27 (weight/volume) ratio of soil/water according to a modification of the Sissingh (1971) procedure. Briefly, 2 mL of distilled water were added to 1 g of dry soil for an initial contact time of 22 h. Twenty-five mL of distilled water were then added, the mixture shaken for 1 h and centrifuged at 27 000 g. Content in Mehlich-III extractable P (M3P) was also determined (Tran and Simard, 1993). Total organic P (P_o)

was extracted with 0.025M NaOH + 0.05M Na₂EDTA (Bowman and Moir, 1993). The amounts of total P (P_t) were obtained after digestion with H₂SO₄+H₂SeO₃+H₂O₂ (Rowland and Grimshaw, 1985). The P sorption index (Psi) was measured by contact of 1.5 g P kg⁻¹ soil (added as KH₂PO₄) for 18 h at a soil/solution (0.02M KCl) ratio of 1:20. The Psi was calculated as the quotient X (log C)⁻¹, where X represents the amount of P sorbed (mg kg⁻¹) and C is the P concentration in solution (mg L⁻¹) at the end of the contact period (Bache and Williams, 1971). All P concentrations were measured colorimetrically by the molybdenum blue method (Watanabe and Olsen, 1965).

Drainage Water Sampling and Analysis

At each soil sampling site, triplicate drainage water samples were collected in 1994 and 1995 at the drain outlets. In 1994, the drainage water sampling was realized in two parts (half in spring, half in fall; Figure 2) whereas all water samples were collected in fall in 1995. The drainage water from two sites (AI1 and AI3) could not be sampled in 1995 because the drain outlets laid below the ditch water. In all cases, drains were running freely. Three drops of chloroform were immediately added to the bottle to inhibit microbial activity. Water samples were analysed within 3 days (1995) or frozen at -10°C until further analysis were performed (1994).

Drainage waters were filtered on 0.45µm Millipore filters. Filtered and unfiltered waters were then analysed directly for inorganic P by the molybdenum blue method (Watanabe and Olsen, 1965) and for total P after a persulfate digestion according to a modification of the AOAC method (Association of Official Agricultural Chemists, 1995). Consequently, in filtered drainage waters, dissolved reactive P (DRP) and total dissolved P (TDP) were determined whereas total molybdate reactive P (MRP) and total P (TP) were measured in unfiltered water. Since the P content of many samples was near the detection limit (0.01mg L⁻¹), P was added in all samples prior to the colorimetric determination in order to achieve a background level of 0.1 mg L⁻¹. Total particulate P (TPP) was calculated as the difference between TP and TDP and dissolved organic P (DOP) as the the difference between TDP and DRP.

Unfiltered waters were also characterized for their content in cations, anions and dissolved organic carbon (DOC). The K, Ca, Mg and Na concentrations were measured by atomic absorption/emission spectrophotometry and F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ by ion chromatography on a Dionex 4000i system (Dionex Corp., Sumyvalle, Cal.) equipped with a conductivity detector and using 3.6mM Na₂CO₃/ 3.4mM NaHCO₃ as an eluent. The DOC

content was analysed by infrared detection of the CO₂ on a Dohrmann DC-180 Analyser after an uv-promoted persulfate oxidation (Rosemount Analytical Inc., 1990).

Statistical Analysis

The normality of variable distributions was first checked and logarithmic transformations were made when necessary. All analyses were realized on SAS system (SAS Institute 1988). Analysis of correlations between variables was done with the "CORR" procedure. For the P forms expressed in concentrations, a multivariate analysis of variance with the DRP, DOP and TPP as dependent variables was first realized by using a nested design (Webster and Oliver, 1990) with the year effect integrated in the model as independent variable. Analysis of variance on each variable, including TP concentrations, was then completed with the year effect incorporated in the nested model by using the multivariate repeated-measures analysis ("REPEATED" statement). Analysis of variance was also realized on the DRP, DOP and TPP forms expressed in terms of proportion of the TP content. To alleviate the bounded-sum constraint to 1 of such compositional data, the logratio transformation was applied to all forms according to the following equation (Aitchison, 1986; Parent et al., 1994):

$$y_i = \log x_i - \frac{1}{n} \sum \log(x_j)$$

where y_i represents the transformed value of the form x_i , n is the number of forms and $1/n$ [$\sum \log(x_j)$] is the geometric mean of all forms.

RESULTS AND DISCUSSION

Total Phosphorus Concentrations in Drainage Water

TP concentrations varied widely, ranging from 0.01 to 1.17 mg TP L⁻¹ (Figure 1). They were significantly different between soil series as well as between sites for a same soil series (Table 3). In addition, the interactions with sampling year were significant. The drainage water TP concentrations were generally higher in 1994 than in 1995 (Figure 1). The local standard of water quality of 0.03 mg TP L⁻¹ (Ministère de l'Environnement du Québec, 1993) was exceeded in 14 out of 27 sites in 1994 whereas only 6 out of 25 sites in 1995 presented TP concentrations superior to 0.03 mg L⁻¹ (Table 4). Of the 14 sites exceeding 0.03 mg P L⁻¹ in 1994, 10 are clayey soils and 3 have a coarse texture. Soils with a medium texture (AI and AS) tend to present the lowest TP concentrations. The highest drainage water TP concentrations, > 1 mg L⁻¹, were found in two sites of the Providence series which has the largest clay content. This soil series also presented very high P_w, P_o and P_t concentrations in its A horizon (Table 2).

In most mineral soils, P leaching is rarely viewed as an important environmental issue because it is generally assumed that P-deficient subsoil horizons will retain P (Pierzynski et al., 1994). The results on the TP concentrations clearly indicate that drainage waters of coarse and clayey soils are non negligible potential sources of P to surface waters. They further stress the importance of weather conditions as key factor in the leaching processes for the clayey soils. The sampling realized in the fall 1994 was done after an important rain following a dry October month (Figure 2). All sites sampled at this time showed higher TP concentrations than the corresponding sites of 1995. This might be due to a flush of inorganic P from the crop residues and to preferential flow in dry clayey soils (Gaynor and Findlay, 1995). The characterization of P forms in the drainage waters is, however, essential to assert the probable mechanism responsible for the P loss.

Forms of P in Drainage Water

Variations in drainage water P forms are illustrated for only one soil series of each textural group plus the Providence soil and for both sampling years (Figure 3). Concentrations of P forms varied widely across sites of a same soil series but also between years (DRP and TPP) as shown by the analysis of variance (Table 3). For most sites, the TPP and DRP concentrations were generally lower in 1995 than in 1994. Although DOP concentrations tended to be higher in 1995 than in 1994, the year effect was not statistically significant ($\alpha=0.05$). In terms of proportion of TP, the DOP form was significantly affected by years, being generally larger in 1995 than in 1994. The different sources of variations did not significantly influence the proportion of TPP whereas the proportion of DRP varied significantly between sites and years (Table 3).

On average for the 2 years, DRP forms ranged from 0 to 59%, DOP from 0 to 79% and TPP from 2 to 96% of the TP concentration. These results contrast from those of Heckrath et al. (1995) who found that DRP was the largest fraction (78-86%) in the drainage water of a clay soil. However, Culley et al. (1983) showed that forms of P losses in subsurface drainage were dependent on soil management. For instance, they found that sediment-P concentrations in drainage water from continuous corn were about twice those from grass sod whereas dissolved P concentration was 6 times larger under permanent sod than under continuous corn. In addition, DRP concentration has been reported to undergo rapid and significant changes in speciation within 2 days of the sampling, the least changes being noted in samples stored in ambient laboratory conditions or refrigerated. The effects of storage environment also varied between soil types (Haygarth et al., 1995). In 1994, samples

were frozen prior to analysis whereas in 1995 samples were analyzed within 2-3 days of the sampling. In the latter case, DRP was non detectable in many cases (Figure 3). If we take for granted that microbial activity was inhibited by chloroform, sorption of dissolved P onto sediments $\leq 0.45 \mu\text{m}$, debris of dead cells or bottle walls may be partly responsible for this observation (Haygarth et al., 1995). On the contrary, frozen samples (1994) tended to present, on average, higher DRP concentrations. One can question about the possibility of an increase in DRP resulting from the defrosting process. However, the addition of chloroform has been reported to cause an increase of DRP due to the death of cells (Haygarth et al., 1995) and, consequently, the effect of the freezing/thawing processus may have been weakened by the prior addition of preservative. In our experimental design, the storage effect was confounded with the effect of the years.

The relationships between the proportion of a specific form and the TP concentration of the drainage waters bring more valuable information than the illustration of the forms alone. These relationships are illustrated in Figure 4. PV1 and PV2 sites have been excluded from the calculation because they behaved as outliers having too much impact on the regression solution (Tabachnick and Fidell, 1989). It was previously shown that in 1994, many clayey and coarse-textured sites presented larger drainage water TP contents than the standard water quality. In these cases ($> 0.03 \text{ mg TP L}^{-1}$), more than 50% of the TP concentration was in particulate form whereas DOP forms represented less than 30%. Weak but significant relationships were found between the proportion of each form and the logarithm of TP concentrations for this year (Figure 4). In 1995, few clayey and coarse-textured sites had high water TP concentrations. TPP forms accounted, on average, for less than 50% of the TP whereas DOP became the dominant form with more than 40% of the TP concentrations. No significant statistical relationship could be established between the %TPP and the logarithm of TP in 1995 but the proportion of DOP forms significantly increased with the decrease of TP concentrations, following the same trend as in 1994. For both years, DRP forms represented less than 50%. The inversed relationship between the %DRP and the logTP in 1995 compared to 1994 was in good agreement with the changes noted for the TPP forms. The high proportion of TPP forms at high TP concentrations in 1994 suggests that water contamination in clayey and coarse-textured soils was mainly attributable to preferential or macropore flow.

Preferential flow has already been pointed out as a probable mechanism of soil loss (Gaynor and Findlay, 1995) or P loss (Heckrath et al., 1995) in drainage waters of other clayey soils. Extensive cracking of the soil was reported to be the main cause of preferential

flow in clays (Gaynor and Findlay, 1995). This latter characteristic has not yet received much attention in the description of Quebec clayey soils. Although hydraulic conductivity is characterized in soil classification, it does not account for the vulnerability to cracking. Cracking is mainly related to the percentage of clay and moisture as well as the presence of swelling phyllosilicates (Yong and Warkentin, 1975). Even though montmorillonitic clays are not a dominant fraction in Quebec soils, the dominance of vermiculite in the clay fraction of the Ap horizon of the Lowlands soils (Simard et al., 1991) can explain the vertic behavior such as cracking after long dry period (Lamontagne and Cossette, 1994). In addition, De Kimpe and Laverdière (1980) reported that drying/moistening cycles resulted in the development of a network of vertical cracks in the B horizons of these soils. Similarly, De Kimpe and Mehuy (1979) observed conchoidal fracture plans of the C_g-horizon samples upon drying. According to these authors, such interped voids or cracks may develop during the driest period of the year. Based on their clay content, the least vulnerable soil series to cracking in our study would be KI and DJ whereas PV would be the most susceptible. In spite of their high clay content, UB and RO would be less vulnerable to cracking than PV because of their lower geographical position which tends to keep the water table higher (Nolin, personal communication). However, field measurements are required to fully assess the susceptibility of clayey soils to cracking. This emphasizes the need to include this characteristic in the Canadian soil classification system. Watershed management would certainly benefit from it. In addition, it should be kept in mind that clayey soils failing to meet all requirements to be classified as Vertisol may still be at risk for P contamination of subsurface waters. Preferential flow may be non negligible even if cracks are narrower than the 1-cm limit defined in the Vertic order (Soil Survey Staff, 1975).

General Quality of Drainage Water

The analysis of variance for the cations and anions present in the drainage waters (not included) followed a comparable pattern to what was observed for the TP contents. Significant differences ($\alpha=0.05$) existed between sites, year, year x series and year x site(series) for most variables. Significant differences between series were observed only for the cations (K, Ca, Mg and Na) whereas this source of variation was non significant for anions (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), probably due to the high variation between sites.

Drainage waters from these intensively cultivated soils were very rich in nutrients. The high concentrations of NO₃⁻ and Cl⁻, in particular, reflect the heavy fertilization practices of these intensively managed soils (Table 5). The mean concentration in nitrates for the 27 sites was 5 times higher than acceptable limit for drinking water (45 mg NO₃⁻ L⁻¹). In Iowa,

comparable results were obtained by Baker and Johnson (1981) who reported annual concentrations of nitrates ranging from 17 to 61 mg N L⁻¹ in the drainage waters of fields grown to corn in rotation with either oat or soybean and in which corn received > 200 kg N ha⁻¹. The Cl⁻ concentrations were also often above the 250 mg L⁻¹ maximum level for chlorides in drinking water (Environnement Canada, 1987). Cl⁻ ions originates mainly from muriate of potash (KCl), which is the commonly used K fertilizer in the area. The rate of migration of this ion is very dependent on water circulation (Tisdale et al. 1984). The Cl⁻ concentration was 2 times higher in 1994 than in 1995 and appears to be related to the precipitation pattern showing a flush of water after a dry period. This supports the hypothesis that preferential flow was present in 1994 because soil solution from the surface percolated quickly enough through the profile to remain concentrated in Cl⁻.

The DOC content of drainage water was larger in 1995 than in 1994. Many factors such as microbial activity, replenishment mechanisms, humidity, temperature and soil management are susceptible to affect this pool of C (McGill et al., 1986). Although there is no direct relationship between biomass activity and DOC content, McGill et al. (1986) reported that regrowth of biomass upon moistening seemed to be at the expense of native soil organic matter, the water-soluble organic C being the most active component. Therefore, the lower DOC content in 1994 could result from increased microbial activity after rehumectation and a consequent decrease in the substrate (DOC). The mechanisms responsible for the DOC supply (desorption, dissolution) were also probably more favorable in the humid fall of 1995 than in 1994, maintaining higher DOC concentrations.

Fluoride and SO₄²⁻ concentrations ranged within the maximum levels of 1.5 and 500 mg L⁻¹ for drinking waters. The mean cation concentrations for the 27 sites in 1994 and 1995 were respectively of 8.3 and 10.8 mg K L⁻¹, 36 and 61 mg Ca L⁻¹, 28 and 21 mg Mg L⁻¹ and 54 and 41 mg Na L⁻¹. Bolton et al. (1970) showed that nutrient concentrations of effluents from tile drains reflected the effect of cropping system and fertilizer addition. They reported mean drainage water concentrations of 1.2 mg K L⁻¹, 111 mg Ca L⁻¹ and 65 mg Mg L⁻¹ in fertilized plots of a clay soil.

Relationships between TP and other Ions in Drainage Water

For both years of sampling, the logarithm of TP concentration was significantly correlated ($p < 0.05$) with the log(DOC) and the log(K) (Table 6). The correlation between log(TP) and log(DOC) was, however, mainly related to the outliers points of PV soils because the withdrawal of this soil series from the analysis resulted in a non significant

correlation (1995: $r=0.66$, $p<0.001$ for the 9 series whereas $r=0.15$, $p>0.05$ for the 8 remaining series). A weak but significant correlation was found between the log(DOC) and the log(DOP) for both years (Figure 5). The significant correlation observed with the K content is in good agreement with the hypothesis that preferential flow was the main source of P in the drainage waters, at least for 1994. Under these circumstances, it is expected that sediments from the surface soil will enrich the drainage waters not only in P but also in K, the main two nutrients supplemented by the fertilization and fixed on clays. Other significant correlations were not consistent and depended on the year of sampling. The log(TP) was significantly ($p<0.05$) correlated to the Ca contents as well as to the log(F^-) in 1995 but not in 1994. The absence of significant relationship in 1994 is probably due to the larger variation in the concentrations resulting from the sampling realized in two parts (spring and fall). For both years of sampling, no significant correlation existed between the log(TP) and the pH, NO_3^- , SO_4^{2-} and Mg contents, log(Na) or log(Cl $^-$).

Preferential Flow versus other Mechanisms of P Loss into Drainage Water

While the results indicate that preferential flow seems to be the main source of P input into drainage water for most clayey sites in 1994, other mechanisms of P loss into subsurface flow have to be put forward for 1995. The absence of significant variation of DOP concentrations between years (Table 3) as well as the increased contribution of this form to TP in drainage waters presenting low level of P (Figures 3 and 4) suggest that there is a background level of P leaching attributable to a mobile form of P. The correlation observed between DOP and DOC indicate that the concentration of DOP in drainage water is positively linked with the DOC content. These results are supported by other works which have associated the content of organic P with the DOC content in soils and an increased mobility of P. For instance, Ron Vaz et al. (1993) established a strong positive relationship between DOC and DOP in soil solution of topsoil samples. Their study further suggested that DOP was mobile and might contribute significantly to P loss in groundwaters. Similarly, Simard et al. (1992) found a significant correlation between water soluble P (WSP) and water-soluble organic carbon in a clayey soil. They observed that the amount of WSP reaching the subsoil was greater under forages than under cereals; they attributed this to the effect of organic acids and enzymes released more efficiently by forages than cereals. The addition of crop residues to calcareous soil was also shown to increase the soluble organic P fraction and to enhance P leaching (Hannapel et al., 1964). According to these authors, a large portion of the organic P came from the native soil P fraction and was mobilized by the microbial activity after stimulation by the C input. Schoenau and Bettany (1987) noted that a high proportion of organic P was associated with the mobile fulvic acid fraction which made it particularly

susceptible to loss by leaching. The high DOC content of drainage waters observed in 1995 compared to 1994 could explain the tendency of DOP concentrations to follow a comparable pattern.

The possibility of saturation of the P adsorbing complex can not either be excluded. PV1 and PV2, in particular, behaved somewhat differently from the other sites. In 1994, the concentration of DRP was comparable (PV1) or even greater (PV2) than that of the TPP form (Figure 3). Although their high TP contents were related to high DOC contents, the DOP form was not an important fraction of the TP (2-10%). In addition, their TP concentrations remained high in 1995 despite the fact that the weather conditions of this year prevented most sites from leaching excessive P concentrations into the drains. This suggests that another mechanism of P loss into subsurface water, in addition to preferential flow, was in action. Heckrath et al. (1995) reported comparable high TP concentrations in the drainage water from a clay loam. Preferential flow was a possible mechanism to explain their data but their results also suggested the existence of a soil P saturation degree ($60 \text{ mg Olsen-P kg}^{-1}$) above which P would be held less strongly. It was noted previously that the A horizons of the Providence soils were very rich in P (Table 2). The $\text{P}_{\text{ox}}/(\text{Fe}_{\text{ox}}+\text{Al}_{\text{ox}})$ saturation index was higher for PV1 and PV2 than for PV3 (21 and 16 vs 8%, respectively) and both had high drainage water TP concentrations compared to PV3. According to Breeuwsma and Reijerink (1992) and Yuan and Lavkulich (1995), a soil can be considered saturated when its saturation index is $> 23 - 25\%$. This limit is based on a critical water quality concentration of $0.15 \text{ mg TP L}^{-1}$. If we take into account the more stringent standard water quality for Quebec, these soils would fall near to the saturation limit. However, this relationship was not consistent; other soils presented high saturation index and no excessive TP concentrations (e.g. JS3: 33%; AI2: 25% and AS1: 30%). No significant correlation ($\alpha=0.05$) was found between the logarithm of TP and the logarithm of the saturation index of the A horizons. It is reasonable to assume that the clay content is an important covariate to consider in the relationship between saturation index and TP concentration of drainage water. Further investigations are needed on this aspect.

Impact on Soil Management

In order to reduce preferential flow, management of clayey soils should aim at maintaining adequate moisture in surface horizons. From this point of view, the use of controlled drainage systems as well as reduced tillage which keeps maximum crop residues near the surface could be favorable. Residues can also act as a physical barrier to prevent movement of soil particles to tile drains (Gaynor and Findlay, 1995), thus reducing the

likelihood of vertical movement of particulate P. However, reduced tillage as well as more general conservation practices such as rotation instead of continuous corn have been reported to increase the P solubility (Culley et al., 1983; Simard et al., 1994; Gaynor and Findlay, 1995) and, on the long term, to increase macropore flow (Ehlers, 1975). Even though conservation practices are welcomed and necessary for a sustainable agriculture and reduce soil erosion on soils with significant slope, they can enhance P leaching on levelled soils. Consequently, reduction of P input to surface waters by the implementation of conservation practices is not straightforward (Culley and Bolton, 1983; Sharpley and Halvorson, 1994). This is particularly true for clayey soils with vertic behavior which may possibly be the result of anthropogenic interventions such as soil drainage. This emphasizes the need to define a critical threshold of P accumulation in agricultural soils, specially for clayey soils. Their intensive fertilization can lead to excessive P accumulation while their sensitivity to cracking after dry periods makes them highly vulnerable to P leaching.

CONCLUSIONS

Forms and concentrations of P in drainage waters were shown to be highly variable between soil series, sites of a same soil series and years. In spite of these variations, the results of this study strongly suggest that most clayey soils can significantly contribute to P loss into drainage waters when weather conditions are favorable to induce soil cracking and, consequently, preferential flow. Under these circumstances, P in drainage water is mainly found as particulate form. Under more regular moistening conditions of the soils, most sites present acceptable level of drainage water P although some clayey soils may persist to leach P in concentrations above the standard water quality. Organic P is the dominant fraction of the background level of P leaching and its mobility may be linked with the content of dissolved organic C. The possibility of P saturation is also questioned by the behavior of two clay sites exhibiting very high P status in their A horizons as well as very high TP concentration in drainage water. However, further studies are needed on this aspect. The generalized assumption that most mineral soils are not at risk for P leaching needs also to be refined. In intensively fertilized, levelled and tile-drained soils, P loss in subsurface water is certainly contributing to eutrophication of surface waters and management of such watersheds should consider these facts. The first steps should be to limit further P inputs on very rich clayey soils and to introduce in the classification of clayey soil series an index of vulnerability to cracking.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this project was provided by an Eco-Research scholarship and by the CORPAQ program of the Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. We are also grateful to M. Deschênes and S. Côté for their help in the laboratory work. Thanks are extended to Dr. F. Ajmone Marsan and Dr. M.P. Cescas for review of an early version of this manuscript.

REFERENCES

- Aitchison, J. 1986. The statistical analysis of compositional data. Chapman and Hall. New York. 416.
- Association of Official Agricultural Chemists. 1995. Official methods of analysis of AOAC International. 16th ed. Volume 1. Agricultural chemicals; contaminants; drugs. Arlington, Virginia, U.S.A.
- Bache, B. W., and E. G. Williams. 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22: 289-301.
- Baker, J. L., and H. P. Johnson. 1981. Nitrate-nitrogen in tile drainage as affected by fertilization. *J. Environ. Qual.* 10: 519-522.
- Beauchemin, S., R.R. Simard, and D. Cluis. 1996. P sorption/desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.* 25:1317-1325.
- Bolton, E. F., J. W. Aylesworth, and F. R. Hore. 1970. Nutrient losses through tile drains under three cropping systems and two fertility levels on a Brookston clay soil. *Can. J. Soil Sci.* 50: 275-279.
- Bowman, R. A., and J. O. Moir. 1993. Basic EDTA extractant for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1516-1518.
- Breeuwsma, A., and J. G. A. Reijerink. 1992. Phosphate-saturated soils: a "new" environmental issue. p.79-85 In G. R. B. ter Meulen, W. M. Stigliani, W. Salomons, E. M. Bridges, & A. C. Imeson (Eds.). Chemical time bombs: Proc. of the European conference held in Veldhoven, published by the Foundation for Ecodevelopment, Hoofddorp, The Netherlands. 2-5 september 1992.
- Conseil des Productions végétales du Québec. 1996. Guide de référence en fertilisation. 2e édition, Agdex 540, 128 p.
- Culley, J. L. B., and E. F. Bolton. 1983. Suspended solids and phosphorus loads from a clay soil: II. Watershed study. *J. Environ. Qual.* 12: 498-503.
- Culley, J. L. B., E. F. Bolton, and V. Bernyk. 1983. Suspended solids and phosphorus loads from a clay soil: I. Plot studies. *J. Environ. Qual.* 12: 493-497.

- De Kimpe, C. R., and M. R. Laverdière. 1980. Effet du drainage souterrain sur quelques propriétés de sols argileux du Québec. *Can. J. Soil Sci.* 60: 83-96.
- De Kimpe, C. R., and G. R. Mehuys. 1979. Physical properties of Gleysolic soils in the lowlands of Quebec. *Can. J. Soil Sci.* 59: 69-78.
- Ehlers, W. 1975. Observations on earthworm channels and infiltration of tilled and untilled loess soil. *Soil Sci.* 119: 242-249.
- Environnement Canada. 1987. Recommandation pour la qualité des eaux au Canada. Document préparé par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'Environnement.
- Fox, R. L., and E. J. Kamprath. 1971. Adsorption and leaching of P in acid organic soils and high organic matter sand. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 154-156.
- Gaynor, J. D., and W. I. Findlay. 1995. Soil and phosphorus loss from conservation and conventional tillage in corn production. *J. Environ. Qual.* 24: 734-741.
- Gee, G. W., and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. p. 383-411 *In* A. Klute (Ed.). *Methods of soil analysis. Part 1.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSA, Madison, WI.
- Hannapel, R. J., W. H. Fuller, S. Bosma, and J. S. Bullock. 1964. Phosphorus movement in a calcareous soil: I. Predominance of organic forms of phosphorus in phosphorus movement. *Soil Sci.* 97: 350-357.
- Haygarth, P. M., C. D. Ashby, and S. C. Jarvis. 1995. Short-term changes in the molybdate reactive phosphorus of stored soil waters. *J. Environ. Qual.* 24: 1133-1140.
- Heckrath, G., P. C. Brookes, P. R. Poulton, and K. W. T. Goulding. 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *J. Environ. Qual.* 24: 904-910.
- Izuno, F. T., C. A. Sanchez, F. J. Coale, A. B. Bottcher, and D. B. Jones. 1991. Phosphorus concentrations in drainage water in the Everglades agricultural area. *J. Environ. Qual.* 20: 608-619.
- Lamontagne, L., and J.-M. Cossette. 1994. Guide de terrain pour l'excursion sur les sols vertiques dans l'est du Canada (section Québec). 23-25 sept. 1994. Contribution C.R.T.R.B. no. 94-99. Agriculture et Agro-Alimentaire Canada. Ste-Foy. Québec. 40 p.
- McGill, W. B., K. R. Cannon, J. A. Robertson, and F. D. Cook. 1986. Dynamics of soil microbial biomass and water-soluble organic C in Breton L after 50 years of cropping to two rotations. *Can. J. Soil Sci.* 66: 1-19.

- Miller, M. H. 1990. Impact of nutrient use in crop production on water quality. p. 137-150. *In* Colloque sur la qualité de l'eau en milieu agricole, C.P.V.Q. Québec, 12-13 février.
- Ministère de l'Environnement du Québec. 1993. Critères de qualité de l'eau. Service d'évaluation des rejets toxiques et Direction de la qualité des cours d'eau. MENVIQ, Envirodoq EN930144. 425p.
- Mozaffari, M., and J. T. Sims. 1994. Phosphorus availability and sorption in an Atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Sci.* 157: 97-107.
- Parent, L. E., A. N. Cambouris, and A. Muhamenimana. 1994. Multivariate diagnosis of nutrient imbalance in potato crops. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 1432-1438.
- Pierzynski, G. M., G. F. Sims, and G. F. Vance. 1994. Soils and environmental quality. Lewis publishers. Boca Raton. Florida. 313 p.
- Reddy, K. R., M. R. Overcash, R. Khaleel, and P. W. Westerman. 1980. Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes. *J. Environ. Qual.* 9: 86-92.
- Ron Vaz, M. D., A. C. Edwards, C. A. Shand, and M. S. Cresser. 1993. Phosphorus fractions in soil solution: Influence of soil acidity and fertiliser additions. *Plant and Soil* 148: 175-183.
- Rosemount Analytical Inc. 1990. DC-180 Total organic carbon analyser. Operation manual. 5th ed. Part no. 915-233. Santa Clara. CA.
- Ross, G. J., and C. Wang. 1993. Extractable Al, Fe, Mn, and Si. p. 239-246 *In* M. R. Carter (Ed.). Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Rowland, A. P., and H. M. Grimshaw. 1985. A wet oxidation procedure suitable for total nitrogen and phosphorus in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16: 551-560.
- SAS Institute. 1988. SAS/STAT User's guide. Release 6.03 edition. Cary. NC. USA.
- Schoenau, J. J., and J. R. Bettany. 1987. Organic matter leaching as a component of carbon, nitrogen, phosphorus, and sulfur cycles in a forest, grassland and gleyed soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 646-651.
- Sharpley, A. N., T. C. Daniel, and D. R. Edwards. 1993. Phosphorus movement in the landscape. *J. Prod. Agric.* 6: 492-500.
- Sharpley, A. N., and A. D. Halvorson. 1994. The management of soil phosphorus availability and its impact on surface water quality. p. 7-90 *In* R. Lal & B. A. Stewart (Eds.). Advances in soil sciences. Soil processes and water quality. Lewis publishers. Boca Raton. Florida. 398p.

- Sheldrick, B. H., and C. Wang. 1993. Particle size analysis. p. 499-517 *In* M. R. Carter (Ed.). Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbaz, and S. Beauchemin. 1995. P status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *J. Environ. Qual.* 24: 1010-1017.
- Simard, R. R., C. Lapierre, and T. S. Tran. 1994. Effects of tillage, lime and phosphorus on soil pH and Mehlich-3 extractable nutrients. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25: 1801-1815.
- Simard, R. R., M. R. Laverdière, D. A. Angers, and N. Bissonnette. 1992. The influence of cropping and tillage practices on P movement in a clay soil profile. p. 728-729. *In* 4th International Imphos Conference. Phosphorus, life and environment. Gand, Belgique, 8-11 septembre 1992.
- Simard, R. R., T. S. Tran, and J. Zizka. 1991. Evaluation of the electro-ultrafiltration technique as a measure of the K supplying power of Quebec soils. *Plant and Soil* 132: 91-101.
- Sissingh, H. A. 1971. Analytical procedure of the Pw-method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant Soil* 34: 483-486.
- Soil Survey Staff. 1975. Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. U.S. Department of Agriculture, Soil Conservation Service, AH- 436. U.S. Governement Printing Office. Washington, D.C. 754 p.
- Tabachnick, B. G., and L. S. Fidell. 1989. Using multivariate statistics. Second edition. Harper Collins publishers. New York. 746 p.
- Tabi, M., L. Tardif, D. Carrier, G. Laflamme, and M. Rompré. 1990. Inventaire des problèmes de dégradation des sols agricoles du Québec. Rapport synthèse. Gouvernement du Québec. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Direction de la recherche et du développement. Service des sols. 71 p.
- 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. Amer. Proc.* 32: 48-51.
- Tiessen, H., and J. O. Moir. 1993. Total and organic carbon. p. 187-199 *In* M. R. Carter (Ed.). Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Tisdale, S. L., W. L. Nelson, and J. D. Beaton. 1984. Soil fertility and fertilizers. Fourth edition. Macmillan publishing company, New York. 754 p.

- Tran, T.S., and R. R. Simard. 1993. Mehlich III-extractable elements. p. 43-49 *In* M. R. Carter (Ed.). Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Watanabe, F. S., and S. R. Olsen. 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29: 677-678.
- Webster, R., and M. A. Oliver. 1990. Statistical methods in soil and land resource survey. Oxford University Press. 316 p.
- Yong, R. N., and B. P. Warkentin. 1975. Soil properties and behaviour. Developments in geotechnical engineering 5. Elsevier Scientific publishing company. New York. 449 p.
- Yuan, G., and L. M. Lavkulich. 1995. Environmental phosphorus indices in manure amended soils in the Fraser basin of British Columbia, Canada. *J. Environ. Sci. Health B30:* 841-857.

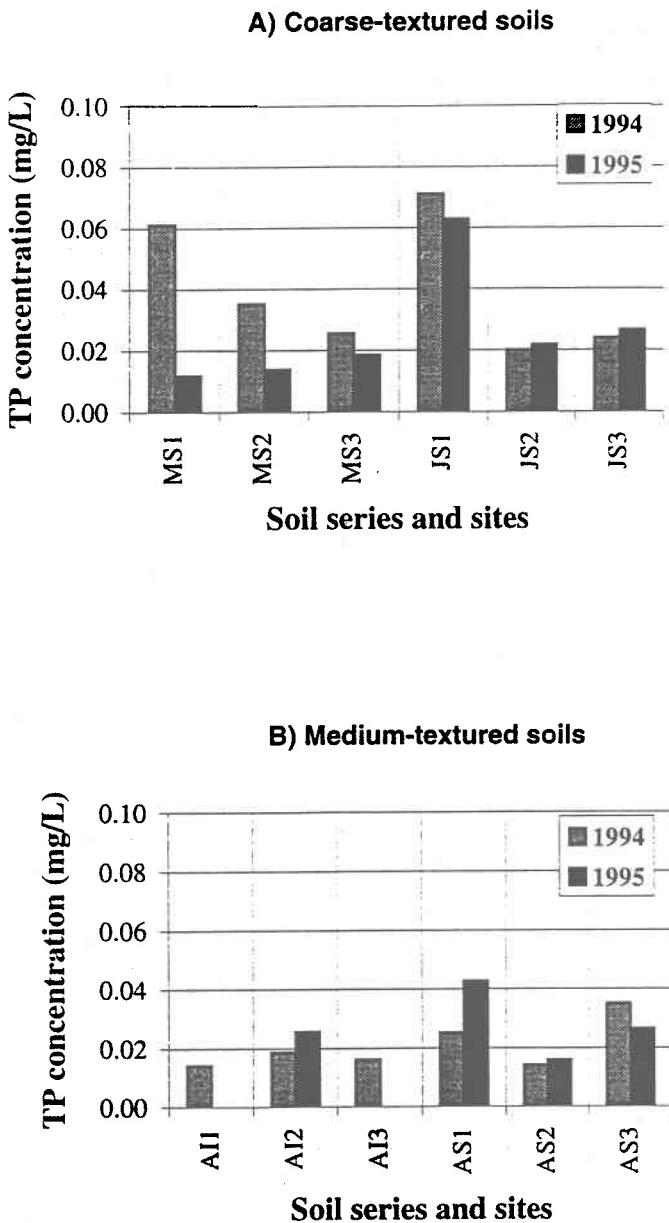


Figure 1a: Variation of drainage water TP concentrations between different soil series, sites and for 2 years of sampling.

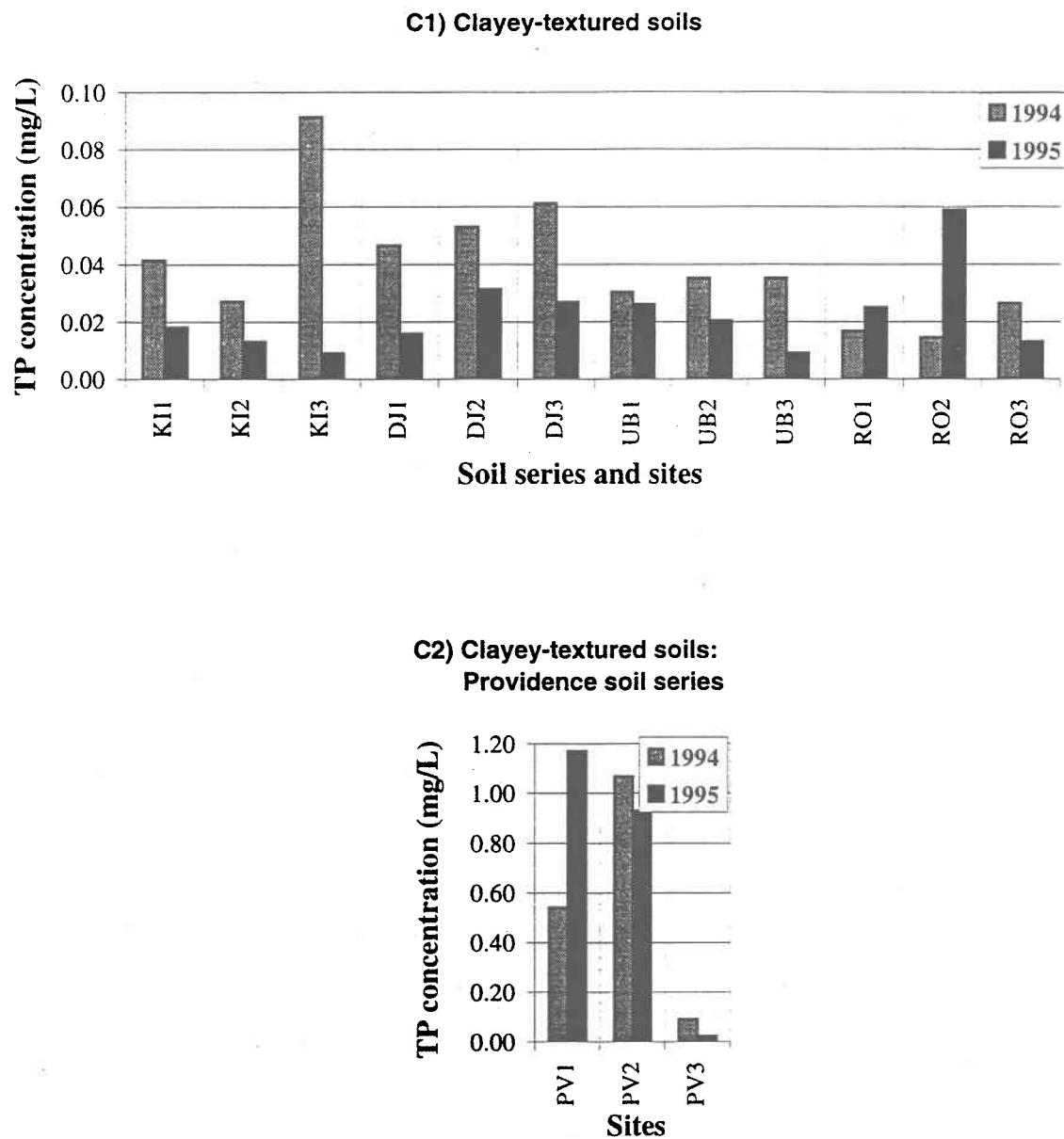


Figure 1b: Variation of drainage water TP concentrations between different soil series, sites and for 2 years of sampling.

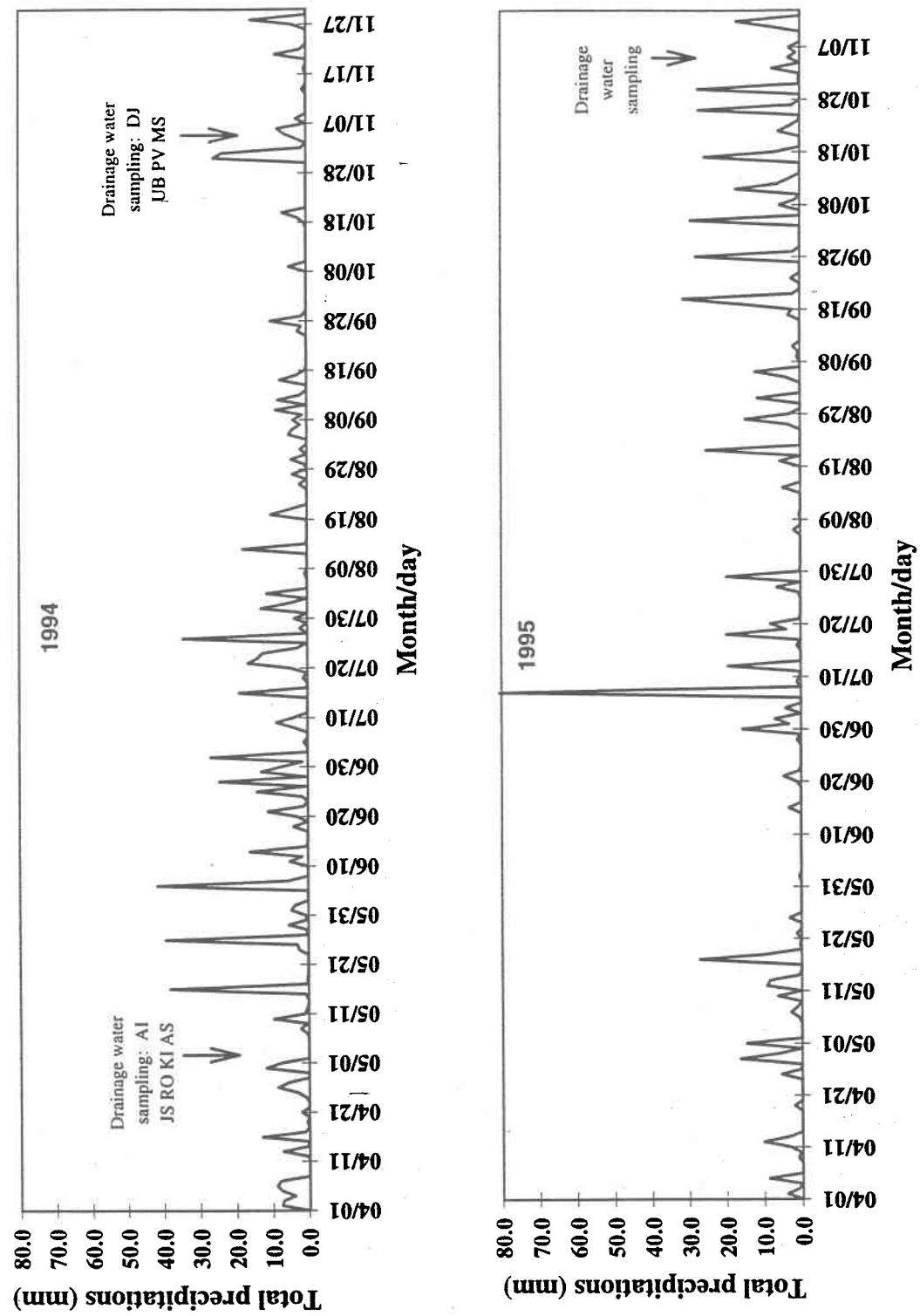


Figure 2: Daily precipitations received in St-Hyacinthe region from April to November for both years of sampling.

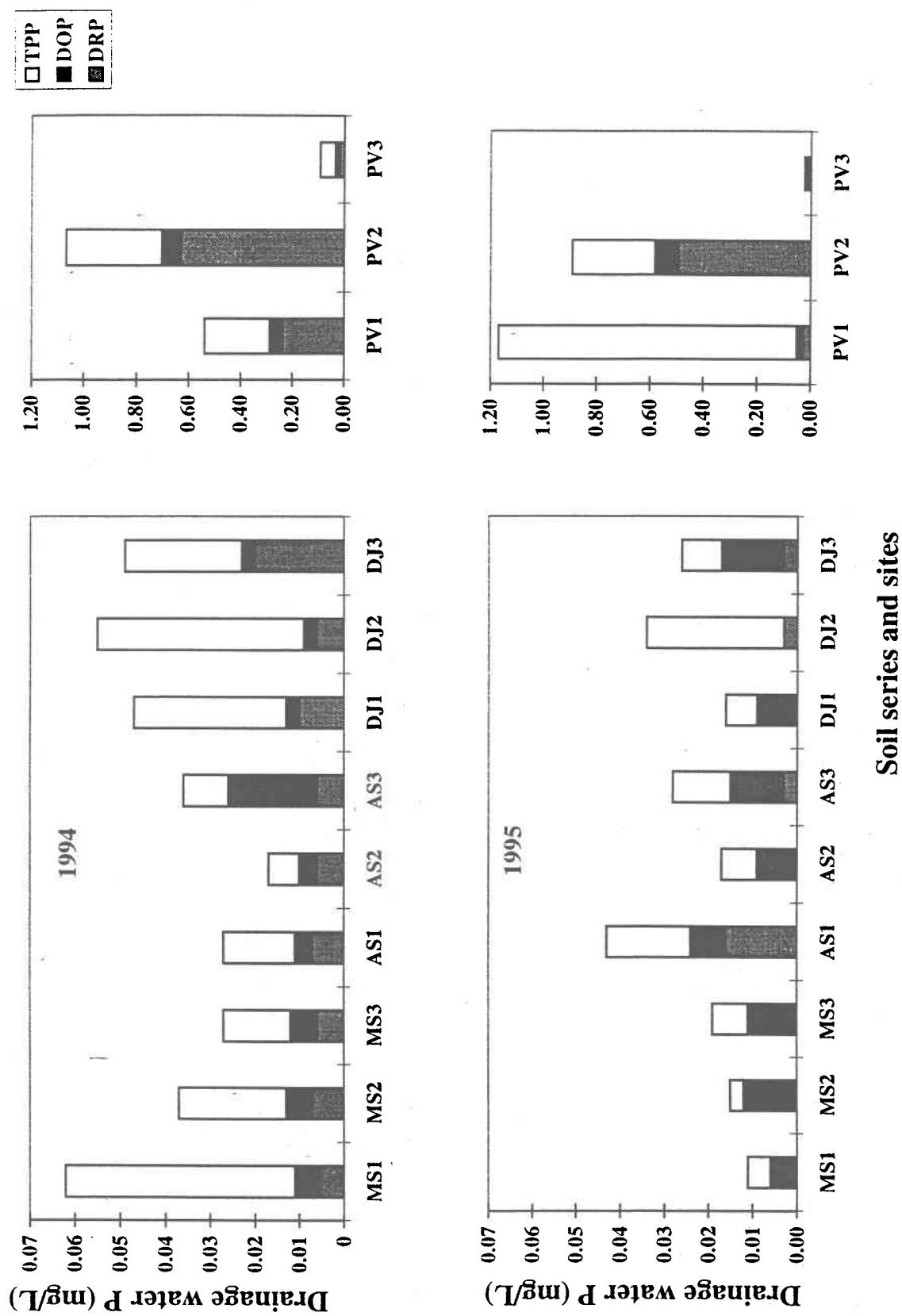


Figure 3: Forms and concentrations of P in the drainage waters of 4 soil series.

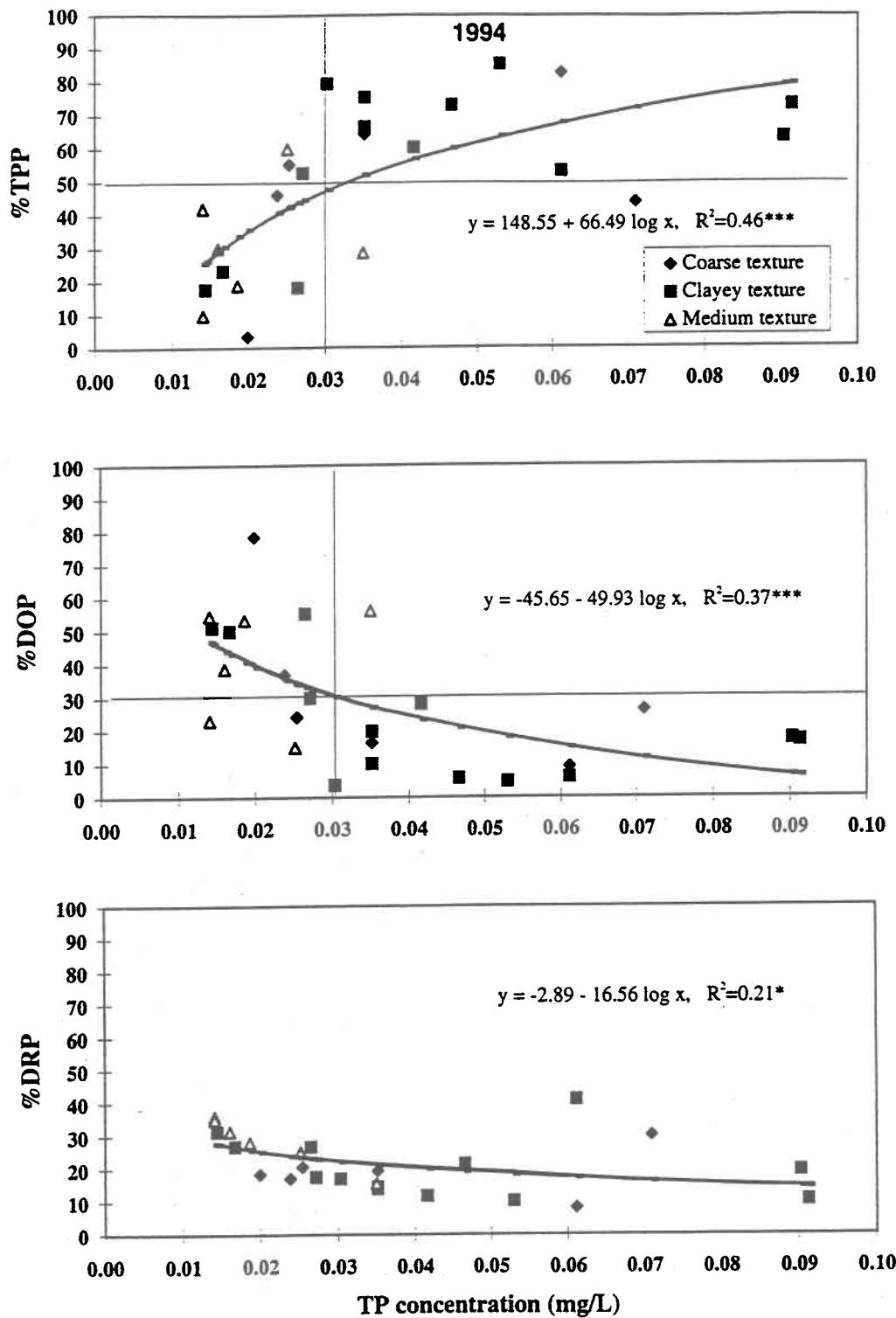


Figure 4a: Relationships between the proportion of DRP, DOP and TPP and the TP concentrations in the drainage waters of nine soil series and for 2 years of sampling.

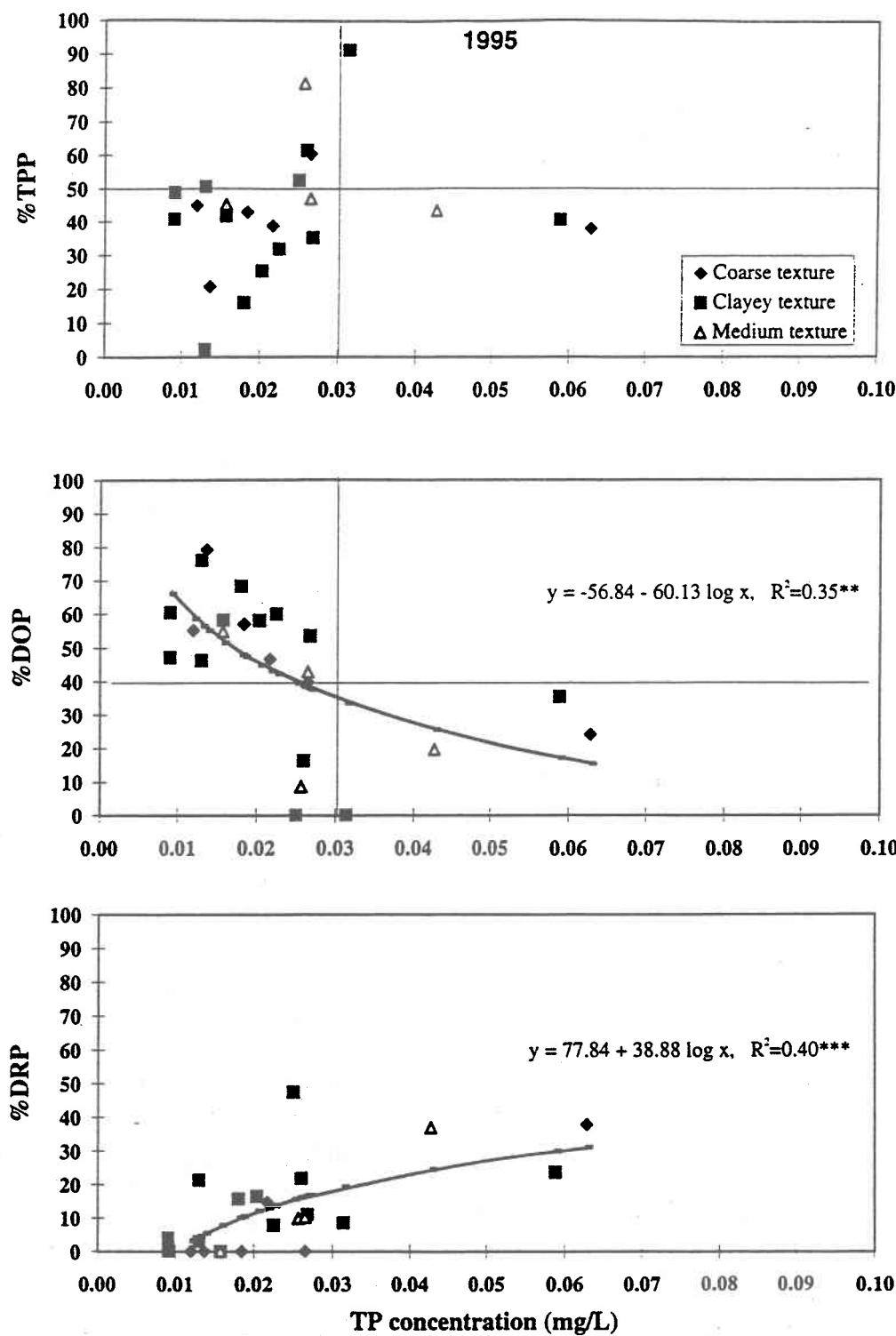


Figure 4b: Relationships between the proportion of DRP, DOP and TPP and the TP concentrations in the drainage waters of nine soil series and for 2 years of sampling.

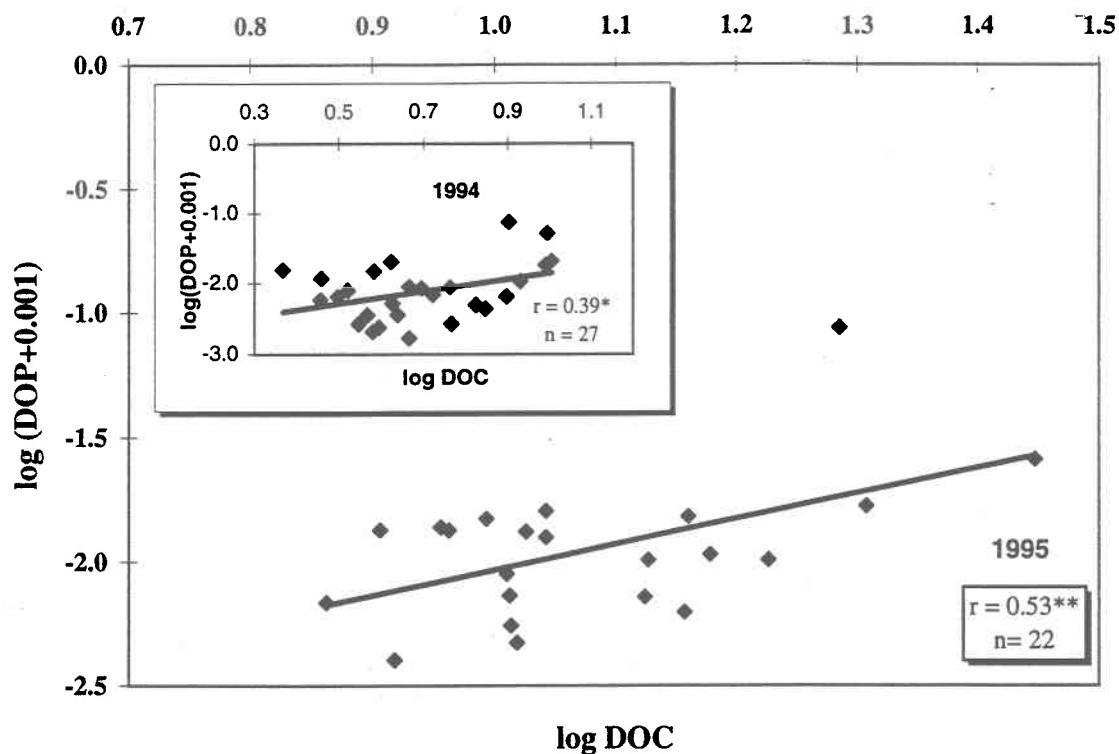


Figure 5: Relationship between the DOC and DOP contents for 27 sites and for both years of sampling.

Table 1: Selected physico-chemical characteristics of the A horizons of the 9 soil series.

Soil series	Classification [†]	pH _(H₂O)	organic matter g kg ⁻¹	sand g kg ⁻¹	clay	Al _{ox} [‡]	Fe _{ox} [‡] mmol kg ⁻¹
Coarse-textured soils							
Medium-textured soils							
Massueville (MS)	Aquic Dystrochapt	6.5	21	808	70	42	21
Joseph (JS)	Typic Humaquept	7.2	46	717	113	35	16
St-Aimé (AI)	Typic Humaquept	7.5	42	454	195	47	29
Aston (AS)	Typic Humaquept	7.6	26	381	327	39	31
Clayey-textured soils [†]							
Kierkoski (KJ)	Typic Humaquept	7.9	24	250	391	48	39
Du Jour (DJ)	Aeric Humaquept	6.9	21	258	500	70	70
St-Urbain (UB)	Typic Humaquept	7.6	33	261	548	80	72
Ste-Rosalie (RO)	Typic Humaquept	7.0	44	171	711	97	126
Providence (PV)	Aeric Humaquept	6.7	51	74	729	137	389

[†] Soil Survey Staff (1975); clayey texture includes sandy clay, silty clay and clay.

[‡] Al_{ox} and Fe_{ox}; ammonium-oxalate extractable Al and Fe.

Table 2: P status of the A horizons of the 9 soil series (min. and max. values of the 3 sites are reported).

Soil series	P_w^{\dagger}	M3P	P_o	P_t	Psi	$\frac{P_{ox}}{(Fe_{ox}+Al_{ox})}$ %
$mg\ kg^{-1}$						
Coarse-textured soils						
Massueville	4.4 - 15.0	91 - 295	72 - 139	566 - 806	190 - 210	16 - 20
Joseph	2.2 - 8.8	44 - 125	55 - 108	756 - 830	45 - 158	14 - 33
Medium-textured soils						
St-Aimé	6.4 - 12.3	56 - 134	116 - 277	731 - 1148	71 - 165	17 - 25
Aston	4.5 - 18.6	57 - 131	82 - 97	756 - 868	59 - 113	13 - 30
Clayey-textured soils						
Kierkoski	3.7 - 6.1	31 - 56	49 - 138	745 - 871	114 - 196	13 - 18
Du Jour	6.4 - 10.4	52 - 72	80 - 260	758 - 1200	191 - 458	10 - 17
St-Urbain	7.8 - 8.7	39 - 106	85 - 147	849 - 1169	256 - 331	11 - 13
Ste-Rosalie	3.1 - 23.6	22 - 120	141 - 262	935 - 1066	279 - 328	7 - 13
Providence	11.4 - 25.5	71 - 133	318 - 476	1307 - 1515	372 - 584	8 - 21

[†] P_w : water-soluble P; M3P: Mehlich-3 extractable P; P_o : total organic P; P_t : total P; Psi: P sorption index; $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$: P saturation index.

Table 3: Probabilities of $> F$ statistic[†] associated with the main sources of variations influencing the drainage water TP concentrations (mg L^{-1}) and the P forms expressed in mg L^{-1} or in terms of proportion of TP.

Sources of variations	$p > F$					
	concentration [‡] in mg L^{-1}			proportion [§] of TP		
	TP	DRP	DOP	TPP	DRP	DOP
Series	0.0096	NS [¶]	0.0212	0.0282	NS	NS
Site (Series)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0056
Year	NS	0.0001	NS	NS	0.0001	0.0013
Year x Series	0.0001	0.0001	NS	0.0001	0.0082	NS
Year x Site (Series)	0.0001	0.0001	NS	0.0001	0.0001	NS

[†] F values calculated with the Wilks' criteria for the repeated measures.

[‡] Analysis performed on the logarithmic transformed values.

[§] Analysis performed on the logratio transformed values.

[¶] NS: Non significant at $\alpha = 0.05$;

Table 4: Number of sites presenting drainage water TP concentrations exceeding the norm of 0.03 mg L⁻¹.

Textural group	<u>Year of sampling</u>	
	1994	1995
a) Coarse texture	3/6	1/6
b) Medium texture	1/6	1/4
c) clayey texture	10/15	4/15
Total	14/27	6/25

Table 5. pH and concentrations of dissolved organic carbon (DOC), NO_3^- and Cl^- in the drainage water of 4 soil series.

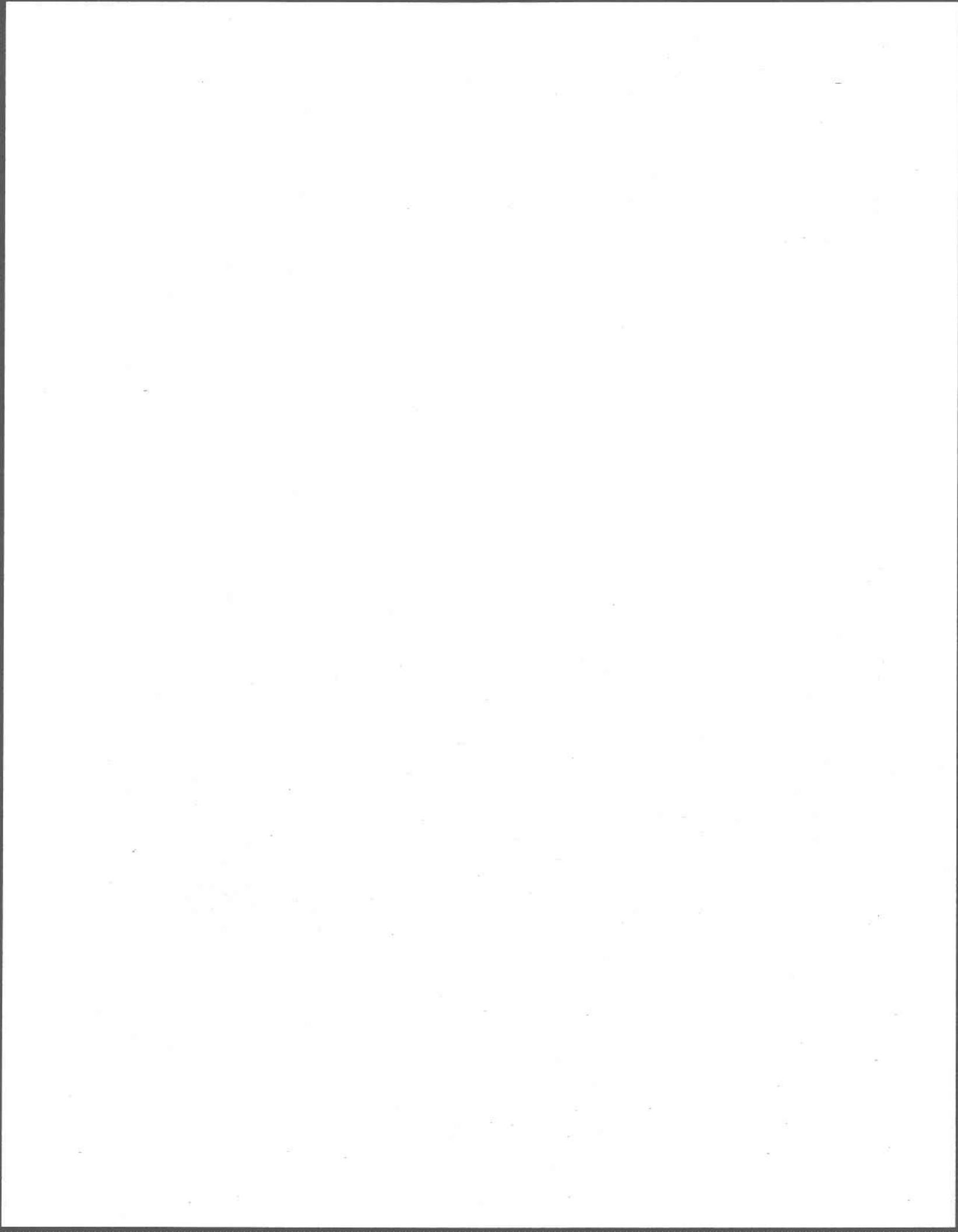
Series/site	pH	1994	1995	DOC		Cl ⁻		NO ₃ ⁻				
				1994	1995	1994	1995	1994	1995			
mg L ⁻¹												
.....												
Coarse-textured soils												
MS1	8.2	7.4		7.65	13.34	347	162	98	374			
MS2	8.1	7.5		7.02	14.37	351	224	119	327			
MS3	8.1	7.6		6.71	13.47	430	288	80	263			
Medium-textured soils												
AS1	8.7	7.9		4.36	10.46	806	287	323	305			
AS2	9.1	7.8		3.96	10.26	421	358	207	293			
AS3	9.2	8.0		4.35	11.12	656	507	167	269			
Clayey-textured soils												
DJ1	8.5	7.8		3.53	15.21	987	194	117	343			
DJ2	8.6	7.8		3.81	12.88	1712	549	258	384			
DJ3	8.4	7.6		5.87	9.85	318	162	450	393			
PV1	8.7	7.6		9.89	28.13	585	156	248	219			
PV2	9.0	7.6		7.99	19.76	631	202	384	348			
PV3	8.8	8.0		5.04	9.09	561	193	105	372			
27-site mean	8.6	7.7		5.43	12.64	749	351	228	279			

Table 6: Pearson's correlations (*r*) between the logarithm of TP contents and other ion concentrations of the drainage waters for nine soil series.

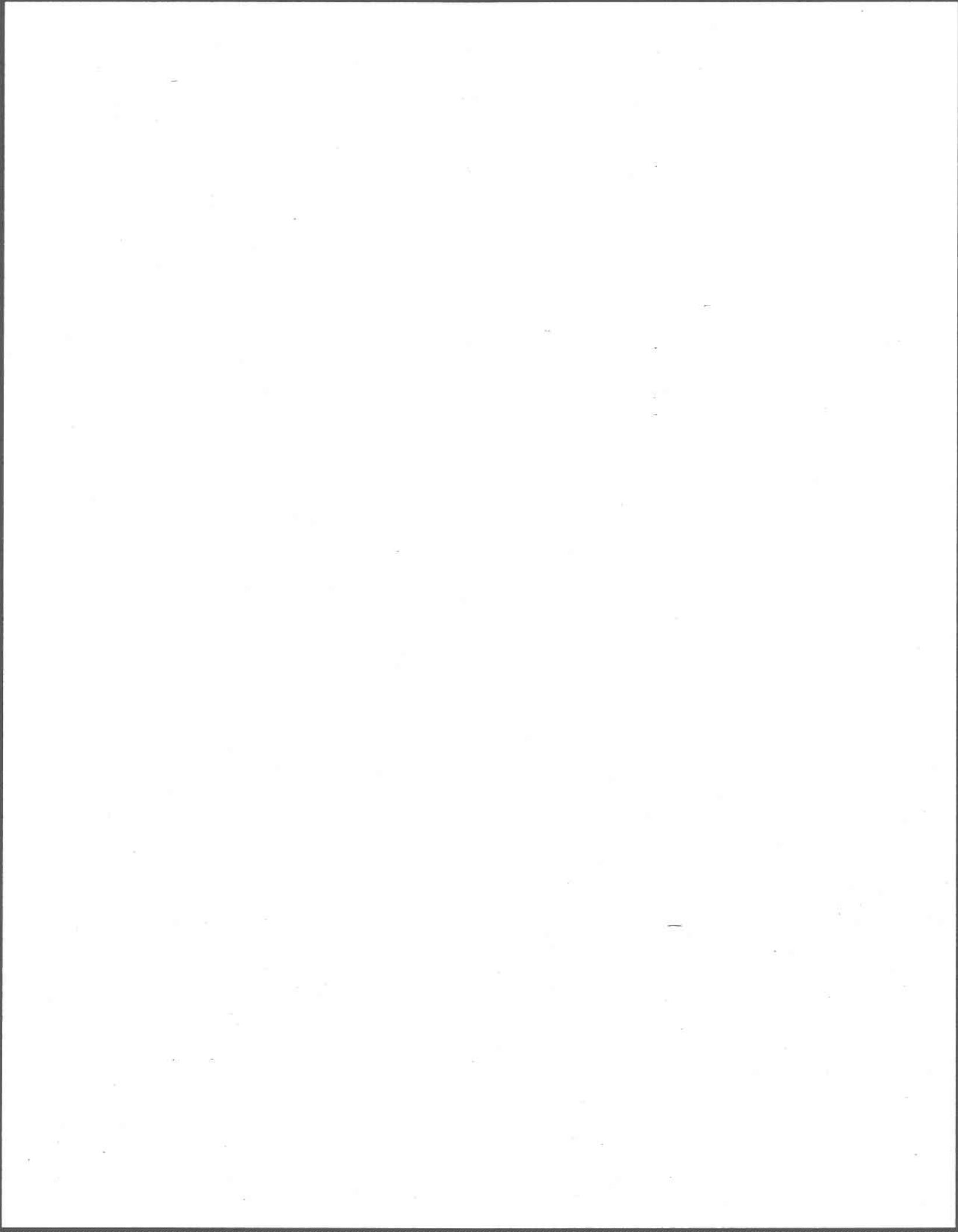
	1994 n=27	1995 n=25
log DOC	0.39*	0.66***
log K	0.63***	0.65***
Ca	-0.25 NS†	-0.58**
log F	0.11 NS	0.57**

*, **, ***: Significant at $\alpha = 0.05$, 0.01 or 0.001 respectively.

† NS: Non significant at $\alpha = 0.05$



ARTICLE 3

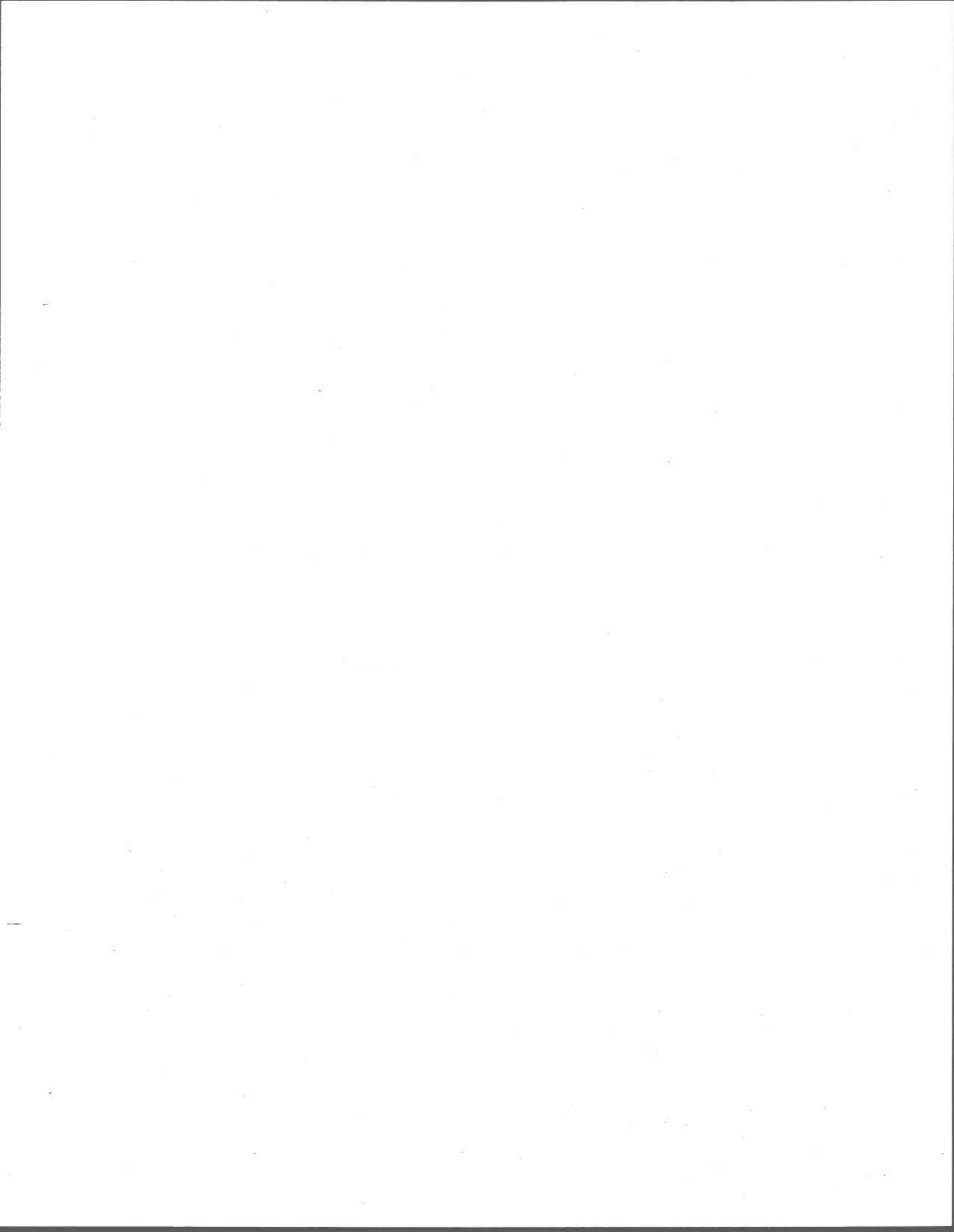


Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis.

1996

**PREDICTION OF DRAINAGE WATER
P CONCENTRATIONS FROM
SURFACE SOIL PROPERTIES**

J. Environ. Qual., (submitted)

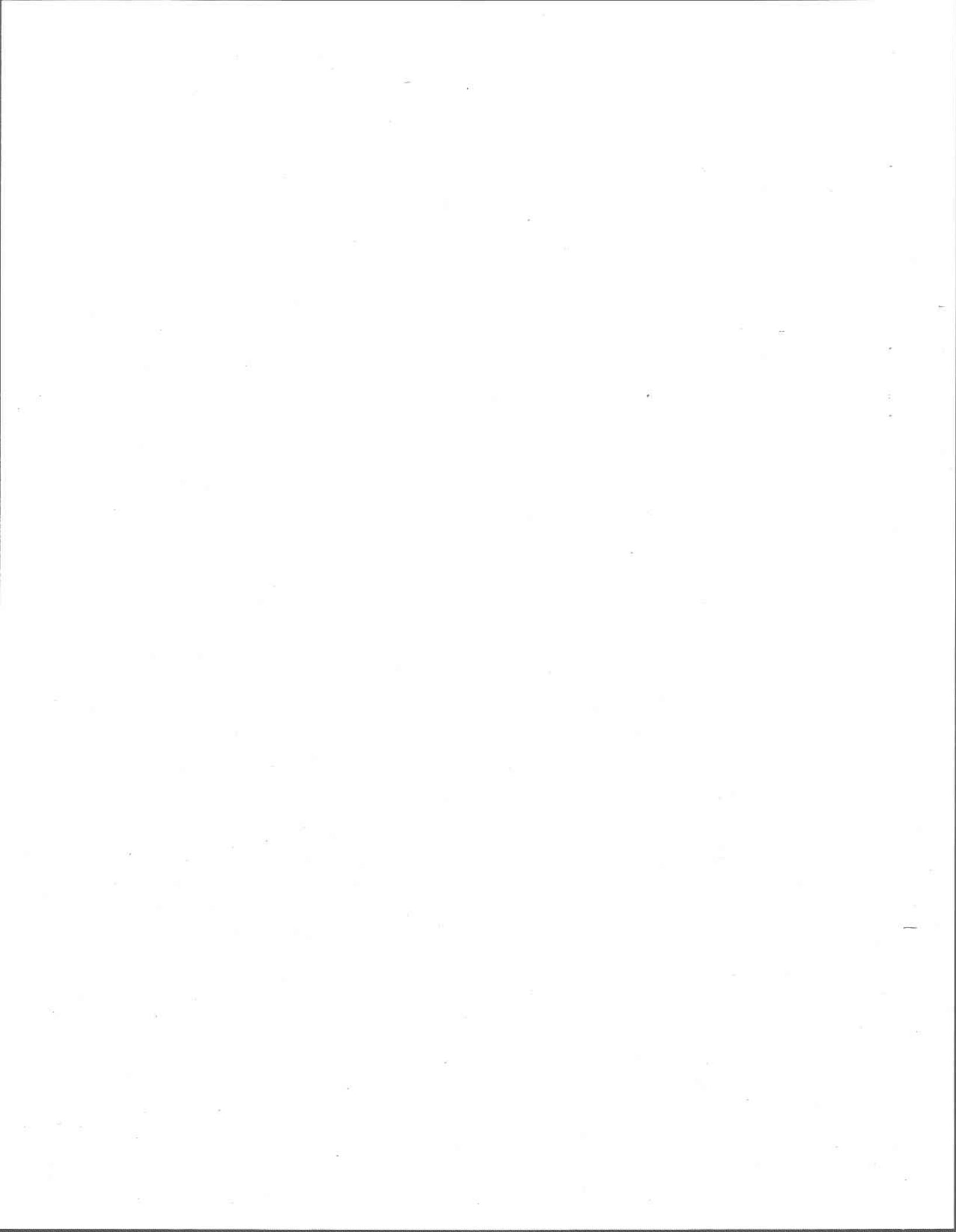


ABSTRACT

It was recently established that the increase of P in drainage water could be related to soil P accumulation. The objective of this study was to predict drainage water P concentration from surface soil properties. Twenty-seven tile-drained sites with a wide range in soil textures were sampled from an intensively cultivated area of the St-Lawrence lowlands in the province of Quebec, Canada. The neutral to weakly alkaline soils and the drainage waters were characterized for their different P forms. Although weak relationships were found between drainage water P concentration (TP) and plow layer P status for the 27 sites taken altogether, reliable predictions were established when grouping soils in more homogeneous classes. For soils with calcareous substratum, 82% of the TP variation was accounted for by the water-soluble P concentration (P_w) and the P saturation index ($P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$) of the A horizon. When grouping clayey sites together, molybdate reactive P concentration of the ammonium-oxalate extract (P_{ox}) and sand content of the 0-5 cm surface layer could explain 66% of the TP variation. The P saturation index appeared to be particularly useful to predict P mobility when considering a range of soils with different sorption capacities. Its significant contribution to explain TP variance in soils with calcareous substratum suggests that the same factors as in acid soils may control the P mobility in weakly alkaline soils. P_w and P_{ox} fractions seem to be the most promising indicators of the risk of P migration through tile-drainage waters.

Key words: Phosphorus, drainage water, P leaching, P saturation, oxalate extractable P.

Abbreviations: P, phosphorus; TP, total P in drainage water; P_w , water-soluble P; M3P, Mehlich-III extractable P; P_t , total soil P; P_{ox} , molybdate reactive P extracted with $NaOH+Na_2EDTA$; P_o , organic P; P_{ox} , molybdate reactive P in the ammonium-oxalate extract; P_{ox} , ammonium-oxalate extractable P;



INTRODUCTION

The St-Lawrence lowlands at the south-east of Montreal are one of the most productive agricultural region of the province of Quebec, Canada. Imperfectly to poorly drained soils showing intense gleying cover 89% of the area (Nolin et al., 1991) and, consequently, most soils need to be tile-drained for adequate crop production. In a survey on soil degradation in Quebec, Tabi et al. (1990) evaluated that overfertilization in K and P was the second most important soil degradation phenomenon for this region after deterioration of the structure. Soil degradation is also threatening surface water quality because row crops such as corn have been reported to increase the erosion in the St-Lawrence lowlands and to enrich water in P (Grimard, 1990). Considering the flat topography of the region (typical slope of 0 - 3%), enhanced P leaching from overfertilized tile-drained soils may also be a significant source to stream and river waters (Simoneau, 1996) but its contribution to P contamination of water bodies is not well documented.

Different studies have shown that, in intensively cultivated areas, long term fertilization has led to P accumulation in plow layers (Mozaffari and Sims, 1994) as well as in subsurface horizons (Simard et al., 1995). This accumulation has in turn resulted in an increase of bioavailable P (Simard et al., 1995) or dissolved P in runoff waters (Sharpley, 1995). Although P leaching is normally considered only in areas of coarse-textured or organic soils (Sharpley et al., 1993), the increase of labile pool as a result of P accumulation could mean that this source of P to surface waters is no longer negligible. Breeuwsma and Reijerink (1992) suggested that P leaching was the main component of eutrophication in watersheds characterized by concentration of animal productions and in which most agricultural soils were sandy and overfertilized. They proposed a saturation index ($P_{ox}/[Fe_{ox}+Al_{ox}]$) as a possible tool to characterize maximum P level in soil above which P concentration of leaching water would exceed the water quality standards. Recently, Smith et al. (1995) reported a weak but significant increase of soluble P in drainflow in response to P accumulation in a gleyed, tile-drained soil. Heckrath et al. (1995) have also established a direct relationship between high soil P levels and drainage water P contamination for a weakly alkaline, clay loam soil. They proposed that the energy of P sorption was low once a critical soil P content has been reached. Their findings are in good agreement with the notion of soil P saturation and suggest that P saturation could be considered as a factor controlling P mobility not only in acid sandy soils but also in fine-textured more alkaline soils (Heckrath et al., 1995). However, this study is limited to a single site and other studies are needed to precise P mobility in alkaline soils.

With many soils presenting high levels of Mehlich 3-extractable P and weakly alkaline conditions, agricultural soils of the St-Lawrence lowlands area were chosen to further investigate the risk of P leaching. The main objectives of this study were (i) to assess the P status of nine poorly drained soil series presenting neutral to weakly alkaline conditions and (ii) to predict drainage water P concentrations from surface soil properties.

MATERIALS AND METHODS

Soil Sampling

Nine poorly drained soil series from the St-Lawrence lowlands in the province of Quebec, Canada, were chosen to represent a gradient in clay content (Table 1). For each soil series, three tile-drained sites were chosen from large units on soil maps and sampled in four layers: 0 - 5 cm, A, B and C horizons. From each site, three sampling locations, spaced every 10 m, were sampled and for each location, a composit sample of at least five 7-cm cores was taken for each soil layer. Most sites were under a corn (*Zea mays* L.) /soybeans (*Glycine max* Merrill.) rotation.

Soil Characterization

Soil pH was measured in distilled water with a soil/solution ratio of 1:2. Organic carbon content was determined by wet oxidation (Tiessen and Moir, 1993); organic matter content was estimated as the organic C content multiplied by 1.724. Particle-size analysis was performed with the hydrometer method (Sheldrick and Wang, 1993) except for soils very rich in clay for which the pipette method was preferably used (Gee and Bauder, 1986). Exchangeable cations (cmol kg^{-1}) were extracted with 0.1M BaCl_2 according to Hendershot and Duquette (1986). Ammonium-oxalate extractable contents in Al and Fe (Al_{ox} , Fe_{ox} ; mmol kg^{-1}) were obtained as described by Ross and Wang (1993). Mehlich-III extractable P (M3P), K, Ca and Al contents were also determined (Tran and Simard, 1993).

Phosphorus Status

Water-soluble P (P_w) was measured in a 1:27 (weight/volume) ratio of soil/water according to a modification of Sissingh (1971) procedure. Briefly, 2 mL of distilled water were added to 1 g of dry soil for an initial contact time of 22 h. Twenty-five mL of distilled water were then added and the mixture shaken for 1 h. The P_w was determined colorimetrically (Watanabe and Olsen, 1965) after centrifugation at 27 000 g. Resin-P contents were determined with a Dowex 1-X8 anion exchange resin in HCO_3^- form according to Hedley et al. (1982). Organic P was extracted with 0.025 M NaOH + 0.05 M

Na_2EDTA (Bowman and Moir, 1993). Molybdate reactive P in these extracts (Pi_0) was directly determined with the molybdate blue method (Watanabe and Olsen, 1965). The extracts were then digested with persulfate according to Bowman (1989) and total P in the digested extracts measured with the blue method. Organic P content (P_o) was calculated as the difference between the total and the Pi_0 content. Molybdate reactive P (Pi_{ox} ; mmol kg^{-1}) was also measured in the oxalate ammonium extracts by the molybdenum blue method. The oxalate extracts were then digested with $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SeO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (Rowland and Grimshaw, 1985) and the total concentration of P in the oxalate digested extracts (P_{ox}) determined with the metavanadate method (Tandon et al., 1968). Two saturation indices (Breeuwsma and Reijerink, 1992) were calculated (%): $\text{Pi}_{ox}/(\text{Fe}_{ox}+\text{Al}_{ox})$ and $\text{P}_{ox}/(\text{Fe}_{ox}+\text{Al}_{ox})$. Total soil P contents (P_t) were obtained after digestion of soil samples with $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SeO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (Roland and Grimshaw, 1985). The P sorption index (Psi) was measured by contact of 1.5 g P kg^{-1} soil (added as KH_2PO_4) for 18 h at a soil/solution (0.02 M KCl) ratio of 1:20. The Psi was calculated as the quotient $X (\log C)^{-1}$, where X represents the amount of P sorbed (mg kg^{-1}) and C is the P concentration in solution (mg L^{-1}) at the end of the contact period (Bache and Williams, 1971).

Drainage Water Sampling and Analysis

At each soil sampling site, triplicate drainage water samples were collected in 1994 and in the fall of 1995 at the drain outlets. In each case, drains were running freely. Three drops of chloroform were immediately added to the bottle to inhibit microbial activity. Water samples were analyzed within 3 days or frozen at -10°C until further analysis were performed. Unfiltered waters were digested with persulfate according to a modification of the AOAC method (Association of Official Agricultural Chemists, 1995). Total P (TP) was measured in the digested extracts by the molybdenum blue method (Watanabe and Olsen, 1965). Since the P concentration of many samples was near the detection limit (0.01 mg L^{-1}), P was added in all samples prior to the colorimetric determination in order to achieve a background level of 0.1 mg L^{-1} .

Statistical Analysis

Normality of variable distributions was first checked and transformations were made when necessary. In general, non-normal variables expressing concentrations were log-transformed whereas a square root transformation was the most appropriate to achieve normality for variables expressing a ratio such as Psi (except for $\text{P}_{ox}/[\text{Fe}_{ox}+\text{Al}_{ox}]$ ratio) and for sand content. Pearson's correlations and analysis of variance decomposed according to a nested design (Webster and Oliver, 1990) were also carried out. Principal component

analysis with a varimax rotation was performed on the 34 soil variables. These variables were properties characterizing soil texture, nutrient availability and P status of the soils as well as ratios of properties such as clay- and $(Al_{ox}+Fe_{ox})$ -organic matter content, which were proposed by Sharpley (1983) to be good indices of the interactive specific surface on which P is sorbed or desorbed. For each factor, only the variables presenting high loading were selected and introduced in the regression models. From the 34 original variables, 20 were retained.

STEPWISE regressions were first carried out and the results were compared to the 4 subsets of 2 independent variables maximizing the R^2 (PROC REG SELECTION=RSQUARE STOP=2; Freund and Littell, 1991). For each year, one equation for the 0-5 cm layer and for the A horizon was then selected on the basis of the residual plot analysis as well as on the meaning of the chosen IV. All analyses were realized with the SAS system (SAS Institute, 1988).

RESULTS AND DISCUSSION

P Status of the Sites

The P status of the A horizons varied widely across sites (Table 2). The P_w and M3P contents as well as the $P_{ox}/[Fe_{ox}+Al_{ox}]$ ratio were significantly different within soil series but the large variation between sites prevented the difference between soil series from being significant at $\alpha=0.05$. Nevertheless, significant differences between soil series were found for the Psi and the P_o and P_t contents. A large proportion of the soils from this intensively cultivated area are known to be overfertilized (Tabi et al., 1990) and the P status of the sampled sites reflected this fact. For instance, the M3P concentrations of 9 of the 27 sites were excessive in the A horizon ($> 112 \text{ mg P kg}^{-1}$; Conseil des Productions végétales du Québec, 1996) and more than 50% of the sites exceeded the critical level of 57 mg P kg^{-1} for corn growth (Simard et al., 1991; Figure 1). The PV soil series, which had the largest clay content, also presented the highest P_w , P_o and P_t contents (Figure 1). The Psi values were generally higher in clayey (> 200) than in coarse- to medium-textured soils (< 200). Inversely, the saturation index tended to be higher in coarse- to medium-textured ($> 15\%$) than in clayey soils ($< 15\%$).

Weak but significant correlations were found between the saturation index of the A horizon and the M3P content of A and B horizons for the 27 sites taken altogether (Table 3). The P_o contents of the A horizons were positively related to P_o contents of the B and C horizons. Comparable but weaker correlations were also established between the P_w , M3P or

P_t contents in the A horizon and their respective contents in B and C horizons. This suggests that the P_o content of the A horizon is a better predictor of the P status of lower horizons than the P_w , M3P or P_t . The P_o contents of each horizon were positively and strongly correlated ($p<0.001$) to the $(Fe_{ox}+Al_{ox})$ and clay contents of the same horizon (data not presented).

Drainage Water P Concentrations

Concentrations and forms of P in drainage water have been reported in details elsewhere (Beauchemin et al., 1996b). Only the points relevant to this study are briefly reviewed here. TP concentrations were significantly different between soil series, sites of a same soil series as well as between sampling years. TP concentrations ranged from 0.01 to 1.17 mg P L⁻¹; the highest TP concentrations were associated with the PV soil series having the largest clay content (Table 4). The TP concentrations were generally higher in 1994 than in 1995; 10 of the 14 sites exceeding the local water standard quality of 0.03 mg TP L⁻¹ (Ministère de l'Environnement du Québec, 1993) in 1994 were clayey soils. More than 50% of the TP was as particulate P for the TP concentrations ≥ 0.03 mg TP L⁻¹ in 1994 whereas dissolved organic P was the dominant form (> 40%) in 1995. These results, along with the precipitation patterns of both years, suggested that preferential flow was important in 1994 (Beauchemin et al., 1996b). No significant correlation were found between the drainage water TP concentrations and the different physico-chemical properties of the A horizon for all sites after excluding the two outliers TP concentrations from the PV1 and PV2 sites.

Prediction of Drainage Water TP Concentrations from Soil Properties of the A Horizons

Since previous results on P forms of drainage water indicated that different mechanisms of P transport were probably involved in the 2 sampling years (Beauchemin et al., 1996b), separate regression equations were calculated for each year. This aimed at determining which soil variables had the best potential to predict drainage water TP concentrations for 2 different modes of P transport through soil profile. Regressions were performed only for TP concentrations because Haygarth et al. (1995) showed that the storage environment as well as the time elapsed since the sampling could significantly influence dissolved reactive P concentrations (DRP). In addition, even though DRP is the most available fraction for algal growth in the short term (Smith et al., 1995), the total P loss to drainflow needs to be predicted to assess the whole potential of contamination.

Significant but weak relationships were found between drainage water TP concentration and surface soil properties for the 27 sites taken altogether (Table 5). Properties

of the 0-5 cm layer or A horizon could explain 40 to 50% of the variation in drainage water TP concentrations. However, the residual plots showed heteroscedasticity in the errors which was attributable to the outlier PV1 and PV2 sites having very high TP concentrations. After excluding the PV soil series, the percentage of variation explained by the models was lowered to 30%. Much more satisfactory relationships were found when grouping soils into homogeneous classes showing specificity of processes involved. Predictions of TP concentrations for all clayey sites were still influenced by the PV outliers but reliable relationships were found after excluding this soil series.

Overall, the most useful soil variables to predict drainage water TP concentrations were sand or clay content, organic matter content, P concentration (mainly P_w , P_t or P_{IO_x}) and P saturation index (Table 5). In general, the coefficients of determination were higher in 1995 than in 1994. This can be related to the fact that the drainage water sampling in 1994 was realized in two parts (spring and fall) which resulted in greater variation in TP concentrations for this year. Preferential flow also probably influenced the drainage water TP content in the fall of 1994. Consequently, the contribution of weather conditions to TP variation, for which the model could not account for, was larger in 1994 than in 1995. For these reasons, the regressions found for TP in 1994 will not be further discussed. The 1995 regressions established for coarse- to medium-textured sites will not be analyzed either since the significance of the regression was weak for the 0-5 cm layer ($R^2=0.57$; $p<0.05$) and absent for the A horizon ($R^2=0.48$; $p>0.05$). Only the best and reliable predictions, those found in 1995 when grouping (1) soil series with calcareous substratum and (2) clayey sites except PV, will be discussed.

Soil with calcareous substratum. For soils with calcareous substratum (effervescence noted in the C horizon after contact with 0.1 M HCl), 70% of the variation in TP was explained by either the P_w or M3P contents of the A horizon (Figure 2). From these equations, it is estimated that P_w concentrations $\geq 12 \text{ mg kg}^{-1}$ or M3P concentrations $\geq 110 \text{ mg kg}^{-1}$ will result in TP concentrations exceeding the Quebec standard water quality ($0.03 \text{ mg TP L}^{-1}$; Ministère de l'Environnement du Québec, 1993). On a weakly alkaline clayey soil, Heckrath et al. (1995) reported that drainage water P concentrations were closely related to P content of the plow layers when amounts of Olsen-P were greater than 60 mg kg^{-1} . Our results show that such relationship can be extended to soils with A horizon of lower P content since $60 \text{ mg Olsen-P kg}^{-1}$ is approximatively equivalent to $150 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ (Tran et al., 1990) and most of our soils fall below this point. The calculated limit of $110 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ which is associated with a $\text{TP} = 0.03 \text{ mg L}^{-1}$ for the group of soils considered supports the

proposed Quebec regulation. This regulation stipulates that soils presenting high to excessively high level of P should not receive amounts of P in excess to crop requirements (Ordre des Agronomes du Québec, 1996). For corn and soybeans, a M3P content of 112 mg M3P kg⁻¹ is considered as excessively rich. On these soils, only starter P fertilizer (20 kg P₂O₅ ha⁻¹) is recommended for corn whereas no P is recommended for soybeans (Conseil des productions végétales du Québec, 1996). This critical value is slightly lower than the maximum limit adopted in Arkansas. In Arkansas, a 2-step approach has been defined in their management guidelines to control soil P. Mineral P fertilizer are no longer recommended when soils present ≥ 50 mg M3P kg⁻¹ but manure can be applied until soils reach 150 mg M3P kg⁻¹. For larger M3P soil content, all P inputs should be eliminated (Gartley and Sims, 1994).

The variation in TP explained by the regression was increased to 82% when the $P_{\text{ox}}/(Al_{\text{ox}}+Fe_{\text{ox}})$ saturation index was included with the P_w content in the model (Figure 3); a comparable relationship ($R^2=0.78$) was obtained with P_w and $P_{\text{ox}}/(Al_{\text{ox}}+Fe_{\text{ox}})$. This confirms previous results of a kinetic study on a gleyed acidic soil under contrasting land uses showing that risk assessment of P leaching should integrate an intensity parameter of P desorption (P_w) as well as a capacity term related to P accumulation ($P_{\text{ox}}/(Al_{\text{ox}}+Fe_{\text{ox}})$; Beauchemin et al., 1996a). Critical values of the saturation index were determined for a range of P_w contents by substituting the standard water quality concentration of 0.03 mg L⁻¹ in the equation of Figure 3 (Table 6). The results imply that the higher the P saturation index is, the lower the P_w contents of the A horizon need to be to observe P contamination of drainage water. Since clayey soils tended to show a lower saturation index than coarse- or medium-textured soils (Figure 1), those with calcareous substratum (KI, UB) are susceptible to maintain higher P_w concentration than medium-textured soils (AI, AS) without leaching P in drains as long as preferential flow is restricted. Sharpley (1995) has also observed that the potential for P loss in runoff waters after poultry litter application was greater for low than high P sorbing soils. However, the relatively good sorption capacity of clayey soils is counterbalanced by their vulnerability to cracking upon drying. From this point of view, drainage water is at more risk to be contaminated with P in clayey than in medium-textured soils because not only particulate P will move downwards in clayey soils with preferential flow but also larger amounts of dissolved P will be lost in the drains.

For a P_w content ≥ 12 mg kg⁻¹, calcareous soils with a $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ ratio larger than 16% (or $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}}) \geq 20\%$) are likely to show a drainage water TP concentration ≥ 0.03 mg L⁻¹ (Table 6). These values are comparable to the $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})=25\%$ or the

$P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})=23\%$ proposed for acid soils by Breeuwsma and Reijerink (1992) or Yuan and Lavkulich (1995) respectively. The slightly lower values found in this study are partially explained by the more stringent $0.03 \text{ mg TP L}^{-1}$ water quality standard in Quebec than in the latter studies (equivalent to $0.15 \text{ mg TP L}^{-1}$). Their limits were also estimated from parameters derived from sorption studies whereas ours was derived from values from *in situ* sampling. The significant contribution of the $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ saturation index in predicting TP suggests that this ratio is a reliable indice of P mobility even for weakly alkaline soils. Pierzynski et al. (1990) have shown that, in excessively fertilized soils, P in P rich particles was mostly associated to Al in amorphous solid phases even in neutral to weakly alkaline soils. This may explain the importance of $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ in predicting TP since the ammonium-oxalate solution extracts mainly noncrystalline inorganic forms of Fe and Al and organically bound Fe and Al from soils (Ross and Wang, 1993). The results of this study further indicate that the risk assessment of water P contamination from relatively homogeneous soil groups would benefit from the determination of the $P_{\text{ox}}/(Fe_{\text{ox}}+Al_{\text{ox}})$ ratio because the ratio can be used to predict P contamination of subsurface flow as well as P enrichment of runoff waters (Sharpley, 1995; Pote et al., 1996). However, the usefulness of the ratio might be limited at a watershed scale since P_{ox} content is site-specific and probably subject to temporal variation to greater extent than Al_{ox} or Fe_{ox} . Therefore, the best use of the ratio might be in soil mapping at farm scale where the soil P_{ox} content can be regularly tested.

Clayey sites except PV. When grouping clayey sites together (except the PV soil series), a significant relationship ($\alpha=.05$) was found between the logarithm of TP in 1995 and the logarithm of P_{o} content of the 0-5 cm layer ($R^2=0.44$; Figure 4) or A horizon ($R^2=0.42$). The relationship was particularly evident when the TP concentrations were $< 0.03 \text{ mg L}^{-1}$. Dissolved organic P was the dominant P form in the 1995 drainage water at TP concentrations $< 0.03 \text{ mg L}^{-1}$ (Beauchemin et al., 1996b). The P_{o} fraction is mainly composed of mostly labile inorganic P but the extraction can also result in the hydrolysis of P_{o} (Bowman, 1989). Therefore, the P_{o} fraction may include easily hydrolyzable P_{o} . The significant relationship between P_{o} and TP suggests that other less labile inorganic P forms, apart from those commonly determined by water-soluble or Mehlich-III extractions, as well as easily hydrolyzable P_{o} forms are important when assessing P mobility in soils. When the sand content of the 0-5cm layer was introduced as a second IV, the proportion of the variation of TP explained by the model was increased to 56%. An even larger part of the variance (66%) was explained when considering the sand content and the P_{ox} content (Figure 5). Although this regression was not as suitable as it should because of the non-

orthogonality of the IVs, it met the four assumptions of regression analysis and was thus retained as satisfactory.

Similarly to the discussion of the previous section (Table 6), the Figure 5 shows that the critical $P_{i\text{ox}}$ values at a TP concentration of 0.03 mg L⁻¹ are inversely related to the sand content of the 0-5 cm layer, ranging from 19.8 mmol kg⁻¹ at 90 g sand kg⁻¹ to 11.2 mmol kg⁻¹ at 490 g sand kg⁻¹. The sand content is negatively related to the clay content ($r=-0.66$; $p=0.02$; $n=12$) as well as to the A_{lox} ($r=-0.58$; $p=0.05$; $n=12$) or $A_{\text{lox}}+F_{\text{eox}}$ contents ($r=-0.57$; $p=0.05$; $n=12$). Therefore, the results may indicate that, among clayey sites, soils particularly rich in clay have better P sorption capacities than those with lower clay contents, and could thus have larger $P_{i\text{ox}}$ contents without leaching P in concentration above the norm. In contrast to the regression obtained for soils with calcareous substratum, the saturation index did not show up as a better IV than the P content alone to predict TP in clayey soils. This is related to the fact that clayey soils have comparable sorption capacities whereas in the calcareous soils, those properties were very different in medium-textured sites compared to clayey soils. The saturation index is thus particularly suitable when considering a range of soils with different sorption capacities. Similarly, Sharpley (1995) have shown that the relationship between P in runoff waters and soil P content varied with soil types but was unique if the soil P sorption saturation was used instead of the soil P content alone. The Figure 5 also stresses that $P_{i\text{ox}}$ better predicts, in clayey soils, drainage water P contamination than P_w or M3P. In addition, $P_{i\text{ox}}$ was more efficient than P_{ox} content to predict TP concentration because only 56% of the TP variance could be explained by the sand and the P_{ox} contents (data not shown). $P_{i\text{ox}}$ was not significantly correlated to either P_w ($r=0.42$; $p=0.17$; $n=12$) or M3P ($r=0.41$; $p=0.18$; $n=12$) but was well related to P_i ($r=0.78$; $p=0.002$; $n=12$). As ammonium-oxalate solution extracts organically complexed Al and Fe, $P_{i\text{ox}}$ includes a part of the variation due to P_i . The $P_{i\text{ox}}$ fraction also represents the molybdate reactive P sorbed by amorphous Al and Fe oxyhydroxides (Freese et al., 1992). Van der Zee et al. (1987) have estimated that up to 33% of P_{ox} was reversibly sorbed P. According to Lookman et al. (1996), all oxalate-extractable P in soil should be considered to be potentially mobile and 5 to 20% of P_{ox} is labile. This proportion is likely to be larger with $P_{i\text{ox}}$ than P_{ox} . Le Mare (1982) has further shown that exchangeable P was largely controlled by A_{lox} . In regard to these results, $P_{i\text{ox}}$ fraction could thus be seen as a good indicator for the environmental fate of P since it integrates the variance of the two main pools associated with P mobility: the exchangeable inorganic and the easily hydrolyzable organic pools.

Gartley and Sims (1994) questionned the utility and significance of traditional soil P tests to serve as environmental indicators. According to these authors, other good candidates such as resin-P or Psi should be tested. The results of this study show that neither resin-P nor Psi were as useful as P_w , P_{iox} or the saturation index in predicting the drainage water TP content of the studied soils. In soils with calcareous substratum, P_w could explain a slightly larger part of the variance in TP content than M3P. Thus, P_w and P_{iox} (in terms of concentration or included in the saturation index) seem the most promising candidates for an environmental use. Pote et al. (1996) have also shown that P_w , P_{ox} and the saturation index were better related to DRP concentrations of runoff waters than other traditional soil test P methods (M3P, Olsen or Bray-Kurtz P).

The PV series behaved differently from the other clayey soils. The PV1 and PV2 sites, in particular, presented very high drainage water TP concentrations. Compared to the RO sites which had a comparable clay content, their saturation index was relatively high (>15%). In addition, that soil series was the most susceptible of the clayey soils to cracking (Beauchemin et al., 1996b). The very high TP concentrations observed in the drainage water from the PV soils could thus be the result of a higher soil P saturation degree as well as a higher vulnerability to preferential flow than other clayey soils.

CONCLUSIONS

The 27 studied sites of the St-Lawrence lowlands were characterized by high P contents in the plow layers, with 33% of the sites classified as excessively rich in extractable P in regard to corn and soybeans needs and 50% of the sites exceeding the critical level for corn growth. Although weak relationships were found between drainage water P concentration and soil P status for the 27 sites taken altogether, predictions were improved by grouping soils in more homogeneous classes. For soils with calcareous substratum, 82% of the TP variance was explained by the $P_{iox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ ratio and the P_w concentrations of the A horizon. The significant contribution of the $P_{iox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ ratio in the prediction of TP concentrations suggests that P mobility in excessively fertilized, weakly alkaline soils may be controlled by the same factors as those in acidic soils. For the clayey soils, the P_{iox} and the sand contents of the 0-5 cm top layer accounted for 66% of the TP variation. The $P_{iox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ ratio appeared to be a particularly useful indice of P mobility when considering a range of soils with different sorption capacities. For soils presenting relatively comparable sorption properties, the P_{iox} content alone permitted to achieve the same goal. In either cases, the P_{iox} fraction was an efficient indicator of the TP content of tile drainage waters; the P_{iox} fraction also appeared to be more efficient than P_{ox} in these predictions. For

this reason, the $P_{i\text{ox}}$ content should be measured, along with Al_{ox} and Fe_{ox} , in soil surveys devoted to risk assessment of drainage water P contamination. Based on the R^2 values of the regressions, it is difficult to conclude on the best soil sampling depth since it depended on the soil class considered. The soil sampling depth has also to be adjusted according to the aim of the sampling. If P contamination of runoff waters is to be predicted at the same time as P contamination of drainage water, sampling the top 5 cm would be sufficient.

A unique critical value of P accumulation could not be determined for all soils but the significance of the relationships established for different soil groups shows that P accumulation in intensively cultivated soils is clearly contributing to P contamination of drainage waters, at least in nearly levelled, tile-drained soils. It also points out the importance of developing predictive tools as well as management practices which are adapted to different soil groups if maximum impact on water quality is to be reached. Although the same factors seem to control P mobility in weakly alkaline and acid soils, the critical value of P accumulation resulting in an increase of P desorption will differ with the nature of the soil considered (pH conditions, pedogenetic processes involved) and with the standard water quality adopted. For gleyed soils with calcareous substratum, it has been estimated that P concentrations in the A horizon greater than $110 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ were likely to induce drainage water P contamination above the standard water quality. With many soils of Quebec already presenting extractable P contents above the critical value for corn growth, regulations to limit P inputs in those fields should no longer be delayed because the agronomic benefits from P fertilization on a non to low-responsive soil are largely suppressed by the negative impacts on surface and subsurface water quality. Previous results in a watershed devoted to animal production and dominated by acidic podzols suggested that agricultural soils were contributing to a greater extent than forest soils to P contamination of drainage waters (Simard et al., 1995). The relationship between P content of the A horizon and drainage water P concentration obtained in the present study supports these conclusions and enlightens the need to extend similar research on other soils in order to determine their critical limit of P accumulation.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this project was provided by an Eco-Research scholarship and by the CORPAQ program of the Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec. We are also grateful to M. Deschênes and S. Côté for their help in the laboratory work. Thanks are extended to Dr. M.C. Nolin and Dr. T. S. Tran for review of an early version of this manuscript.

REFERENCES

- Association of Official Agricultural Chemists. 1995. Official methods of analysis of AOAC International. 16th ed. Volume 1. Agricultural chemicals; contaminants; drugs. Arlington, Virginia, U.S.A.
- Bache, B. W., and E. G. Williams. 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22: 289-301.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, and D. Cluis. 1996a. P sorption/desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.* 25:1317-1325.
- Beauchemin, S., R.R. Simard, and D. Cluis. 1996b. Forms and concentrations of P in drainage water of tile-drained soils in the St-Lawrence lowlands. *J. Environ. Qual.* (submitted).
- Bowman, R. A. 1989. A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 362-366.
- Bowman, R. A., and J. O. Moir. 1993. Basic EDTA extractant for soil organic phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1516-1518.
- Breeuwsma, A., and J. G. A. Reijerink. 1992. Phosphate-saturated soils: a "new" environmental issue. p.79-85. In G. R. B. ter Meulen, W. M. Stigliani, W. Salomons, E. M. Bridges, & A. C. Imeson (Eds.). Chemical time bombs. Proc. of the European conference held in Veldhoven, published by the Foundation for Ecodevelopment, Hoofddorp, The Netherlands. 2-5 september 1992.
- Conseil des Productions Végétales du Québec. 1996. Guide de référence en fertilisation. 2e édition, Agdex 540, 128 p.
- Freese, D., S. E. A. T. M. Van der Zee, and W. H. Van Riemsdijk. 1992. Comparison of different models for phosphate sorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. *J. Soil Sci.* 43: 729-738.
- Freund, R.J., and R.C. Littel. 1991. SAS system for regression. 2nd ed. SAS Institute Inc. Cary, NC. USA. 210 p.
- Gartley, K. L., and J. T. Sims. 1994. Phosphorus soil testing: environmental uses and implications. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 25: 1565-1582.
- Gee, G. W., and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. p. 383-411. In A. Klute (Ed.), Methods of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSA, Madison, WI.
- Grimard, Y. 1990. Qualité générale de l'eau au Québec. p. 24-37. In C.P.V.Q. Colloque sur la conservation de l'eau en milieu agricole, Québec, 12-13 février.

- Haygarth, P. M., C. D. Ashby, and S. C. Jarvis. 1995. Short-term changes in the molybdate reactive phosphorus of stored soil waters. *J. Environ. Qual.* 24: 1133-1140.
- Heckrath, G., P. C. Brookes, P. R. Poulton, and K. W. T. Goulding. 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *J. Environ. Qual.* 24: 904-910.
- Hedley, M. J., J. W. B. Stewart, and B. S. Chauhan. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 970-976.
- Hendershot, W. H., and M. Duquette. 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 605-608.
- Lamontagne, L. 1991. Étude pédologique du comté de St-Hyacinthe (Québec). Volume 1. Description et interprétation des unités cartographiques. Centre de recherches sur les terres. Direction générale de la recherche. Agriculture Canada. 126 p.
- Le Mare, P. H. 1982. Sorption of isotopically exchangeable and non-exchangeable phosphate by some soils of Colombia and Brazil, and comparisons with soils of southern Nigeria. *J. Soil Sci.* 33: 691-707.
- Lookman, R., H. Geerts, P. Grobet, R. Merckx, and K. Vlassak. 1996. Phosphate speciation in excessively fertilized soil: a ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy study. *European J. Soil Sci.* 47: 125-130.
- Ministère de l'Environnement du Québec. 1993. Critères de qualité de l'eau. Service d'évaluation des rejets toxiques et Direction de la qualité des cours d'eau. MENVIQ, Envirodoq EN930144. 425p.
- Mozaffari, M., and J. T. Sims. 1994. Phosphorus availability and sorption in an Atlantic coastal plain watershed dominated by animal-based agriculture. *Soil Sci.* 157: 97-107.
- Nolin, M. C., L. Lamontagne, and A. Martin. 1991. Esquisse pédologique du Sud-Est de la plaine de Montréal. *Agrosol IV(2)*: 44-57.
- Ordre des Agronomes du Québec. 1996. Mise à jour sur le projet de règlement sur la réduction de la pollution d'origine agricole. 96-03-28. 6p.
- Pierzynski, G. M., T. J. Logan, S. J. Traina, and J. M. Bigham. 1990. Phosphorus chemistry and mineralogy in excessively fertilized soils: Quantitative analysis of phosphorus-rich particles. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 1576-1583.

- Pote, D. H., T. C. Daniel, A. N. Sharpley, P. A. Moore, J. D. R. Edwards, and D. J. Nichols. 1996. Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 855-859.
- Ross, G. J., and C. Wang. 1993. Extractable Al, Fe, Mn, and Si. p. 239-246. In M. R. Carter (Ed.), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Rowland, A. P., and H. M. Grimshaw. 1985. A wet oxidation procedure suitable for total nitrogen and phosphorus in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16: 551-560.
- SAS Institute. 1988. *SAS/STAT User's guide*. Release 6.03 edition. Cary. NC. USA.
- Sharpley, A. N. 1983. Effect of soil properties on the kinetics of phosphorus desorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 462-467.
- Sharpley, A. N. 1995. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. *J. Environ. Qual.* 24: 920-926.
- Sharpley, A. N., T. C. Daniel, and D. R. Edwards. 1993. Phosphorus movement in the landscape. *J. Prod. Agric.* 6: 492-500.
- Sheldrick, B. H., and C. Wang. 1993. Particle size analysis. p. 499-517. In M. R. Carter (Ed.), *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, and S. Beauchemin. 1995. P status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *J. Environ. Qual.* 24: 1010- 1017.
- Simard, R. R., T. S. Tran, and J. Zizka. 1991. Strontium chloride-citric acid extraction evaluated as a soil testing procedure for phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 414-421.
- Simoneau, M. 1996. Qualité des eaux du bassin de la rivière Châteauguay, 1979 à 1994. Direction des écosystèmes aquatiques. Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. Janvier 1996.
- Sissingh, H. A. 1971. Analytical procedure of the Pw-method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant Soil* 34: 483-486.
- Smith, R. V., S. D. Lennox, C. Jordan, R. H. Foy, and E. McHale. 1995. Increase in soluble phosphorus transported in drainflow from a grassland catchment in response to soil phosphorus accumulation. *Soil Use and Management* 11: 204-209.
- Soil Survey Staff. 1975. *Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. U.S. Department of Agriculture, Soil Conservation Service, AH- 436. U.S. Government Printing Office. Washington, D.C. 754 p.

- Tabi, M., L. Tardif, D. Carrier, G. Laflamme, and M. Rompré. 1990. Inventaire des problèmes de dégradation des sols agricoles du Québec. Rapport synthèse. Gouvernement du Québec. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Direction de la recherche et du développement. Service des sols. 71 p.
- 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. Amer. Proc. 32: 48-51.
- Tiessen, H., and J. O. Moir, 1993. Total and organic carbon. p. 187-199. In M. R. Carter (Ed.), Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Tran, T.S., M. Giroux, J. Guibeault, and P. Audesse. 1990. Evaluation of Mehlich-III extractant to estimate the available P in Quebec soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21: 1-28.
- Tran, T.S., and R. R. Simard. 1993. Mehlich III-extractable elements. p. 43-49. In M. R. Carter (Ed.), Soil sampling and methods of analysis. Lewis publishers, Boca Raton, U.S.A.
- Van der Zee, S. E. A. T. M., L. G. J. Fokkink, and W. H. Van Riemsdijk. 1987. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 599- 604.
- Watanabe, F. S., and S. R. Olsen. 1965. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO₃ extracts from soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29: 677- 678.
- Webster, R., and M. A. Oliver. 1990. Statistical methods in soil and land resource survey. Oxford University Press. 316 p.
- Yuan, G., and L. M. Lavkulich. 1995. Environmental phosphorus indices in manure amended soils in the Fraser basin of British Columbia, Canada. J. Environ. Sci. Health B30(6): 841-857.

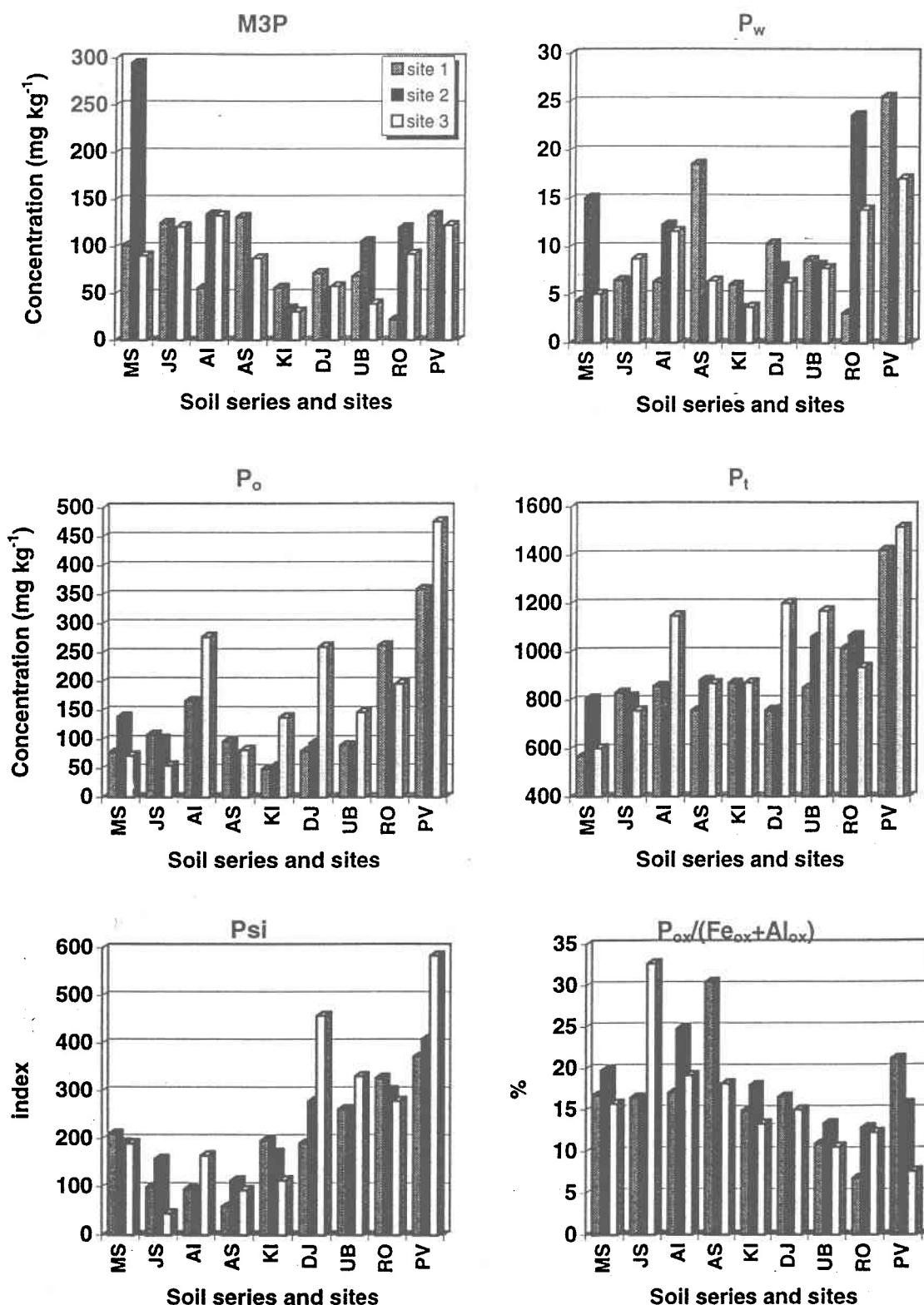


Figure 1: P status of the 27 studied A horizons from the St-Lawrence lowlands.

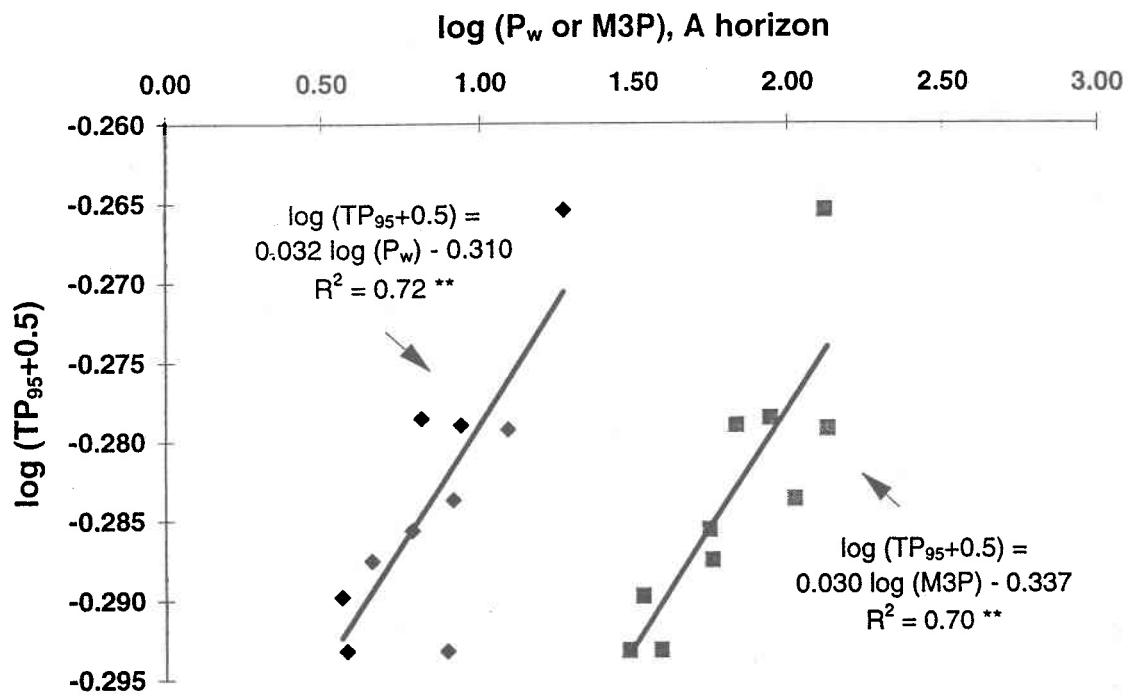


Figure 2: Relationships between the drainage water TP concentration (mg L^{-1}) in 1995 and the P content (mg kg^{-1} ; P_w or M3P) of the A horizons from soils with calcareous substratum.

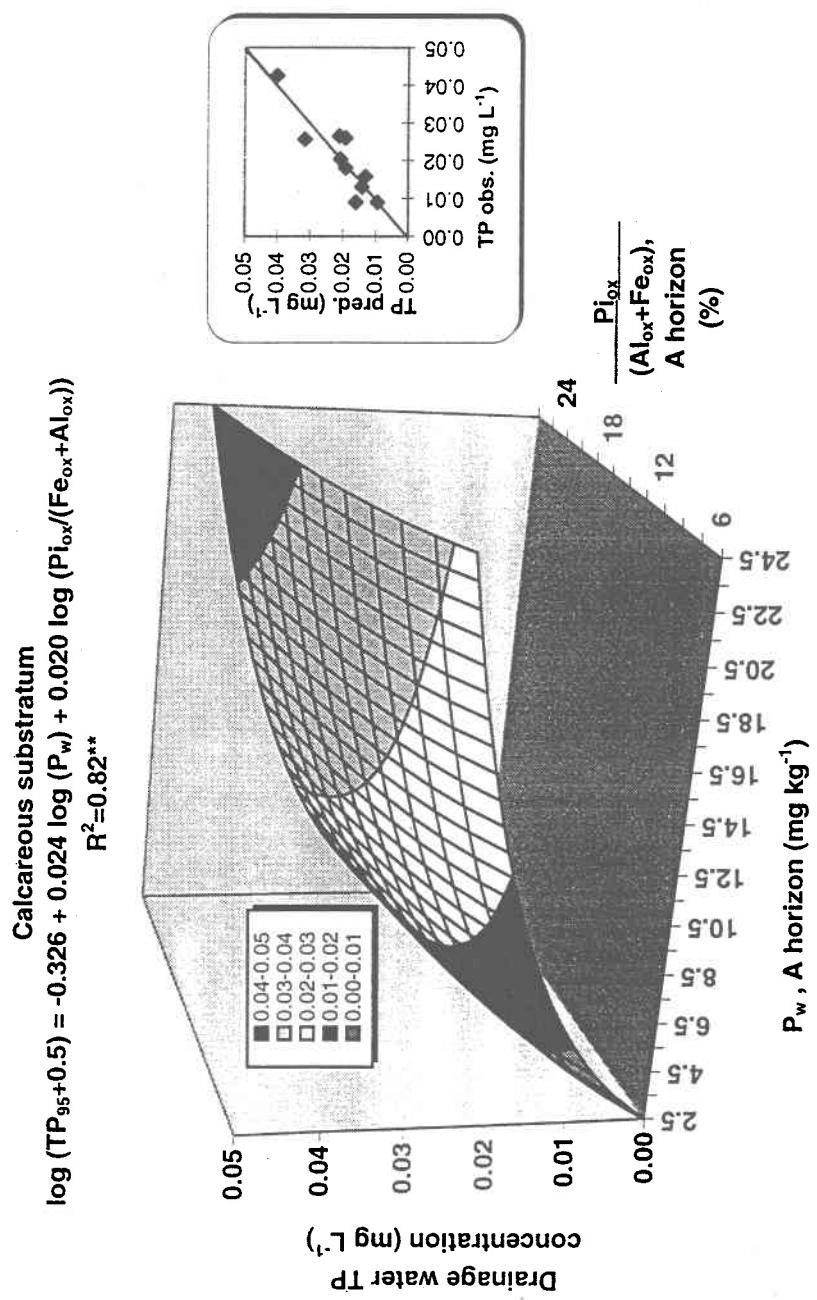


Figure 3: Prediction of drainage water TP concentration in 1995 from the P_w content and the saturation index of the A horizons of soils with calcareous substratum.

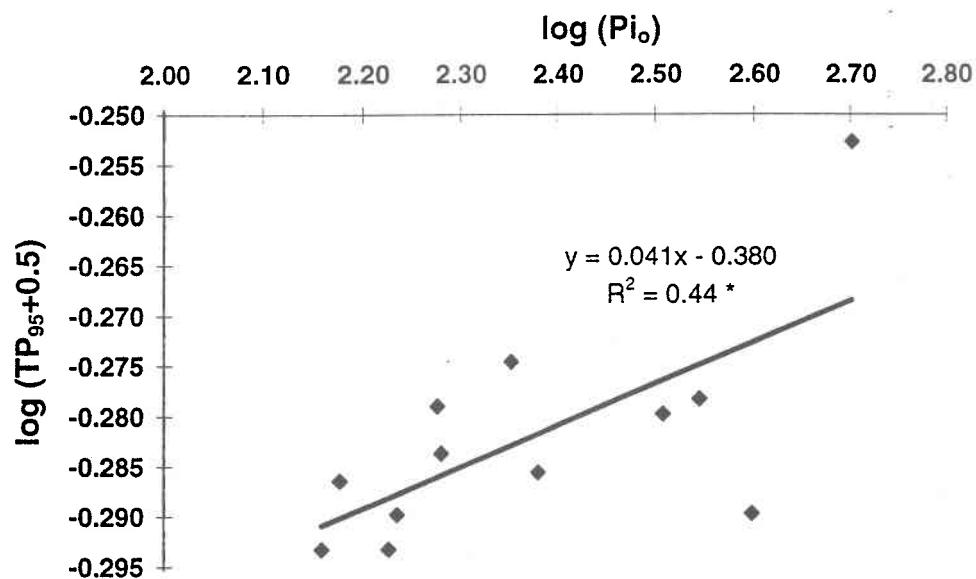


Figure 4: Relationship between the drainage water TP concentration (mg L^{-1}) in 1995 and the organic P content (mg kg^{-1}) of the 0-5 cm surface layer from clayey soils (PV soil series not included).

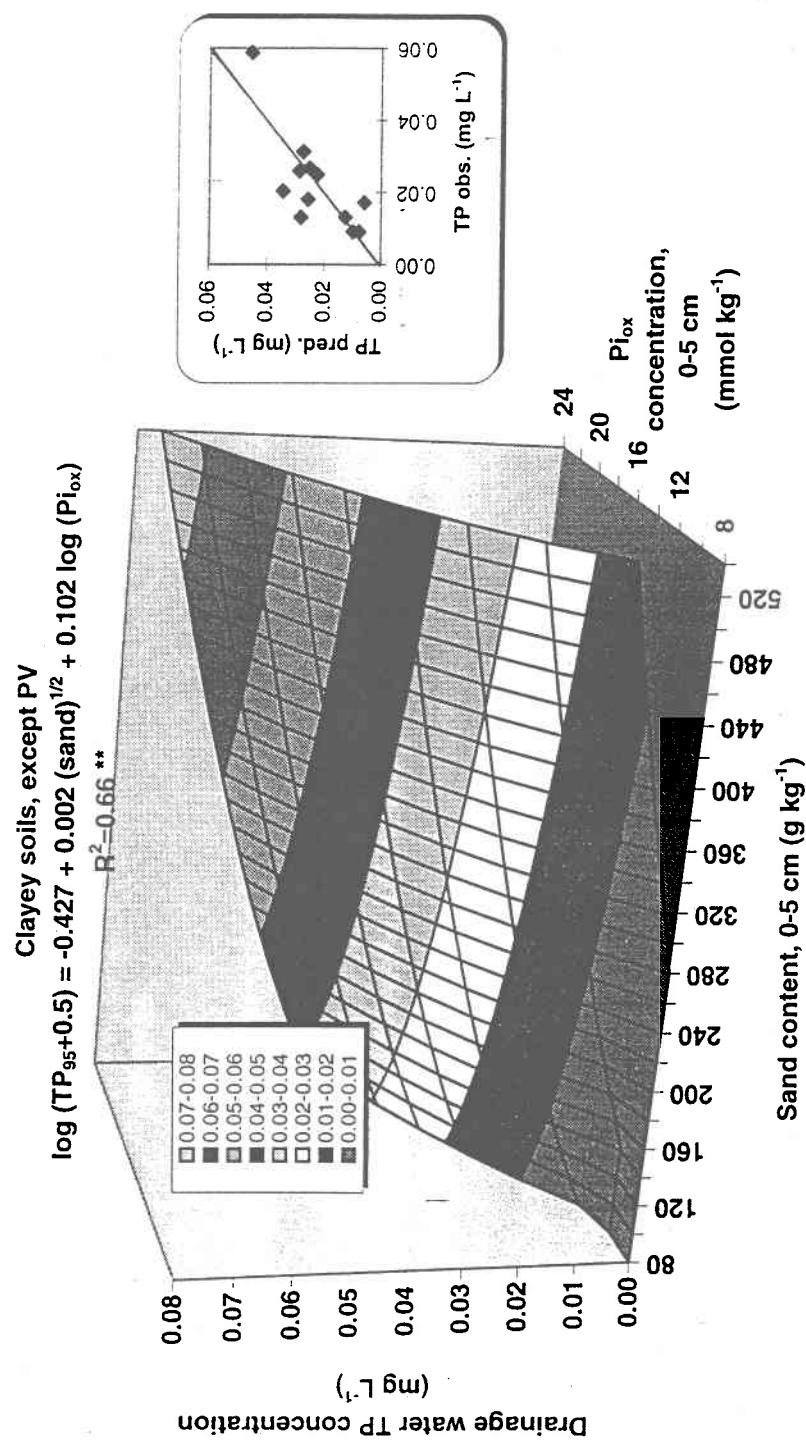


Figure 5: Prediction of drainage water TP concentration in 1995 from the sand content and the oxalate-extractable P content of the 0-5 cm surface layer of clayey soils (PV soil series not included).

Table 1: Soil classification and selected physico-chemical characteristics of the A horizons of the 9 soil series.

Soil series	Classification [†]	Permeability [‡] surface	Permeability [‡] lower horizons	pH _{H₂O}	Organic matter	Sand	Clay g kg ⁻¹
Coarse-textured soils							
Massueville (MS)	Aquic Dystrochept	H	H	6.5	21	808	70
Joseph (JS)	Typic Humaquept	H	H	7.2	46	717	113
Medium-textured soils							
St-Aimé (AI)	Typic Humaquept	M	M	7.5	42	454	195
Aston (AS)	Typic Humaquept	H	M to H	7.6	26	381	327
Clayey-textured soils							
Kierkoski (KI)	Typic Humaquept	M to H	M to H	7.9	24	250	391
Du Jour (DJ)	Aeric Humaquept	M	L to M	6.9	21	258	500
St-Urbain (UB)	Typic Humaquept	H	H	7.6	33	261	548
Ste-Rosalie (RO)	Typic Humaquept	H	H	7.0	44	171	711
Providence (PV)	Aeric Humaquept	M	L to M	6.7	51	74	729

[†] Soil Survey Staff (1975).[‡] L = low hydraulic conductivity (< 0.5 cm hr⁻¹); M = moderate (0.5 to 15 cm hr⁻¹); H = high (> 15 cm hr⁻¹); Lamontagne (1991).

Table 2: Probabilities of > F statistic associated with the main sources of variations influencing different P status[†] characteristics of the A horizon.

Source of variation	log P _w	log M3P	log P _o	log P _t	sqrt (Psi) [†]	log P _{ox} /(Al _{ox} +Fe _{ox})
Between soil series	NS	NS	0.0016	0.0008	0.0001	NS
Within soil series	0.0001	0.0001	0.0001	0.0019	0.0001	0.0002

[†] P_w, water-soluble P; M3P, Mehlich-3 extractable P; P_o, organic P; P_t, soil total P; sqrt (Psi), square root (P sorption index); P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox}), saturation index.

Table 3: Pearson's correlations (r) between variables of the P status[†] of the A horizon and correlations between variables of the A horizon and those of lower horizons for the 9 soil series (n=27).

	A HORIZON				
	log P _w	log M3P	log P _o	log P _t	log P _{ox/(Al_{ox}+Fe_{ox})}
A Horizon					
log P _w	1				
log M3P	0.71 ***	1			
log P _o	NS	NS	1		
log P _t	NS	NS	0.78 ***	1	
log [P _{ox/(Al_{ox}+Fe_{ox})}]	NS	0.50 **	NS	-0.38 *	1
B Horizon					
log P _w	0.42 *	NS	NS	NS	NS
log M3P	0.41 *	0.54 **	NS	NS	0.47 *
log P _o	NS	NS	0.55 **	0.48 *	NS
log P _t	NS	NS	NS	0.46 *	NS
log [P _{ox/(Al_{ox}+Fe_{ox})}]	NS	NS	NS	0.39 *	NS
C Horizon					
log P _w	0.39 *	0.38 *	0.38 *	NS	NS
log M3P	0.39 *	0.41 *	NS	NS	NS
log P _o	NS	NS	0.52 **	0.47 *	NS
log P _t	NS	NS	0.44 *	0.54 **	NS
log [P _{ox/(Al_{ox}+Fe_{ox})}]	NS	NS	NS	0.39 *	NS

[†] P_w, water-soluble P; M3P, Mehlich-3 extractable P; P_o, organic P; P_t, soil total P; P_{ox/(Al_{ox}+Fe_{ox})}, saturation index.

*, ** and ***: Significant at $\alpha = 0.05, 0.01$ and 0.001 respectively.

Table 4: Drainage water TP concentrations of the 27 sites and for the 2 sampling years.

Soil Series	1994			1995		
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3
	mg L ⁻¹					
Coarse-textured soils						
Massueville	0.061	0.035	0.025	0.012	0.014	0.018
Joseph	0.071	0.020	0.024	0.063	0.022	0.027
Medium-textured soils						
St-Aimé	0.014	0.019	0.016	-	0.026	-
Aston	0.025	0.014	0.035	0.043	0.016	0.027
Clayey-textured soils						
Kierkoski	0.042	0.027	0.091	0.018	0.013	0.009
Du Jour	0.046	0.053	0.061	0.016	0.031	0.027
St-Urbain	0.030	0.035	0.035	0.026	0.020	0.009
Ste-Rosalie	0.017	0.014	0.026	0.025	0.059	0.013
Providence	0.539	1.066	0.090	1.170	0.928	0.022

Table 5: Independent variables[†] and coefficients of determination of the selected regression equations aiming at predicting drainage water TP concentration from surface soil properties and for both years of sampling.

R²	Y = log (TP₉₄ + 0.5)		Y = log (TP₉₅ + 0.5)			
	Independent variables		Independent variables			
	X₁	X₂	X₁	X₂		
All soil series (n=27 in 1994 and n=25 in 1995)						
0 - 5 cm	0.37 **	+log P _t	+log[P _{Ox} /(Fe _{Ox} +Al _{Ox})]	0.52 ***	+log P _t	+log[P _{Ox} /(Fe _{Ox} +Al _{Ox})]
A horizon	0.39 **	+log P _t	+log[P _{Ox} /(Fe _{Ox} +Al _{Ox})]	0.48 ***	+log P _t	+log[P _{Ox} /(Fe _{Ox} +Al _{Ox})]
All soil series except PV (n=24 in 1994 and n=24 in 1995)						
0 - 5 cm	0.28 *	-Ca-BaCl ₂	+log[(Fe _{Ox} +Al _{Ox})/(o.m.+0.1)]	0.30 *	+log P _w	+square root(o.m.)
A horizon	NS			0.31 *	+log P _w	+square root (o.m.)
Coarse- to medium-textured soils: JS, MS, AI, AS (n=12 in 1994 and n=10 in 1995)						
0 - 5 cm	0.75 **	-Ca-BaCl ₂	+log(Fe _{Ox} +Al _{Ox})	0.57 *	+resin-P	-log[(Ca-BaCl ₂)/(o.m.+0.1)]
A horizon	NS			NS		
Clayey sites except PV: KI, DJ, UB, RO (n=12)						
0 - 5 cm	NS			0.66 **	+log P _{Ox}	+square root (sand)
A horizon	NS			0.55 *	+log P _{Ox}	+square root (sand)
Calcareous substratum: AI, AS, KI, UB (n=12 in 1994 and n=10 in 1995)						
0 - 5 cm	NS			0.74 **	+log P _w	+clay
A horizon	0.63 *	-log M3P	-log[(Ca-BaCl ₂)/(o.m.+0.1)]	0.82 **	+log P _w	+log[P _{Ox} /(Fe _{Ox} +Al _{Ox})]

[†] TP, total P in drainage water; P_w, water-soluble P; M3P, Mehlich-III extractable P; P_t, total soil P; P_{Ox}, molybdate reactive P in the ammonium-oxalate extract; P_{Ox}, total P in the ammonium-oxalate extract; Al_{Ox} and Fe_{Ox}, ammonium-oxalate extractable Al and Fe; Ca-BaCl₂, exchangeable Ca; o.m., organic matter; To alleviate the presentation, only the signs of the regression coefficients are reported.

Table 6: Determination of the critical values of the saturation index[†] for a range of P_w contents of the A horizon of soils with calcareous substratum and for a drainage water TP concentration = 0.03 mg L⁻¹.

P_w mg kg ⁻¹	$P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ %	$P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ %
3.5	73	101
5.5	42	55
7.5	29	36
9.5	22	26
11.5	17	20
13.5	14	16
15.5	12	13
17.5	11	11
19.5	9	10

[†] Critical values for $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ were calculated according to equation from Figure 3 whereas those for $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ were calculated from the following equation:
 $\log(TP_{95}+0.5) = -0.326 + 0.025 \log(P_w) + 0.018 \log(P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox}))$, $R^2=0.78^{**}$;
 P_w , water-soluble P; $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ or $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$, saturation index.