

Université du Québec

INRS-ETE

**DYNAMIQUE DU PHOSPHORE, DU CUIVRE ET DU CARBONE
ORGANIQUE DISSOUS DANS LE SOL ET DANS L'EAU :
IMPACT DE L'APPORT À LONG TERME DE LISIER DE PORC**

Par

Isabelle Royer

Thèse présentée
pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D)
en Sciences de l'eau et de l'environnement

Jury d'évaluation

Présidente du jury
Examinatrice externe

Suzanne Beauchemin
Ressources Naturelles Canada

Examineur externe

Gordon M. Barnett
Agriculture et Agroalimentaire Canada

Examineur interne

Marc R. Laverdière
Université Laval

Directeur de recherche

Daniel Cluis
INRS-ETE

Co-directeur de recherche

Denis A. Angers
Agriculture et Agroalimentaire Canada

Décembre 2003



AVANT-PROPOS

Cette thèse par articles comprend trois publications qui sont regroupées à la fin du document. La thèse comporte d'abord une synthèse qui fait état du projet de recherche et des hypothèses de travail ainsi que les résultats obtenus et la discussion de leurs implications.

La contribution des auteurs des articles s'établit comme suit :

Royer, I., R. R. Simard, G. M. Barnett, D. Cluis et D. A. Angers. 2003. Long-Term Effects of Liquid Hog Manure on the Phosphorus Status of a Silt Loam Cropped to Corn. *Can. J. Soil Sci.* 83:589-600.

Royer, I., R. R. Simard, D. A. Angers, G. M. Barnett et D. Cluis. 2003. Copper and Zinc Fractions in a Soil Profile after 9 yr of Liquid Hog Manure Application. *Can. J. Soil Sci.* (ce manuscrit sera soumis sous peu).

Royer, I., D. A. Angers, R. R. Simard, L. Delprat, G. M. Barnett et D. Cluis. 2003. Dissolved Organic Carbon in Surface Runoff and Tile-Drainage Water under Corn and Forage. *J. Environ. Qual.* (ce manuscrit sera soumis sous peu).

Isabelle Royer : Conception, réalisation du projet (échantillonnages, analyses et traitements des données) et rédaction initiale et finale des articles.

Daniel Cluis : Conception du projet, contribution aux traitements des données et à la rédaction initiale et finale des articles.

Denis A. Angers : Conception du projet, contribution aux traitements des données et à la rédaction initiale et finale des articles.

Régis R. Simard : Conception, contribution aux traitements des données et à la rédaction initiale d'un article.

Gordon Barnett : Conception, contribution aux traitements des données et à la rédaction des articles.

Laurence Delprat : Contribution aux traitements des données.



REMERCIEMENTS

Voici une tranche de vie qui s'achève....

Une multitude de souvenirs font surface... piliers de ces souvenirs, des personnes. Des personnes sans qui ce travail n'aurait vu le jour, ni aboutit à ce qu'il est aujourd'hui. Je tiens donc à exprimer ma gratitude envers les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse, Dr. Daniel Cluis qui a su me faire confiance et me laisser l'autonomie nécessaire afin de mener à terme ce projet. Je le remercie également pour sa très grande patience, pour son support scientifique et financier ainsi que pour ses encouragements permanents.

Je suis particulièrement reconnaissante au Dr. Régis Simard, co-directeur de thèse. Je le remercie pour son soutien constant, sa confiance et son amitié. Son enthousiasme et sa passion pour la recherche m'ont grandement inspirée. Malheureusement, la maladie puis la mort sont venues nous priver de sa présence mais non de nos souvenirs. En espérant qu'il aurait été fier du travail accompli.

J'aimerais particulièrement remercier Dr. Denis Angers d'Agriculture et Agroalimentaire Canada pour avoir accepté la co-direction de cette thèse au cours de la dernière année. Je le remercie pour sa grande disponibilité ainsi que pour ses critiques constructives lors de la rédaction de la thèse et des articles. Ses encouragements et son implication ont été une source de motivation qui ont fait en sorte que puisse terminer ce doctorat. Je ne pourrai jamais assez le remercier de toute son aide. Son esprit de synthèse et sa rigueur scientifique sont également des qualités vers lesquelles je souhaite tendre.

Je souhaiterais également remercier les membres de mon comité de jury. D'abord, Dr. Suzanne Beauchemin à qui je tiens à exprimer les plus sincères et chaleureux remerciements. Je la remercie également pour son amitié et pour les excellentes

discussions que nous avons eues sur le phosphore. Par ailleurs, sans la collaboration du Dr. Gordon Barnett, ce projet n'aurait pas vu jour. Je le remercie pour son aide, ainsi que pour l'intérêt et l'enthousiasme qu'il a manifesté à l'égard de mes travaux de recherche. Je tiens également à remercier Dr. Marc Laverdière pour avoir accepté de faire partie du jury et à la fois pour sa disponibilité. Je le remercie pour ses conseils et ses encouragements sans limite.

Beaucoup de mes collègues et amis du Centre de recherche sur les sols et les grandes cultures d'Agriculture et Agroalimentaire Canada de Ste-Foy m'ont aidée et je leur en suis très reconnaissante. Je pense à Sylvie Michaud, Claude Lapierre, Alain Larouche, Martin Chantigny, Martin Bolinder, Gaétan Parent, Catherine Pinsonneault, Sylvie Côté, Patrice Jolicoeur et Roger Lalande. La contribution à ce projet du Centre de recherche sur le bovin laitier et le porc d'Agriculture et Agroalimentaire Canada de Lennoxville a également été très appréciée.

Je voudrais remercier l'ensemble de mes amis pour l'encouragement et le soutien qu'ils m'ont apportés : Roye vous dit un gros merci ! Je tiens particulièrement à souligner l'aide d'une amie, Annie Brégar. Je tiens à la remercier sincèrement pour son soutien, son écoute et ses conseils.

Je ne saurais passer sous silence l'appui inconditionnel de mes parents qui ont su croire en moi, me soutenir et m'encourager dans cette longue et parfois difficile aventure. Le soutien de mes beaux-parents a également été très apprécié.

Enfin, je remercie avec amour mon conjoint, Martin, pour ses encouragements sans fin, sa confiance, sa compréhension et son soutien continu. Je ne le remercierai jamais assez pour sa patience et pour avoir enduré tous mes « up and down » des dernières années. Je le remercie également d'avoir contribué à mener à terme ce projet en me procurant un support informatique hors pair !

RÉSUMÉ

Au Québec, plus de 9 millions de m³ de lisier de porc (LHM) sont épandus chaque année sur les terres agricoles. L'application pendant plusieurs années de LHM et d'engrais minéraux peut entraîner l'accumulation de phosphore (P) dans le sol ce qui peut constituer un risque potentiel de contamination des eaux. Le cuivre (Cu) et le zinc (Zn), présents dans les aliments fournis aux porcs, se retrouvent également dans le LHM. Ces éléments peuvent donc également s'accumuler dans l'environnement. Par ailleurs, l'application de LHM, la gestion des résidus de culture et le travail du sol peuvent avoir un impact sur les teneurs en carbone organique dissous (COD) mesurées dans les eaux de ruissellement et de drainage. En retour, le COD peut influencer la dynamique du P et du Cu en favorisant la formation de complexes solubles, jouant ainsi un rôle de transporteur pour ces éléments. Les objectifs de cette thèse sont de documenter l'impact de l'application de LHM sur la dynamique du P, du Cu et du COD dans les sols amendés ainsi que leurs répercussions possibles dans les eaux.

L'expérience s'est déroulée sur des parcelles traitées de façon similaire depuis 1989. Chaque parcelle est équipée pour prélever les eaux de ruissellement et de drainage. Des applications à taux élevé de lisier de printemps (LHM-S), d'automne (LHM-F) ou de printemps + automne (LHM-SF) étaient comparées à des applications recommandées d'engrais minéral (MF) dans des parcelles cultivées soit en maïs, soit en fourrages.

Dans un premier temps, diverses formes de P du sol sous maïs ont été caractérisées après une, six et huit années d'application consécutives. L'apport de LHM à doses élevées pendant huit ans a provoqué une hausse significative du P total du sol à la profondeur 0-20 cm. Les effets des applications de LHM sur les formes labiles de P (P soluble à l'eau, P_w et P Mehlich-III, M3P) ont aussi été localisés à la profondeur 0-20 cm avec des teneurs élevées de 11 mg kg⁻¹ pour le P_w et de 241 mg kg⁻¹ pour M3P. Le degré de saturation du sol en P évalué par le rapport $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ atteignait jusqu'à 15 % à la profondeur 0-20 cm du sol après 6 à 8 ans d'application de LHM. Des valeurs de saturation entre 12 et 15% ont également été observées à la profondeur 80-100 cm pour les traitements LHM. En

général, la période d'application du LHM a eu peu d'influence sur l'état à long terme du sol en P. Après huit ans d'application de MF et de LHM, l'indice de risque de contamination de l'eau par le P était dans la catégorie à risque moyen pour le traitement MF et à risque élevé pour les traitements LHM.

Dans le deuxième volet de l'étude, deux saisons de caractérisation des concentrations et des charges de P dans l'eau de ruissellement et de drainage ont mis en évidence que les variations des charges sont grandement dépendantes de la quantité d'eau qui circule à travers les parcelles. Les concentrations et les charges de P du traitement MF ont souvent été plus faibles que celles mesurées pour les traitements LHM. Les concentrations des formes particulières dans l'eau de ruissellement ont été plus faibles sous fourrages que sous maïs car sous fourrages, une couverture végétale est présente en permanence et le sol est moins souvent travaillé. Dans l'eau de drainage, des concentrations similaires ont été obtenues entre les fourrages et le maïs malgré des apports différents. Par ailleurs, l'étude de la relation entre certains paramètres de P du sol et les concentrations en P de l'eau de ruissellement et de drainage a révélé que l'analyse du P du sol ne semble pas suffisante pour prédire efficacement le risque de transfert du P du sol vers l'eau de surface et de drainage.

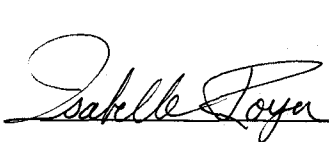
La troisième partie de l'étude a montré que, bien que demeurant sous les normes environnementales, la teneur totale en Cu et en Zn dans la couche de surface (0-5 cm) a augmenté sous maïs et sous fourrages suite à neuf années d'application de LHM. Le Cu se trouvait majoritairement sous des formes résiduelles ou liées à la matière organique. Le Zn était sous des formes résiduelles ou lié aux oxydes de Fe-Mn. Les concentrations des formes échangeables, susceptibles d'être disponibles aux plantes, étaient faibles pour le Cu ($0,7 \text{ mg kg}^{-1}$) mais relativement élevées pour le Zn ($7,3 \text{ mg kg}^{-1}$). L'accumulation de Cu et de Zn sous des formes organiques et résiduelles dans le profil de sol suggère que ces formes peuvent servir de réservoir pour ces métaux spécialement si les conditions du milieu venaient à changer. Les résultats suggèrent également que le Cu et le Zn seraient davantage maintenus sous des formes plus solubles en profondeur sous fourrages que sous maïs facilitant ainsi leur transport dans le profil de sol.

Le quatrième volet porte sur l'analyse et la caractérisation des teneurs en COD mesurées directement dans les eaux de ruissellement et de drainage lors d'une série d'événements pluvieux durant l'automne 1998. Suite au broyage et à l'incorporation de résidus de culture de maïs, les concentrations en COD dans l'eau de ruissellement ont augmenté en moyenne de 20 ± 8 mg COD L⁻¹ à 176 ± 63 mg COD L⁻¹. Les concentrations sont revenues rapidement à des niveaux précédant l'incorporation, suggérant une dégradation rapide des résidus dans le sol. Un relâchement de COD dans l'eau de ruissellement suite à des périodes de réhumectation du sol a également été observé sous maïs et fourrages. De plus, des concentrations en COD dans l'eau de ruissellement similaires entre les deux cultures, même si le taux d'application de LHM est plus élevé sous maïs, suggèrent que le LHM laissé en surface du sol est plus sujet aux pertes par ruissellement de surface sous fourrages. Dans l'eau de drainage, des concentrations en COD significativement plus élevées pour le traitement LHM-F suggèrent que le C organique issu d'une application récente de LHM, n'a pas été tout retenu par le sol et a atteint les drains. Cet effet a été de plus longue durée sous fourrages que sous maïs. L'écoulement préférentiel par les biopores a semblé être une voie importante de pertes de COD sous fourrages avec des concentrations en COD dans l'eau de drainage plus élevées que sous maïs. Les analyses de caractérisation du COD ont montré que les petites molécules (SM) (< 3 kD) sont dominantes dans l'eau de ruissellement. Les apports de résidus de culture et de LHM ont entraîné une augmentation des molécules de taille moyenne (MM) (3-100 kD).

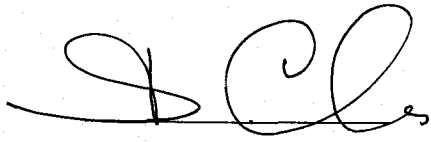
Enfin, dans la cinquième et dernière partie, les concentrations en P et en Cu dans les eaux de ruissellement et de drainage ont été suivies durant la même série d'événements pluvieux de l'automne 1998. Les concentrations en P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P dissous réactif au molybdate (DRP) et en P dissous organique (DOP) ainsi que les concentrations en Cu dissous et en Cu particulaire ont été caractérisées dans les eaux de ruissellement et de drainage. Par la suite, des analyses de corrélation ont été effectuées entre les concentrations en P, en Cu et le COD dans les eaux de ruissellement et de drainage. L'absence de travail de sol combiné au fait que le lisier a été laissé en surface sous fourrages a contribué à ce que les concentrations sous forme de DRP et de Cu dissous aient été plus élevées que sous maïs. Sous maïs, l'incorporation des

résidus a laissé le sol sans couverture végétale, ce qui a favorisé l'augmentation des concentrations sous forme de TPP. Dans l'eau de drainage, une application récente de lisier a entraîné une augmentation des concentrations de P sous toutes les formes et ce, pour les deux cultures. Le même résultat a été observé pour les concentrations en Cu sous maïs seulement. Les concentrations en P sous forme particulaire sont demeurées faibles pour les deux cultures. Des concentrations similaires des formes dissoutes dans l'eau de drainage sous maïs et sous fourrages suggèrent entre autres que les exsudats racinaires riches en acides organiques sous fourrages ont maintenu le P et le Cu dans des formes plus solubles que sous maïs. L'écoulement préférentiel a aussi pu contribuer aux pertes de P et de Cu. Les résultats de cette campagne d'échantillonnage d'eau ainsi que celles des deux années antérieures ont démontré que la norme pour la qualité de l'eau de surface de 0,03 mg TP L⁻¹ a été dépassée pour toutes les formes dans l'eau de ruissellement et pour la majorité des formes de P dans l'eau de drainage. En intégrant les données de P, de Cu et de COD, il est possible de spéculer que le COD a joué un rôle important dans le transport du P et du Cu. En effet, de très bonnes corrélations ont été obtenues entre les formes dissoutes de P, de Cu et le COD et en particulier la fraction fine de ce dernier dans l'eau de ruissellement et de drainage. Les résultats ont aussi démontré que le COD a été mieux corrélé aux formes de P et de Cu que le carbone organique particulaire (COP).

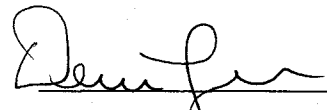
Les résultats de cette étude viennent ajouter des éléments d'information nouveaux au peu de connaissances actuelles concernant l'accumulation, l'enrichissement et le transport du P et du Cu dans les sols agricoles québécois suite à l'application de lisier de porc à haute dose. L'ensemble des résultats obtenus apparaît cohérent et met en évidence l'importance de prendre en compte le type de culture, les doses d'application de lisier, le mode de transport et l'évolution des propriétés du sol dans l'évaluation de l'impact des applications de lisier sur la qualité de l'eau.



Isabelle Royer
Étudiante



Daniel Cluis
Directeur de recherche



Denis A. Angers
Co-directeur de recherche

TABLE DES MATIÈRES

	Page
AVANT-PROPOS	iii
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vii
TABLE DES MATIÈRES	xi
Liste des tableaux.....	xv
Liste des figures.....	xvii
1. INTRODUCTION	1
1.1 Phosphore dans le sol et dans l'eau	1
1.1.1 Accumulation du P dans le sol.....	1
1.1.1.1 Effets d'une fertilisation minérale.....	1
1.1.1.2 Effets d'une fertilisation organique.....	2
1.1.2 Degré de saturation en P du sol	4
1.1.3 Mécanismes de transport du P	5
1.1.3.1 Interaction P sol – eau de ruissellement.....	6
1.1.3.2 Interaction P sol – eau de drainage.....	7
1.1.4 Indice de risque de contamination de l'eau par le P	8
1.2 Cuivre et Zn dans le sol.....	10
1.2.1 Formes de Cu et de Zn dans le sol.....	10
1.2.2 Extraction du Cu et du Zn dans le sol.....	10
1.2.3 Effets d'une fertilisation organique sur la teneur en Cu et en Zn dans le sol.....	11
1.2.4 Facteurs contrôlant la sorption et/ou mobilité des métaux dans le sol	13
1.3 Dynamique du carbone organique dissous dans le sol et dans l'eau.....	16
1.3.1 Définition et source du COD	16
1.3.2 Facteurs contrôlant la dynamique du COD	17
1.3.3 Rôle du COD dans le transport des métaux et du P.....	18
1.3.4 Extraction du COD	20
1.3.5 Caractérisation du COD.....	21

2.	PROBLÉMATIQUE.....	23
3.	OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES DE TRAVAIL.....	27
3.1	Effets d'application à long terme de lisier de porc sur le statut en P d'un sol limoneux sous culture de maïs.....	27
3.2	Effets d'application à long terme de lisier de porc sur les concentrations et les charges en P dans l'eau de ruissellement et de drainage.....	28
3.3	Fractionnement du Cu et du Zn dans le profil de sol suite à 9 années d'application de lisier de porc.....	28
3.4	Carbone organique dissous dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages.....	29
3.5	Relations entre les différentes formes de P, de Cu et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage.....	30
4.	MÉTHODOLOGIE.....	33
4.1	Description du site.....	33
4.2	Échantillonnage et caractérisation des sols.....	34
4.2.1	Analyse du P dans le sol.....	36
4.2.2	Analyse du Cu et du Zn dans le sol.....	37
4.3	Échantillonnage et caractérisation de l'eau.....	37
4.3.1	Analyse du P dans l'eau.....	37
4.3.2	Analyse du Cu dans l'eau.....	38
4.3.3	Analyse et caractérisation du COD dans l'eau.....	38
4.4	Analyses statistiques.....	38
4.4.1	Corrélations entre les formes de P dans le sol et dans l'eau.....	39
4.4.2	Corrélations entre les formes de C, de P et de Cu dans l'eau.....	39
5.	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	41
5.1	Effets d'application à long terme de lisier de porc sur le statut en P d'un sol limoneux sous culture de maïs.....	41
5.2	Effets d'application à long terme de lisier de porc sur les concentrations et les charges en P dans l'eau de ruissellement et de drainage.....	42
5.3	Fractionnement du Cu et du Zn dans le profil de sol suite à 9 années d'application de lisier de porc.....	48

5.4	Carbone organique dissous dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages.....	50
5.5	Relations entre les différentes formes de P, de Cu et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage.....	53
6.	Conclusion générale.....	75
7.	Bibliographie	81
8.	Article 1. Effets d'application à long terme de lisier de porc sur le statut en P d'un sol limoneux sous culture de maïs.	97
9.	Article 2. Fractionnement du Cu et du Zn dans le profil de sol suite à 9 années d'application de lisier de porc.....	129
10.	Article 3. Carbone organique dissous dans l'eau de surface et de drainage sous maïs et sous fourrages.....	163
ANNEXE A Effets d'application à long terme de lisier de porc sur les concentrations et les charges en P dans l'eau de ruissellement et de drainage.....		199
ANNEXE B Relations entre les différentes formes de P, de Cu et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage.....		215



LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 4.2.1. Description des formes de P mesurées dans les sols après une, six et huit années d'application consécutives de MF et de LHM.....	36
Tableau 5.5.1. Valeurs moyennes du P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P réactif dissous (DRP) et P organique dissous (DOP) dans l'eau de ruissellement sous maïs et fourrages pour 1998....	60
Tableau 5.5.2. Valeurs moyennes du P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P réactif dissous (DRP) et P organique dissous (DOP) dans l'eau de drainage sous maïs et fourrages pour 1998	60
Tableau 5.5.4. Corrélations entre les formes de P et les formes de carbone dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages pour l'ensemble des traitements	67
Tableau 5.5.7. Corrélations entre les formes de Cu et les formes de carbone dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages pour l'ensemble des traitements	71



LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 4.1. Photo du site expérimental situé au Centre de recherche sur le bovin laitier et le porc d'Agriculture et Agroalimentaire Canada de Lennoxville.....	35
Figure 4.3.1. Formes de P déterminées dans l'eau de ruissellement et de drainage.	40



SECTION I
SYNTHÈSE



1. INTRODUCTION

1.1 Phosphore dans le sol et dans l'eau

1.1.1 Accumulation du P dans le sol

Aujourd'hui, plusieurs régions du Québec font face à une surfertilisation en P. En 1990, la surfertilisation en P et en K couvrait 308 190 ha ou 60 % de la superficie sous monoculture. Elle représentait la deuxième cause de dégradation des sols agricoles au Québec (Tabi et al. 1990). La fertilisation importante des sols au-delà des besoins des plantes peut entraîner une accumulation des teneurs en P du sol et augmenter les risques de pollution de l'eau. Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer l'accroissement du P à des niveaux dépassant le seuil jugé acceptable pour l'environnement. Tout d'abord, des décennies de fertilisation en P excédant les véritables besoins en P des cultures ont contribué à augmenter considérablement les teneurs en cet élément (Sharpley et al. 1994; Giroux et Tran 1996). Également, les recommandations pour les doses d'application des fumures organiques, traditionnellement basées sur les besoins en azote des cultures, ont contribué à l'accroissement du P dans le sol (Sharpley et al. 1994; Giroux et al. 1996; Pote et al. 1996). En effet les fumures organiques ont un rapport moyen N:P de 3:1 alors que la plupart des plantes céréalières et fourragères requièrent un rapport N:P de 8:1 (Daniel et al. 1994). Il en résulte que la fertilisation par les engrais de ferme basée sur les besoins en N excède les prélèvements des cultures en P et contribue à l'accumulation du P dans le sol.

1.1.1.1 Effets d'une fertilisation minérale

Les fertilisants minéraux sont ajoutés au sol dans le but d'augmenter la fraction disponible aux plantes. Le type d'engrais va grandement influencer la mise en disponibilité du P. Suite à l'application des fertilisants, le P a tendance à être fixé par le sol et ainsi devenir moins disponible. Sharpley et Smith (1983) ainsi que Wagar et al. (1986) ont rapporté qu'il y a un transfert graduel des formes labiles vers les formes les plus stables. Le type de sol et le mode d'épandage sont des facteurs qui vont influencer ce processus.

Plusieurs études ont rapporté des accumulations en P dans le sol suite à l'apport répété de fertilisants minéraux (Kao et Blanchar 1973; Sharpley et Smith 1983; Wagar et al. 1986; Eghball et al. 1996). Généralement, ces augmentations ont été limitées à l'horizon de surface. Cependant, Kao et Blanchar (1973) ont noté une accumulation de P total ainsi que de P disponible dans les horizons Ap mais aussi dans les horizons en profondeur soit entre 61 et 137 cm. Eghball et al. (1996) ont observé des accumulations en P disponibles jusqu'à une profondeur de 90 cm pour des sols recevant une fertilisation minérale.

Au Québec, Beauchemin et Simard (2000) ont observé des concentrations en M3P supérieures (≥ 53 mg M3P kg^{-1}) aux taux adéquats pour le maïs et le soya pour 21 séries de sols sur 27 recevant presque exclusivement des fertilisants minéraux. Tran et N'dayegamiye (1995) ont observé que les fractions P labiles (résine, NaHCO_3 et NaOH) ont augmenté suite à l'apport de fertilisants minéraux.

Il est également important de noter que la texture du sol, le type de culture, les pratiques culturales ainsi que la nature, la dose et le mode d'application des fumures tout comme la fertilité du sol au départ et sa capacité de fixation vont également influencer la transformation et la mobilité du P dans le profil de sol (Hedley et al. 1982; Campbell et al. 1986; Wagar et al. 1986; O'Halloran 1993).

1.1.1.2 Effets d'une fertilisation organique

Plusieurs études effectuées au Québec, au Canada et aux États-Unis ont démontré que l'application répétée pendant plusieurs années de fertilisants organiques a résulté en un enrichissement en P dans les sols (Sharpley et al. 1993; Mozaffari et Sims 1994; Simard et al. 1995; Tran et N'dayegamiye 1995; Eghball et al. 1996; Novak et al. 2000; Whalen et Chang 2001).

Tran et N'dayegamiye (1995) ont noté un maintien de la fraction P organique (P_o) dans les sols en surface (0-20 cm) suite à l'ajout pendant plusieurs années de fumier de bovin. Ils ont aussi observé une augmentation des formes de P inorganiques (P_i) labiles (P résine et P NaHCO_3) et P_i modérément labile (NaOH). Simard et al. (1995) ont aussi rapporté une

augmentation des formes labiles (résine + NaHCO_3 + NaOH-P_o) dans l'horizon A alors que la fraction P résiduel était la fraction la plus importante dans les horizons B et C. Des augmentations en P total et en P disponible ont été rapportées uniquement dans la couche 0-30 cm pour des sols recevant du fumier de volaille (Sharpley et al. 1993). Kuo et Baker (1982) ont noté que la majorité du P sous forme totale était demeurée dans la couche 0-30 cm après plus de vingt ans d'application de lisier.

D'autres recherches ayant étudié l'impact de plusieurs années d'application de fumure organique sur la dynamique du P ont observé des enrichissements en-dessous de 30 cm dans le profil de sol. Après onze années d'application annuelle de lisier de porc, King et al. (1990) ont observé des augmentations en P disponible jusqu'à une profondeur de 75 cm. Le contenu en P disponible à la profondeur de 60 cm dans des sols à textures variant de loam à argile de l'Alabama était six fois plus élevé dans les sols amendés pendant 15 à 28 ans avec du lisier de volaille que pour les sols non amendés (Kingery et al. 1994). Novak et al. (2000) ont noté des augmentations significatives en P extrait par Mehlich-III jusqu'à une profondeur de 107 cm dans un loam limoneux ayant reçu du lisier de porc depuis plus de 10 ans. Whalen et Chang (2001) ont observé des accumulations en P disponible et total jusqu'à une profondeur de 150 cm sur des sols de l'Alberta ayant reçu du fumier de bovin pendant plus de seize ans.

Campbell et Racz (1975) ainsi que Eghball et al. (1996) ont observé que les formes de P organique et inorganique ont augmenté plus rapidement et plus profondément dans le profil de sol dans des sols amendés avec du fumier de bovin que dans des sols recevant une fertilisation minérale. Il est généralement reconnu que les formes organiques sont plus mobiles dans le sol que les formes inorganiques (Hannapel et al. 1964; Frossard et al. 1989). La fertilisation organique serait donc plus à craindre car elle entraîne une augmentation de la proportion des formes organiques de P mais aussi de P inorganiques labiles (Sharpley et Smith 1985; McDowell et Sharpley 2001).

1.1.2 Degré de saturation en P du sol

Le degré de saturation en P du sol représente la proportion des sites de fixation déjà occupés par le P. L'accumulation en P des sols peut résulter en une augmentation du degré de saturation des sols en P. Le degré de saturation représente ainsi l'intensité de l'accumulation du P dans le sol (Beauchemin et al. 1996). Dans l'approche Hollandaise, le degré de saturation peut être évalué par le rapport P_{ox}/PSC où P_{ox} = quantité de totale de P sorbé (extrait à l'oxalate) et $PSC = \alpha (Al_{ox} + Fe_{ox}) \approx 0,5 (Al_{ox} + Fe_{ox})$ (Schoumans et al. 1987). Le niveau critique de saturation des sols, au-dessus duquel le risque de transfert du P vers l'eau augmente, est de 25 % (Breeuwsma et Reijerink 1992). Au Québec, un niveau critique de saturation de 10 % a été proposé en utilisant le rapport de la quantité de P extrait par la solution Mehlich-III à la quantité d'Al extrait par la même solution (Giroux et Tran 1996). Selon ces derniers, le niveau d'entretien pour fins agronomiques souhaitable du P du sol se situe entre 5 et 10 % de saturation en P. En Hollande, le degré de saturation en P est utilisé comme indicateur environnemental de lessivage alors que le seuil critique développé par Giroux et Tran (1996) s'appuie sur la couche labourée uniquement et les besoins agronomiques des plantes. L'aspect mobilité en profondeur n'est pas considéré, ni les normes de qualité de l'eau. Sharpley (1995) rapporte qu'une concentration de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de DRP contribue à un taux de saturation de 10 % sur différents types de sols (0-10 cm) ayant des pH variant entre 5 et 7,9. Des sols fortement saturés en P peuvent entraîner une augmentation des concentrations en P des eaux environnantes au-delà du critère de qualité de l'eau de surface. En effet, une relation entre le degré de saturation en P des sols et l'eutrophisation existe (Pote et al. 1996; Leinweber et al. 1997). Le degré de saturation en P des sols est également considéré comme un bon indicateur pour évaluer le risque de lessivage du P vers les eaux de drainage (Beauchemin et Simard 2000, Hooda et al. 2000). Certains facteurs peuvent influencer le taux de saturation des sols en P. Leinweber et al. (1997) rapportent que les sols les plus vulnérables à une saturation en P sont ceux qui présentent une faible capacité de fixation tout en ayant des concentrations élevées en P_{ox} et qui ont des nappes phréatiques peu profondes. Ils estiment aussi que des sols qui supportent de fortes densités animales sont plus vulnérables à une saturation en P. Le type de sol, la capacité de sorption du sol, la pente, l'hydrologie du sol ainsi que les critères de qualité de l'eau de surface influencent

également la saturation en P des sols (Beauchemin et al. 1996; Beauchemin et Simard 2000). Une revue exhaustive des différentes méthodes d'évaluation du degré de saturation ainsi que des principaux facteurs qui affectent sa dynamique a été présentée par Beauchemin et Simard (1999).

1.1.3 Mécanismes de transport du P

Le problème de contamination des eaux en P a été associé surtout au transport du P des sols agricoles vers les cours d'eau (Lemunyon et Gilbert 1993; Sharpley et al. 1994; Beauchemin et al. 1998; Sims et al. 1998; Sharpley et al. 2001). Les mécanismes de transport de surface du P des sols vers les eaux sont l'érosion et l'écoulement de surface aussi appelé ruissellement de surface (Sharpley et al. 1994). Le mécanisme de transport souterrain est l'écoulement par lessivage ou par écoulement préférentiel par les fentes de retrait, par les macropores laissés vides par les racines mortes ou par les trous de vers de terre (Simard et al. 2000; McDowell et al. 2001; Sharpley et al. 2001). Au Québec, Beauchemin et al. (1998) ont suggéré que l'écoulement préférentiel par les fentes de retrait des argiles ou par les macropores représentait un mécanisme important des pertes de P dans l'eau de drainage des 27 séries de sols agricoles sous étude.

Les pertes de P des terres agricoles peuvent être sous forme de P dissous (DP) et de P particulaire (PP). Lorsque la pluie entre en contact avec le sol, elle favorise la désorption, la dissolution et l'extraction du P du sol, des résidus de cultures et des fertilisants minéraux et organiques appliqués en surface. Ce DP est ensuite emporté dans l'eau de ruissellement et peut être réadsorbé sous forme de PP par les sédiments en suspension dans l'eau. Le DP est constitué presque exclusivement d'orthophosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) qui est immédiatement disponible pour les algues. Le DP inclut également différentes quantités de formes organiques et colloïdales, mais ces formes ne sont pas considérées comme étant immédiatement biodisponibles (Sharpley 1993). Le PP inclut le P adsorbé par les particules minérales ou organiques érodées durant le ruissellement et peut constituer la majeure partie du P transporté vers les eaux dans la plupart des sols agricoles cultivés (Sharpley et Menzel 1987). La proportion de PP biodisponible est beaucoup plus variable que celle rapportée pour le DP. En effet, Sharpley et al. (1992) ont évalué que la fraction

de PP biodisponible transportée par ruissellement pouvait varier entre 10 et 90 %. Le DP ne représente qu'une faible proportion des pertes totales en P mais cette forme est significativement plus dommageable par unité de P que le PP (Miller 1990).

1.1.3.1 Interaction P sol – eau de ruissellement

Les teneurs en P dans le sol qui dépassent les quantités nécessaires à la croissance des plantes peuvent avoir une répercussion sur l'eau. En effet, il est rapporté par Sharpley (1995) que le DP dans les eaux de ruissellement de dix sols fraîchement amendés de lisier de volaille était positivement corrélé à la quantité de P disponible extrait par Bray 1 ou Mehlich-III. Pote et al. (1996) ont démontré par ailleurs que le P extrait à l'eau distillée, à l'oxalate d'ammonium et par des bandes imprégnées de Fe était corrélé avec le DP réactif (DRP) dans l'eau de ruissellement pour un loam limoneux amendé soit avec du lisier de porc ou du lisier de volaille. Hooda et al. (2000) ont également observé des résultats similaires pour des sols recevant des fertilisants minéraux et des fumures organiques.

Les pertes de P sous formes dissoute et particulaire par ruissellement de surface sont dépendantes du degré d'accumulation de P à la surface du sol (Pote et al. 1996; Hooda et al. 1999), de la résistance à l'érosion (stabilité structurale) (Miller 1990), de la présence d'une couverture végétale qui réduit la vitesse d'écoulement et la capacité d'infiltration de l'eau (Nash et al. 2000). N'dayegamiye et Angers (1990) ont démontré que l'application de fumures organiques favorise la stabilité structurale.

Il est également important de noter que le temps, le taux et le mode d'application des fumures organiques et des fertilisants minéraux (Edwards et Daniel 1993; Gangbazo et al. 1996; Hooda et al. 1999) ainsi que l'intensité des pluies (Edwards et Daniel 1993; Nash et al. 2000) qui suivent leur application influencent les pertes de P vers les eaux. Il a été démontré que les pertes de P peuvent augmenter si la période séparant l'application de fertilisants et une pluie est courte (Nash et al. 2000).

Les pratiques de conservation des sols peuvent réduire les pertes par ruissellement durant la saison de croissance. Les pertes de P dans les eaux de ruissellement d'un sol où des

pratiques de conservation sont adoptées, sont moindres que dans les sols avec un labour conventionnel (Lemunyon et Gilbert 1993; Hansen et al. 2000). Dans la culture de maïs, le travail du sol au chisel a permis de réduire les pertes de P de 72 % alors que le semis direct sur billons permanents a entraîné des diminutions de 64 % pour le P (Bernard 1991). Hansen et al. (2000) ont par contre démontré que les pratiques de conservation entraînaient des pertes par ruissellement plus importantes que le travail conventionnel durant les périodes de fonte des neiges. En revanche, les pertes de DRP et de TDP (P total dissous) peuvent être plus grandes en travail réduit du sol en production de maïs, comparativement à un labour conventionnel (Sharpley et Menzel 1987; Gaynor et Findlay 1995) et le cas des plantes fourragères pourrait être pire (Daniel et al. 1994). En effet, les sols sous fourrages possèdent un réseau de biopores important (Ehlers 1975) et les pertes de P dues à l'écoulement préférentiel peuvent être considérables. Par ailleurs, parmi les différentes formes de P, la forme DRP est considérée comme étant la forme la plus rapidement disponible pour les algues (Sonzogni et al. 1982). Il est également rapporté que l'application de fertilisants laissés en surface entraîne des pertes de DRP plus grandes que si les fertilisants sont incorporés (Sharpley et al. 1992; Turtola et Jaakkola 1995; Gangbazo et al. 1996). La nature et l'état physique du sol, la pente du terrain, l'hydrologie du sol ainsi que le climat peuvent aussi influencer les pertes de P vers l'eau (Gburek et al. 2000).

1.1.3.2 Interaction P sol – eau de drainage

Quelques études ont démontré le lien entre les accumulations de P en surface du sol et les concentrations en P dans l'eau de drainage. Heckrath et al. (1995) ont observé une corrélation positive entre les concentrations en P de l'eau de drainage d'un sol argileux alcalin et les concentrations en P dans la couche de labour lorsque ces dernières excédaient 60 mg P-Olsen kg⁻¹. En revanche, Hooda et al. (1997) n'ont mesuré aucune relation entre les concentrations en P de différents types de sols et les concentrations en P dans l'eau de drainage. Par contre, lorsque le degré de saturation en P du sol était utilisé, les corrélations étaient meilleures (Hooda et al. 1997). Beauchemin et al. (2003) ont également observé de bonnes corrélations entre les concentrations en P de l'eau de drainage de sols intensivement cultivés et le degré de saturation du sol en P. Par contre,

ils notent la difficulté de prédire avec précision les concentrations en P dans l'eau de drainage à partir des concentrations en P des sols même si ces derniers sont groupés en fonction de leur capacité de fixation.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la migration du P vers les drains (Beauchemin et al 2003). Outre le débit et l'écoulement préférentiel (Stamm et al. 1998; Simard et al. 2000), le type de fertilisation (Simard et al. 2001), le type de culture (Bolton et al. 1970), la gestion des sols incluant le travail du sol (Gaynor et Findlay 1995) et le type de sol (Turner et Haygarth 2000) peuvent influencer les pertes de P vers les drains. Le drainage artificiel peut contribuer à augmenter le transport souterrain du P (McDowell et al. 2001).

1.1.4 Indice de risque de contamination de l'eau par le P

Les impacts de la pollution diffuse par le P sur la qualité des cours d'eau sont importants tant pour la vie aquatique que pour la qualité de l'eau potable. Par exemple, la migration du P des terres agricoles vers les eaux de surface peut avoir comme conséquence, l'eutrophisation. Celle-ci se définit comme étant une augmentation du niveau de fertilité des eaux naturelles qui cause la croissance accélérée des algues et des plantes aquatiques. Les effets négatifs associés à l'eutrophisation des eaux sont importants et ont des répercussions tant au point de vue environnemental qu'économique. Une diminution de la concentration en oxygène dissous, une augmentation de la sédimentation, une plus grande turbidité, de l'écume à la surface de l'eau, des odeurs nauséabondes et des problèmes d'insectes sont autant d'effets néfastes pouvant être rencontrés. La diminution de l'oxygène est un des principaux effets négatifs car elle peut limiter sérieusement la croissance et la diversité des organismes aquatiques. Sous des conditions extrêmes, elle peut aussi entraîner la mort des poissons (Pierzynski et al. 1994). Des coûts importants sont rattachés au maintien de la qualité de l'eau tant pour la consommation humaine que pour les activités récréatives et de navigation de plaisance.

Il est donc important d'avoir un indicateur qui permet de déterminer le risque de migration du P des terres agricoles vers les eaux de surface. Cet indicateur devra être relié aux diverses caractéristiques du sol et du relief ainsi qu'aux méthodes agronomiques

employées pour éviter des problèmes de contamination et d'eutrophisation. Un index de risques de contamination de l'eau par le P a été développé aux États-Unis (Lemunyon et Gilbert 1993) et a également été adapté au Québec (Bolinder et al. 1998; MEFQ 1998). L'utilisation de ces indices permet d'identifier les zones à risques de contamination (Sharpley et al. 1994). Ainsi, il est possible de mettre en place un processus d'intervention spécifique visant à diminuer le potentiel de risque de contamination.

Brièvement, les principaux facteurs qui influencent les mouvements du P peuvent être divisés en deux grandes catégories : les facteurs de transport et les facteurs de source. Les facteurs de transport comprennent les mécanismes par lesquels le P se déplace dans un système donné. Ces mécanismes sont l'érosion, le ruissellement de surface et l'écoulement souterrain sous forme d'écoulement préférentiel. Deux paramètres importants sont associés à l'écoulement préférentiel, soit d'une part, la texture du sol qui est liée à la macroporosité et au potentiel de fendillement des sols et d'autre part, la distance entre les drains car le P perdu par écoulement préférentiel peut être intercepté par le réseau de drainage artificiel. Les principaux facteurs qui agissent sur les sources sont la teneur en P du sol, le degré de saturation en P du sol, le bilan du P ainsi que les doses et modes d'application des engrais minéraux et organiques. L'indice de risque est basé sur la procédure suivante: les valeurs de risques de transfert sont pondérées en fonction des caractéristiques du site et la somme de celles-ci permet d'obtenir un indice global (Bolinder et al. 1998). Cinq catégories de risques sont définies : très faible, faible, moyen, élevé et très élevé.

Il a été rapporté que l'indice est particulièrement élevé dans les régions où les analyses révèlent de fortes teneurs en P et où la capacité du sol à retenir le P est faible (Bolinder et al. 2000; Gburek et al. 2000; Heathwaite et al. 2000). Bien que des améliorations soient nécessaires, il n'en demeure pas moins que cet indice peut s'avérer un outil très utile pour identifier les sites vulnérables aux pertes de P. Il est également important que l'indice demeure flexible afin de tenir compte des différences entre les régions quant aux caractéristiques des sols et au climat.

1.2 Cuivre et Zn dans le sol

1.2.1 Formes de Cu et de Zn dans le sol

Les formes chimiques des métaux dans le sol sont nombreuses. On distingue les formes suivantes : (a) ions solubles (ionique ou complexé), (b) ions retenus sur les sites d'échange, (c) ions retenus sur les sites d'adsorption spécifique, (d) ions emprisonnés par les oxydes et hydroxydes de Fe-Mn-Al, (e) ions retenus par les résidus biologiques et les organismes vivants (matière organique), (f) les ions liés à l'intérieur des feuillets des minéraux primaires et secondaires (McLaren et Crawford 1973; Sposito et al. 1982; Lake et al. 1984; Shuman 1991). Les formes d'intérêts sont les formes solubles et échangeables car elles sont considérées comme la fraction biodisponible (Shuman 1991). Les formes disponibles réfèrent à la quantité de l'élément dans le sol qui est statistiquement corrélée avec les concentrations absorbées et assimilées par les plantes (Baker 1990).

1.2.2 Extraction du Cu et du Zn dans le sol

Plusieurs méthodes ont été utilisées afin d'étudier les différentes formes de métaux dans les sols : les extractions chimiques simples, partielles ou séquentielles, le fractionnement basé sur la grosseur des particules par élutriation, la filtration à travers des membranes présentant des pores de dimensions variées, par différentes techniques de chromatographie, par des électrodes sélectives et par des calculs thermodynamiques (Lake et al. 1984; Verloo et Eeckhout 1990; Hirner 1992).

La séparation précise des métaux du sol dont le Cu et le Zn, selon les différentes formes est difficile avec les procédures analytiques utilisées en ce moment. Contrairement aux analyses totales qui évaluent seulement la quantité totale d'un élément dans le sol, les extractions chimiques séquentielles ont l'avantage de fournir des renseignements sur la biodisponibilité et la mobilité des métaux (Lake et al. 1984). Elles permettent également de vérifier les changements ou la redistribution des formes suite à une perturbation particulière, par exemple, une contamination ou une application de lisier ou de boues (Shuman 1991; Hirner 1992). La procédure est basée sur l'utilisation séquentielle d'extractifs spécifiques commençant avec des extractifs doux et se terminant avec des réactifs plus puissants. Plusieurs schémas d'extraction séquentielle ont été proposés dans

la littérature (McLaren et Crawford, 1973; Silveira et Sommers 1977; Tessier et al. 1979; Sposito et al. 1982; Li et Shuman 1996). Calvet et al. (1990) a fait une revue de différents schémas d'extraction utilisés.

Cependant, ces méthodes de fractionnement ne définissent que des divisions arbitraires entre les différentes formes de métaux puisqu'un extractif n'est pas complètement sélectif pour une forme particulière (Lake et al. 1984; Hirner 1992). Emmerich et al. (1982) ajoutent que les formes extraites par une solution spécifique ne sont pas des formes précises mais plutôt des formes de métaux semblables pouvant être extraites par une solution spécifique. Ces derniers soutiennent que les termes "échangeables" ou "carbonates" employés par plusieurs auteurs, n'impliquent pas que le métal extrait soit uniquement sous cette forme mais désigne plutôt la forme extractible par cette solution. Beckett (1989) mentionne qu'il n'y a aucune raison justifiant qu'un extractif doive nécessairement dissoudre des composés chimiquement semblables (*e.g.* les carbonates) de deux ou plusieurs éléments.

Les extractions séquentielles présentent quelques inconvénients. Outre la non-sélectivité des extractifs, une réadsorption du métal dans des formes moins solubles ainsi qu'une précipitation du métal durant l'extraction sont possibles (Tessier et al. 1979). La diversité des solutions extractives utilisées est un problème plus important car elle rend la comparaison des résultats difficile. Parfois, des différences peuvent survenir lorsque le même extractif est employé. En effet, le taux et l'efficacité de l'extraction sont influencés par le type d'échantillon, par la grosseur des particules, par la durée et les conditions de l'extraction et par le rapport sol:volume de la solution extractive (Sterritt et Lester 1980 cités par Lake et al. 1984).

1.2.3 Effets d'une fertilisation organique sur la teneur en Cu et en Zn dans le sol

Des quantités importantes de Cu et de Zn peuvent être ajoutées à la ration des porcs pour stimuler la croissance, augmenter le gain de poids, améliorer la conversion alimentaire et diminuer certaines maladies (Mullins et al. 1982; Miller et al. 1986; Payne et al. 1988).

Or, plus de 80-95 % de ces éléments ajoutés à la ration des porcs sont excrétés par les animaux (Unwin 1977 cité par Parkinson et Yells 1985). Des applications répétées de lisier de porc peuvent donc causer l'accumulation de Cu et de Zn dans le sol (L'Herroux et al. 1997). Ces accumulations peuvent avoir des conséquences sur la productivité des sols, sur la qualité de l'eau et en bout de ligne, elles peuvent entraîner des concentrations indésirables dans la chaîne alimentaire, d'où l'importance d'étudier les formes de Cu et de Zn dans le sol.

Des augmentations significatives des concentrations en Zn extractible au DTPA dans la couche de surface (0-15 cm) ont été rapportées pour des sols sous fourrages et sous des cultures annuelles qui ont reçu des applications annuelles de lisier de porc pendant trois et cinq ans respectivement (Qian et al. 2003). Les mêmes observations ont été notées pour les concentrations en Cu mais seulement pour les cultures annuelles. Payne et al. (1988) ont également observé des augmentations significatives en Cu et en Zn extraits au DTPA dans l'horizon A de sols de texture variant entre un loam sableux, un loam limoneux et un loam argileux qui ont reçu des applications annuelles de lisier de porc enrichi en Cu pendant huit ans. Ils ont également observé des augmentations des concentrations en Cu et en Zn dans l'horizon B (27-41 cm) pour le loam sableux seulement. Ils ont attribué ce déplacement au fait que l'horizon A avait un contenu faible en argile et en oxyhydroxydes de Fe et Mn diminuant ainsi la sorption du Cu et du Zn par ce sol.

Des sols recevant des applications répétées de lisier de volaille pendant plusieurs années ont montré des concentrations élevées en Cu et en Zn disponibles (Kingery et al. 1994; van der Watt et al. 1994). Des extractions séquentielles ont démontré que le Cu était présent majoritairement dans la fraction organique alors que la fraction des oxydes était la plus importante pour le Zn pour des sols recevant des applications annuelles de lisier de volaille depuis plus de 25 ans (Han et al. 2000). Ces derniers ont également noté que l'application de lisier de volaille a augmenté les concentrations en Cu et en Zn des fractions labiles et modérément labiles. Qian et al. (2003) ont observé que les fractions labiles de Cu étaient très faibles suite à des applications annuelles (3 et 5 ans) de lisier de porc sous fourrages et sous des cultures annuelles.

1.2.4 Facteurs contrôlant la sorption et/ou mobilité des métaux dans le sol

La concentration en Cu et en Zn dans la solution du sol est gouvernée par plusieurs processus interreliés incluant les réactions d'adsorption/désorption, la formation de complexes inorganiques et organiques, les réactions de précipitation/dissolution et les réactions d'oxydo-réduction (Evans 1989; Sposito 1989).

Le terme sorption est un terme général qui englobe à la fois les processus d'adsorption et de précipitation. Ces processus sont reconnus comme étant les deux mécanismes les plus importants expliquant le comportement des métaux dont le Cu et le Zn dans la solution du sol (Swift et McLaren 1991). L'adsorption se définit comme étant l'accumulation nette d'une matière à l'interface entre la phase solide et la phase liquide du sol (Sposito 1989). Ce processus est important car il contrôle la concentration des ions métalliques et des complexes dans la solution du sol et exerce ainsi une influence majeure sur leur absorption par les racines des plantes. L'adsorption du Cu et du Zn peut se faire à la surface des colloïdes du sol qui peuvent être divisés en trois groupes: (i) les minéraux argileux formés le plus souvent d'une structure en feuillet de silicate (phyllosilicate); (ii) les oxydes et hydroxydes de Fe, Mn et Al et (iii) la matière organique. Ces trois groupes de colloïdes diffèrent selon leur structure et leur composition mais aussi au niveau de l'origine et de la nature de leurs charges électriques. Les minéraux argileux et les phyllosilicates sont dominés par des charges permanentes dues à des substitutions isomorphiques à l'intérieur des feuillets. Les minéraux argileux peuvent également avoir des charges variables. Les oxydes et les hydroxydes sont dominés par des charges dépendantes du pH qui proviennent de la protonation et de la déprotonation à la surface des groupes comme par exemple, les hydroxyles. Les charges de la matière organique proviennent principalement de la dissociation des groupes carboxyliques et possiblement phénoliques. Ce sont aussi des charges dépendantes du pH. De plus, la matière organique possède des groupes fonctionnels qui ne se dissocient pas mais qui sont capables de former des complexes et d'interagir avec les ions (Swift et McLaren 1991).

L'adsorption peut être de deux types: adsorption spécifique ou adsorption non-spécifique. L'adsorption spécifique fait référence à la formation de complexe dans lequel un lien covalent ou ionique ou la combinaison des deux est formé entre un métal et un ligand. L'adsorption non-spécifique implique quant à elle, que le complexe formé entre un cation hydraté et un ligand résulte de liens électrostatiques (Evans 1989; Sposito 1989). Les complexes formés de liens covalents sont plus stables que les complexes formés de liens électrostatiques car ces derniers possèdent au moins une molécule d'eau interposée entre le groupe fonctionnel et l'ion. Selon Alloway (1990) l'adsorption non-spécifique serait équivalente à l'échange cationique. Cet échange dépend de la valence et du degré d'hydratation des cations. L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est aussi reliée à l'hydrolyse des ions.

L'adsorption des cations tels le Cu et le Zn a été corrélée aux propriétés du sol tel que le pH (Basta et al. 1993), le potentiel d'oxydoréduction (Kabata-Pendias et Pendias 1992), le contenu en argile (Cavallaro et McBride 1984), les oxydes de Fe et Mn (Shuman 1991), le contenu en matière organique (Elliot et al. 1986), la capacité d'échange cationique (Shuman 1976), la composition et la force ionique de la solution du sol (Naidu et al. 1997) ainsi que le contenu en carbonates, phosphates et sulfures (Evans 1989). Les relations de cause à effet entre les différentes propriétés du sol et les mécanismes de sorption et/ou mobilité du Cu et du Zn sont parfois difficiles à déterminer car toutes les propriétés de sol sont aussi intercorrélées. De façon générale, l'adsorption du Cu et du Zn augmente avec l'augmentation du pH, le contenu en matière organique, le contenu en argile et la capacité d'échange cationique (Evans 1989; Li et Shuman 1996).

Le Cu et le Zn peuvent former des complexes avec des ligands inorganiques et organiques. Ces complexes peuvent être chargés positivement ou négativement ou être neutres et peuvent donc être faiblement ou fortement adsorbés par la matrice du sol (Benjamin et Leckie 1982). Généralement, l'adsorption des complexes diminue s'ils sont chargés négativement ou s'ils sont neutres. L'adsorption des complexes sur la phase solide du sol dépend des propriétés du métal présent, du type et de la quantité de ligands présents, des propriétés de surface du sol, de la composition de la solution du sol, du pH

et du potentiel d'oxydo-réduction (Benjamin et Leckie 1982). Les complexes organiques solubles ont le potentiel de se déplacer dans le profil de sol, ce qui affecte la mobilité des métaux (Li et Shuman 1996; Logan et al. 1997). De façon générale, l'ordre de stabilité des complexes organiques avec les métaux se définit ainsi : $Hg > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd$ (Logan et al. 1997).

La compétition entre les cations sur les sites d'échange peut également affecter la mobilité des métaux. McLean et Bledsoe (1992) a montré qu'en ajoutant des concentrations élevées de phosphates à des argiles, l'adsorption du Cu et du Zn diminuait. Les phosphates ont été fortement adsorbés à la surface du sol bloquant ainsi physiquement les sites d'adsorption spécifique pour le Cu et le Zn.

Des études récentes ont montré que les particules colloïdales migrant à travers les biopores comme par exemple, les trous de vers de terre, les vides laissés par les racines et la faune du sol ainsi que les fentes et les fissures dans le profil de sol, peuvent significativement augmenter la mobilité des métaux tels le Cu et le Zn puisque ces derniers peuvent se lier aux particules colloïdales et être transportés avec celles-ci (Ouyang et al. 1996; Richards et al. 1998; Karathanasis 1999). Un travail du sol effectué à chaque année tel qu'un labour ou un passage au rotoculteur pour incorporer des boues ou autres fumures peut favoriser le déplacement latéral des métaux tels que le Cu et le Zn (Williams et al. 1987). Il est donc possible que les métaux puissent se déplacer en dessous de la couche d'incorporation.

De façon générale, le Cu est retenu par les mécanismes d'échange et d'adsorption spécifique. Le Cu présente une grande affinité pour les ligands organiques solubles et la formation de ces complexes peut augmenter la mobilité du Cu (Cavallaro et McBride 1978). Quant au Zn, il est adsorbé par les minéraux argileux, les carbonates et les oxydes et hydroxydes de Fe et Mn. La précipitation est un mécanisme important de rétention du Zn dans le sol dû à la grande solubilité des composés de Zn. Le Zn forme également des complexes avec des ligands inorganiques et organiques qui peuvent affecter les réactions d'adsorption à la surface du sol (Shuman 1991).

1.3 Dynamique du carbone organique dissous dans le sol et dans l'eau

1.3.1 Définition et source du COD

La matière organique dissoute se définit de manière expérimentale comme étant des molécules organiques de poids et de structures différentes et inférieures à 0,45 μm (Kalbitz et al. 2000), présentes en solution aqueuse. La fraction dissoute que l'on mesure sous forme de carbone organique dissous (COD) ne représente qu'une faible proportion de la matière organique du sol mais elle représente la fraction la plus mobile et joue ainsi un rôle important dans différents processus chimiques et biologiques des sols mais aussi dans l'eau (Qualls et Haines 1991; Zsolnay 1996; Chantigny 2003).

Le COD a pour origine la solubilisation de la litière, de l'humus du sol, de la biomasse microbienne ou des exsudats racinaires (Thurman 1985; Qualls et Haines 1991; Kalbitz et al. 2000). Les fertilisants organiques sont également une source de COD (Zsolnay 1996). Seulement une faible proportion de COD a été identifiée. Ce sont principalement des acides organiques, des sucres et des acides aminés (Herbert et Bertsch 1995). En conclusion, le COD est composé d'une myriade de composés présents en petite quantité (Qualls et Haines 1991).

Plusieurs études sur les concentrations en COD ont été effectuées sur les sols forestiers mais peu d'information est disponible pour les sols agricoles. Pour ces derniers, les termes carbone organique soluble ou carbone organique extrait à l'eau (WEOC) ont été le plus souvent utilisés car ils proviennent d'une extraction de sol avec soit de l'eau ou soit un sel. À noter que dans le cadre de cette revue de littérature, le terme général COD sera utilisé à moins de faire référence à des études particulières où les termes carbone organique soluble ou WEOC sont utilisés. Herbert et Bertsch (1995) ainsi que Zsolnay (1996) ont dressé une liste des concentrations typiques en COD que l'on peut retrouver dans la solution du sol. Ces concentrations varient principalement en fonction du type, de l'utilisation et des pratiques de gestions des sols. Les concentrations en COD dans l'eau (surface, rivière, souterraine) varient entre 2 et 50 mg L^{-1} (Spiteller 1987; Moore et Dalva 2001).

1.3.2 Facteurs contrôlant la dynamique du COD

Les principaux facteurs qui contrôlent la concentration en COD de la solution du sol résultent de la décomposition de la litière, du lessivage des substances de la litière ainsi que de la formation de substances humiques solubles. Ces processus sont principalement effectués par les microorganismes. Les processus abiotiques impliquent entre autres l'adsorption et la désorption, la précipitation et la dissolution, la complexation et la décomplexation (Cronan et Aiken 1985; Kalbitz et al. 2000).

Le type d'utilisation ainsi que les pratiques de gestion des terres sont les principaux facteurs qui affectent la dynamique du COD. Qualls et al. (2000) ont observé que les concentrations en COD étaient plus élevées sous couvert forestier où une coupe à blanc avait été pratiquée que sous un couvert forestier où aucune coupe n'était pratiquée. Par contre, Meyer et Tate (1983) ont observé l'inverse. Dans des sols agricoles, la concentration en WEOC diminue lorsque des prairies sont converties en sols cultivés (Gregorich et al. 2000). Cronan et al. (1999) ont noté que les concentrations moyennes de COD étaient plus élevées dans les bassins versants dominés par un couvert forestier que par ceux dominés par une agriculture extensive. Au contraire, Siemens et al. (2003) ont rapporté des concentrations en COD plus élevées dans un agro-écosystème que dans un écosystème forestier. Le type de culture utilisé ainsi que les rotations des cultures, l'application de chaux, la fertilisation minérale ou organique ainsi que les pratiques culturales et le drainage influencent également la dynamique du COD. Chantigny (2003) a fait une revue exhaustive concernant l'influence de l'utilisation ainsi que des pratiques de gestion des sols sur la matière organique dissoute. Plusieurs études ont rapporté une augmentation des concentrations en WEOC suite à l'application de matériels organiques tels les résidus de culture (Franchini et al. 2001; McCarty et Bremner 1992) ou de fumures organiques ou de boues (Zsolnay et Görlitz 1994; Rochette et Gregorich 1998; Chantigny et al. 2000; Chantigny et al. 2002). Il a été noté qu'en absence de travail de sol, les concentrations en WEOC de la couche de surface (0-7.5 cm) étaient plus élevées que sous un sol cultivé selon les pratiques conventionnelles (Linn et Doran 1984). L'incorporation des résidus, au contraire, semble avoir augmenté le contenu en WEOC

d'un sol cultivé sous maïs (Gregorich et al. 2000). Ces auteurs ont suggéré que le travail de sol a stimulé la dégradation biologique des résidus.

Plusieurs études ont rapporté que les concentrations en COD diminuaient en profondeur dans le profil de sol (McDowell et Wood 1984; Qualls et Haines 1991; Hope et al. 1994). La diminution de la concentration en COD dans le profil de sol est due au fait que le C est surtout concentré en surface. Elle peut aussi être due à l'adsorption des acides organiques dans l'horizon B qui peut être parfois très riche en fer et en aluminium. Ce phénomène est la base du processus de podzolisation (McDowell et Wood 1984; Hughes et al. 1990). La capacité du sol à adsorber le COD est également reliée au contenu en matière organique et en argile ainsi qu'au pH (Jardine et al. 1989; Riffaldi et al. 1998).

Des facteurs environnementaux tels que le climat (Currie et al. 1996), la température (Kawahigashi et al. 2003), l'humidité du sol (Christ et David 1996), les précipitations (Hongve 1999), la texture et la topographie (Chantigny 2003) ainsi que l'hydrologie du sol (Hinton et al. 1997; Siemens et al. 2003) peuvent également influencer les concentrations en COD. Il est rapporté que les concentrations en COD des lessivats des sols forestiers varient selon les saisons (Currie et al. 1996; Michalzik et Matzner 1999; Kaiser et al. 2001) et qu'elles sont plus élevées en été qu'en hiver (Cronan et Aiken 1985) en relation avec l'activité biologique (Currie et al. 1996).

Le COD peut être ensuite introduit dans l'eau de surface par deux mécanismes principaux : par érosion ou ruissellement de surface (Meyer et Tate 1983; Zsolnay 1996). Les interactions physico-chimiques avec le sol ainsi que l'activité microbienne vont influencer grandement l'introduction du COD dans les eaux (Cronan et Aiken 1985; Hope et al. 1994) tout comme plusieurs facteurs énumérés ci-haut.

1.3.3 Rôle du COD dans le transport des métaux et du P

Plusieurs études ont fait mention du rôle du COD dans divers processus. Brièvement, le COD peut jouer le rôle de substrat pour les microorganismes et être impliqué dans le processus de dénitrification (Zsolnay 1996). Il est impliqué dans la stabilisation des

colloïdes du sol ainsi que les agrégats (Stevenson 1994). Il peut jouer un rôle important dans la formation des sols (Dawson et al. 1978) et les processus de podzolisation (Hughes et al. 1990; Zsolnay 1996). Il est également un composant du cycle du C. Le COD peut également jouer un rôle majeur dans le transport des polluants (Thurman 1985; Japenga et al. 1992; Hesterberg et al. 1993; Stevenson 1994; Dolfing et al. 1999; Cancès et al. 2003). Cette sous-section traitera principalement de son rôle dans le transport des polluants et plus particulièrement le Cu et le P.

Par la formation de complexes, le COD peut contrôler la solubilité, le transport et la toxicité des métaux. Les substances humiques ont la capacité de réagir avec les cations et peuvent contrôler le comportement des métaux dans l'environnement (Logan et al. 1997). Leurs réactions sont complexes et sont dépendantes du matériel humique, du métal ainsi que du pH. Il existe deux types de liens entre le métal et les substances humiques. Ces deux voies ont des implications environnementales différentes concernant la mobilité et la migration du métal. Ces deux voies indiquent que : 1) les ions métalliques peuvent former des complexes organiques solubles ayant ainsi un potentiel de contaminer les eaux de surface et souterraines et de retenir le métal en solution, et 2) des complexes insolubles peuvent aussi être formés ce qui peut réduire la disponibilité du métal (Temminghoff et al. 1997; Logan et al. 1997; McBride et al. 1999).

Il est reconnu que le Cu introduit par l'addition de fumure organique va former des complexes organiques stables avec les composants organiques du sol (Payne et al. 1988; Hesterberg et al. 1993). En effet, plusieurs études ont noté le rôle du COD dans le transport du Cu dans les sols suite à l'application de fumier de bovin (del Castilho et al. 1993), de lisier de porc (Giusquiani et al. 1998) ou de volaille (Moore et al. 1998) ou de boues (McBride et al. 1999).

Les substances humiques qui contiennent du Fe et/ou de l'Al ont la capacité d'adsorber les orthophosphates et le lien COD-P-Al-Fe peut se former (Levesque et Schnitzer 1967; Bloom 1981; Gerke et Hermann 1992). White et Thomas (1978) ont démontré que les acides humiques d'une tourbière acide adsorbaient peu de phosphate jusqu'à ce qu'ils

soient conditionnés avec une solution concentrée de chlorure d'aluminium (AlCl_3). Le pH ainsi que la présence de Fe et de Ca influencent également la quantité de P adsorbé (Gerke et Hermann 1992). Beckett et Chittleborough (1994) cité par Haygarth et al. (1997) ont noté l'importance de la matière organique dissoute ainsi que les particules d'argile dans le transport du P dans le sol. Haygarth et al. (1997) ont postulé qu'il était possible que le P puisse s'attacher aux particules et aux colloïdes incorporés ou précipités dans des complexes, favorisant ainsi sa mobilité. Des corrélations significatives ont été rapportées entre les fractions COD et DOP (P organique dissous) dans le sol (Ron Vaz et al. 1993; Chardon et al. 1997). De plus, il est rapporté que l'apport d'acides organiques par le fumier pourrait 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). Fleming et Cox (2001) ont également rapporté que les pertes de P dans un bassin versant suite à l'application de fumure organique sont souvent associées avec une perte de C sous forme dissoute ou particulaire. De plus, les pertes de P peuvent aussi être influencées par la quantité et le type de C ainsi que par les cations, spécialement le Ca suite à l'application de fumier de bovin et de volaille (McDowell et Sharpley 2003). Toutes les formes de P, solubles, adsorbées, précipitées ou organiques sont susceptibles d'être transportées du sol vers les eaux (Pierzynski et al. 1994).

1.3.4 Extraction du COD

Le COD peut être extrait selon deux principes : des méthodes d'extraction *in situ* qui permettent ainsi d'obtenir directement la solution du sol ou par des méthodes d'extraction en laboratoire à partir d'un échantillon de sol et d'un extractant. La solution du sol peut être collectée *in situ* au moyen de plusieurs techniques, mais les plus utilisées sont des bougies en céramique poreuse souvent appelées lysimètres (Hughes et al. 1990; McDowell et al. 1998; Qualls et al. 2000), des piézomètres (Glatzel et al. 2003) ou des cases lysimétriques (Delprat et al. 1997). La différence principale entre les lysimètres et les bougies est que les premiers rendent compte des flux alors que les dernières peuvent permettre de comprendre les phénomènes qui ont lieu à une profondeur donnée, à l'interface solide / liquide (Qualls et Haines 1991).

L'extraction chimique au laboratoire consiste à placer le sol au contact d'un réactif sur une table d'agitation, à centrifuger et à filtrer le surnageant. L'extractant le plus couramment utilisé est l'eau distillée. Des solutions de sels minéraux à faible force ionique sont aussi employées (sulfate de potassium, sulfate de calcium, etc.). Le carbone soluble des sols agricoles est obtenu, la majorité du temps, par une extraction chimique à l'eau distillée ou au K_2SO_4 (Rochette et Gregorich 1998; Chantigny et al. 2002). Une autre méthode de laboratoire consiste à placer le sol dans une colonne à travers laquelle on fait percoler le réactif d'extraction (Andersson et al. 2000; Khomutova et al. 2000). Par contre, cette méthode est assez lourde à mettre en œuvre.

1.3.5 Caractérisation du COD

Plusieurs approches ont été proposées pour caractériser le COD. Le choix d'une approche dépend de la problématique et des objectifs. Sommairement, il existe quatre approches (Qualls et Haines 1991; Herbert et Bertsch 1995). La première est l'analyse de groupements fonctionnels où deux techniques principales en permettent l'identification. Ce sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C et la spectroscopie infrarouge. La RMN permet de distinguer les chaînes de carbone aliphatique, aromatique ou carboxylique (Guggenberger et Zech 1993; Leinweber et al. 1995) alors que la spectroscopie infrarouge permet d'identifier les fonctions : OH, COOH, CO, C=C (Thurman 1985). La deuxième approche est l'identification de molécules spécifiques soit par l'analyse des polysaccharides (Guggenberger et Zech 1993) ou par l'analyse d'acides organiques (Baziramakenga et al. 1995). Les monosaccharides ainsi que les acides organiques sont analysés par chromatographie gazeuse ou liquide. La troisième approche est l'identification de catégories biochimiques par la spectrométrie de masse qui donne une idée du mode de formation, de la structure, de la mobilité et de la qualité du COD (Guggenberger et Zech 1993; Leinweber et al. 1995). La quatrième et dernière approche est l'identification de groupes de composés en fonction de leurs propriétés chimiques ou physiques en effectuant soit un fractionnement en fonction de la taille moléculaire ou un fractionnement en fonction des propriétés ioniques. Le fractionnement en fonction de la taille moléculaire peut se faire selon deux principes : par technique de chromatographie d'exclusion stérique (perméation sur gel) ou par séparation à l'aide de membranes

(ultrafiltration) (Bufle et al. 1978). La technique d'ultrafiltration a surtout été utilisée pour fractionner les eaux naturelles (Meyer et al. 1987; Küchler et al. 1994). Cette méthode prend en compte tout l'échantillon et la biodégradabilité a été reliée aux encombrements moléculaires (Meyer et al. 1987) de telle sorte que les petites molécules sont souvent associées à une forte biodégradabilité, alors que les grosses molécules sont associées à une faible biodégradabilité (Thurman 1985; Qualls et Haines 1991). Le fractionnement ionique s'effectue sur colonne contenant différentes résines ioniques et non ioniques (Leenheer et Huffman 1979). Le fractionnement est basé sur les propriétés ioniques à différents pH, et permet de différencier six grandes familles : acides hydrophobes et hydrophiles, bases hydrophobes et hydrophiles et molécules neutres hydrophobes et hydrophiles. La séparation entre fractions hydrophobes et hydrophiles repose de manière empirique sur le fractionnement sur résine non ionique XAD-8 puis sur résines d'ions (Qualls et Haines 1991).

Étant donné qu'un des objectifs de notre étude était de mettre en évidence l'impact des pratiques culturales, comme l'application de résidus de cultures et de lisier de porc sur la nature du COD, le fractionnement en fonction des tailles moléculaires a été retenu pour caractériser le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage car cette méthode donne un aperçu de la structure générale des molécules et de leur biodégradabilité. Nous avons considéré que ce type de fractionnement était mieux adapté à une approche globale de la constitution et de l'évolution du COD dans notre système. Cette méthode a l'avantage de séparer des volumes importants de solution comparativement aux techniques de chromatographie sur gel et ne met pas l'échantillon en contact avec des bases ou acides forts (séparation sur résine XAD). Cette méthode a également l'avantage d'être peu coûteuse et rapide. Cependant, la taille moléculaire est une caractéristique intrinsèque aux molécules et le pH influe sur cette propriété. Il est donc nécessaire de travailler à des pH identiques pour tous les échantillons. Aussi, les micropores des membranes n'étant pas uniformes, le seuil de coupure représente les molécules retenues à 90-95 % ou plus. Les tailles moléculaires en sont donc légèrement sous-estimées.

2. PROBLÉMATIQUE

Au Québec, la production porcine est l'une des plus importantes industries agroalimentaires. Elle se classe au premier rang pour les produits alimentaires exportés, toutes catégories confondues, et au second rang pour les ventes agricoles. La production porcine québécoise génère annuellement plus de 9,0 millions de m³ de lisier de porc. La valeur fertilisante du lisier est connue depuis longtemps, tant comme source d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance des plantes que comme amendement organique pouvant améliorer les qualités biologique et physique des sols. Malgré ses caractéristiques avantageuses, le lisier doit être utilisé de façon raisonnée. Dans les zones à forte concentration d'élevage, une dégradation de la qualité de l'eau a été observée. En effet, les teneurs en phosphore (P) des rivières et des cours d'eau excèdent très souvent le niveau critique pour la qualité de l'eau de surface établie au Québec à 0,03 mg L⁻¹ (MEQ 1993). L'accroissement du nombre d'animaux contribue également à intensifier le problème de surplus de lisier. En effet, il est rapporté que le nombre d'animaux est 50 fois plus grand que ce qu'il était 40 ans auparavant.

Actuellement, l'épandage sur les terres permet aux agriculteurs de recycler les éléments nutritifs contenus dans le fumier et le lisier à des fins de fertilisation. Au Québec, le temps propice pour l'épandage est court et ce, principalement en raison d'hivers longs. Ainsi, de grandes quantités de lisier sont appliquées sur les terres en quelques mois. L'application de lisier basée sur les besoins azotés des cultures sur des sols déjà riches en P contribue à intensifier les risques de contamination en P des eaux de surface.

Ces épandages répétés de grandes quantités de lisier et de fumier ont souvent pour conséquence de provoquer des accumulations importantes de P dans les sols. Dans le cas où les sites d'adsorption du P du sol sont saturés, le P peut être transporté vers les cours d'eau (Beauchemin et al. 1998). La contamination des cours d'eau peut conduire alors à l'eutrophisation de ceux-ci où souvent le P est le facteur limitant la croissance des algues. Les risques varient cependant selon les types de sol, les types de culture, l'historique de la fertilisation phosphatée, les caractéristiques hydrogéologiques du bassin versant et bien

d'autres facteurs. La problématique de l'accumulation du P dans les sols suite à l'application de lisier de porc et de son incidence sur la qualité de l'eau sont encore peu étudiées au Québec. Il importe donc de connaître l'influence de l'accumulation du P et de l'état de saturation des sols en P sur la qualité de l'eau dans des conditions contrôlées au Québec pour établir des relations crédibles de cause à effet. Ces connaissances faciliteront la prise de décisions relatives aux normes environnementales qui peuvent protéger la qualité de l'eau sans affecter indûment les entreprises agricoles. Il est important d'évaluer les effets des applications de lisier sous culture de maïs et de fourrages qui sont les deux plus importantes cultures en superficie au Québec. Ces cultures représentent également une proportion importante des milieux récepteurs potentiels pour les lisiers. Les indices de risques de contamination de l'eau par le P développés aux États-Unis (Lemunyon et Gilbert 1993) et adaptés au Québec (Bolinder et al. 1998; MEFQ 1998) sont très utiles pour identifier les facteurs responsables et les zones à risques de contamination (Sharpley et al. 1994) afin d'améliorer la gestion environnementale des déjections de porc.

Par ailleurs, l'application de grandes quantités de lisier peut entraîner l'accumulation de cuivre (Cu) et de zinc (Zn) dans le sol. Cette accumulation peut avoir des conséquences négatives sur la productivité des sols et des plantes et sur la qualité de l'eau. En bout de ligne, elle peut entraîner des concentrations indésirables de Cu et Zn dans la chaîne alimentaire. Malgré ces risques, très peu de travaux à ce jour ont examiné le risque associé à l'accumulation ainsi qu'aux formes de Cu et de Zn dans les profils de sols du Québec suite à plusieurs années d'application de lisier de porc.

De même, il est bien connu que les pratiques agricoles influencent les teneurs en carbone dans le sol mais très peu d'études au Québec ont tenté d'en évaluer les effets sur le COD. Parmi ces pratiques, l'impact de l'application de lisier de porc sur les teneurs en COD, mesurées directement dans les eaux de surface et de drainage, a été très peu documenté. Or les concentrations en COD mesurées dans les eaux de surface et de drainage semblent jouer un rôle important sur la mobilité du P et du Cu dans le profil et vers les eaux de surface et de drainage.

Dans ce contexte, il est primordial d'accroître nos connaissances sur la dynamique du P, du Cu et du COD dans les sols et dans l'eau pour faciliter l'établissement de normes adaptées au contexte québécois pour protéger les sols et la qualité de l'eau.

La présente recherche a eu pour objectif d'étudier la dynamique du P, du Cu et du COD dans les sols et dans l'eau suite à l'application de lisier de porc sous culture de maïs et de plantes fourragères. Le projet d'étude est divisé en cinq chapitres. Le premier concerne l'accumulation des formes de P dans les profils de sols. Le second traite de la caractérisation des concentrations et des charges de P dans l'eau de ruissellement et de drainage durant deux saisons d'échantillonnage. Le troisième traite de l'accumulation et des formes de Cu et de Zn dans le sol suite à l'application de lisier de porc. Le quatrième chapitre aborde l'effet des pratiques culturales sur la concentration et la caractérisation du carbone organique dissous dans les eaux de surface et de drainage. Enfin, le cinquième et dernier aspect concerne les relations entre le COD et le P et le Cu dans les eaux de surface et de drainage.



3. OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES DE TRAVAIL

3.1 Effets d'application à long terme de lisier de porc sur le statut en P d'un sol limoneux sous culture de maïs

Au cours des dernières années, plusieurs études ont été effectuées sur la valorisation du lisier de porc. Ces études ont mis en évidence les effets bénéfiques de son utilisation. Par contre, d'autres études ont également démontré certains effets néfastes. Par exemple, l'application répétée de lisier de porc peut entraîner l'augmentation de la concentration en P des sols et accroître le risque de contamination des eaux par le P.

Dans le cadre de ce projet, notre objectif était d'étudier l'effet à long terme (8 années) de l'application de lisier de porc à taux élevé à différentes périodes (application au printemps (LHM-S) ou à l'automne (LHM-F) ou fractionné entre les deux (LHM-SF)) sur l'état du sol en P sous culture de maïs. Les traitements lisier étaient comparés à un traitement minéral (MF). Premièrement, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle les applications répétées de lisier de porc peuvent provoquer des accumulations importantes de P dans le sol en surface mais aussi en profondeur. La deuxième hypothèse est que les concentrations en P dans le sol augmentent davantage suite à une application récente (précédant la période d'échantillonnage des sols effectuée à l'automne) de lisier de porc (LHM-F) que suite à une application moins récente de lisier (LHM-S) ou qu'une application fractionnée (LHM-SF).

En dernière partie, nous avons évalué l'indice de risque de contamination des eaux par le P du sol. La première hypothèse est que l'indice de risque est plus élevé pour les traitements LHM que le MF. La seconde hypothèse est que l'application de lisier à l'automne donne un indice de risque plus élevé qu'une application de lisier au printemps. Pour déterminer cet indice de risque, un bilan complet du P total dans le sol a aussi été calculé.

3.2 Effets d'application à long terme de lisier de porc sur les concentrations et les charges en P dans l'eau de ruissellement et de drainage

Le volet précédent porte sur la caractérisation du P dans le profil de sol limoneux Coaticook. L'objectif du présent volet est de caractériser les concentrations et les charges en P dans l'eau de ruissellement et de drainage du même sol au cours de deux années d'échantillonnage, soit après sept (1996) et huit (1997) années d'application consécutives des traitements. La première hypothèse est que les concentrations et les charges de P sont plus élevées pour les traitements LHM que pour le traitement MF dans l'eau de ruissellement et de drainage pour les deux cultures et ce, pour les deux années d'échantillonnage. La deuxième hypothèse est que les concentrations en P dans l'eau de ruissellement sous maïs sont plus élevées que celles retrouvées sous fourrages alors que dans l'eau de drainage, les concentrations en P sont similaires entre les deux cultures (voir section 3.5).

En dernière partie de ce volet, nous voulions vérifier si la concentration en P de l'eau de ruissellement et de drainage pouvait être corrélée aux concentrations en P de la couche de sol cultivé. Les paramètres utilisés ont été la teneur en P soluble à l'eau (P_w), la teneur en P extractible au Mehlich-III (M3P), le degré de saturation exprimé par le rapport : $M3P/M3Al$ (P/Al) et le degré de saturation exprimé par le rapport : $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ (DSPS_{ox}). D'après certains résultats mentionnés dans la littérature, notre hypothèse de recherche est que le P_w et le M3P sont bien corrélés aux formes de P analysées dans l'eau de ruissellement et de drainage car l'accumulation des formes labiles de P dans le profil de sol conduirait à des pertes de P dans l'eau.

3.3 Fractionnement du Cu et du Zn dans le profil de sol suite à 9 années d'application de lisier de porc

Dans ce troisième volet, nous nous sommes intéressés aux concentrations en cuivre (Cu) et en zinc (Zn) dans le sol après neuf années d'application de lisier de porc (LHM) à taux élevé (Chapitre 9). Nos objectifs étaient d'évaluer l'impact de neuf années d'apport annuel de LHM et de la période d'application de ce lisier sur les concentrations en Cu et

en Zn dans le sol. Nous voulions également vérifier quelles étaient les formes les plus importantes sous lesquelles le Cu et le Zn se retrouvaient dans le sol suite à l'application de LHM. Nous avons énoncé deux hypothèses. La première est que l'application de LHM entraîne une accumulation importante des teneurs totales en Cu et en Zn dans le sol. La seconde est que le Cu se trouve préférentiellement dans les fractions organiques alors que le Zn est plutôt lié aux oxydes de Fe-Mn dans le sol et que les concentrations des formes échangeables demeurent faibles malgré des apports répétés de LHM.

Nous avons également comme objectif de vérifier si des accumulations en Cu et en Zn avaient lieu en profondeur dans le sol (jusqu'à 60 cm) sous maïs et sous fourrages. Peu d'études ont évalué les différentes formes de Cu et de Zn dans le profil de sol suite à l'application de lisier de porc. Notre hypothèse est que les accumulations de Cu et de Zn sont restreintes à la couche de surface.

3.4 Carbone organique dissous dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages

L'étude de ce quatrième volet traite de l'évaluation de l'apport à long terme de lisier de porc (LHM) ainsi que l'application de résidus de maïs sur la concentration en carbone organique dissous (COD) dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et sous fourrages (Chapitre 10). Peu d'études au Québec ont permis d'évaluer les concentrations en COD mesurées directement dans les eaux de ruissellement et de drainage d'un système stable (plus de 9 ans en culture) recevant des applications annuelles de lisier de porc.

En première partie de l'étude, nos objectifs étaient d'évaluer les effets de l'incorporation des résidus de maïs et du temps d'application du LHM sur les concentrations en COD dans l'eau de ruissellement et de drainage. La première hypothèse de recherche est que l'incorporation des résidus de récolte augmente les concentrations en COD dans l'eau de ruissellement sous maïs. La deuxième hypothèse est que l'application de LHM à l'automne (LHM-F) augmente davantage les concentrations en COD que les autres traitements (MF et LHM-S) dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et sous fourrages. La troisième hypothèse de recherche est que les concentrations en COD dans

l'eau de ruissellement sous maïs sont supérieures à celles retrouvées sous fourrages alors que les concentrations en COD dans l'eau de drainage sont similaires entre les deux cultures. Nous avons formulé cette hypothèse après avoir considéré que sous maïs, le taux d'application de LHM est supérieur à celui sous fourrages et qu'un écoulement préférentiel par les biopores pourrait augmenter les concentrations de COD dans l'eau de drainage sous fourrages comparativement au maïs.

Par ailleurs, en dernière partie de ce volet, nous voulions mettre en évidence l'impact des applications de résidus de cultures et de lisier de porc sur la nature du COD. Pour ce faire, nous avons caractérisé les molécules de COD en fonction de leurs tailles moléculaires. Il a été rapporté que l'incorporation de résidus de maïs apportait du carbone de haut poids moléculaire au sol (Delprat et al. 1997) et que les acides gras volatils provenant de LHM étaient dégradés rapidement dans le sol (Chantigny 2003). Nos hypothèses de recherche pour ce volet sont que l'incorporation de résidus de culture sous maïs apporte des molécules de taille moyenne (MM) ou de grosses molécules (LM) dans l'eau de ruissellement alors que l'apport de lisier sous maïs et sous fourrages apporte de petites molécules facilement dégradables dans l'eau de ruissellement et de drainage.

3.5 Relations entre les différentes formes de P, de Cu et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage

Plusieurs études ont été effectuées sur l'évaluation des concentrations de P dans les eaux de ruissellement mais encore peu de données sont disponibles quant aux concentrations de P dans les eaux de drainage suite à des applications de lisier de porc (LHM) sur les sols. En outre, très peu d'information sont disponibles concernant les concentrations de Cu dans l'eau de ruissellement et encore moins dans l'eau de drainage dans les sols agricoles recevant des fumures organiques. De plus, très peu d'études se sont intéressées aux corrélations entre le COD et les formes de P et de Cu dans les eaux de ruissellement et de drainage suite à l'application de lisier de porc sous des cultures de maïs et de fourrages.

L'objectif général de cette partie était d'évaluer les impacts de l'incorporation de résidus de culture et du temps d'application du LHM sur les concentrations des différentes formes de P et de Cu analysées dans les eaux de ruissellement et de drainage échantillonnées durant l'automne 1998 soit après neuf années d'application consécutives de LHM pour les deux cultures sous étude. La première hypothèse est que l'incorporation de résidus de récolte augmente les concentrations de P des formes particulières dans l'eau de ruissellement sous maïs. La deuxième hypothèse est que les concentrations en P et en Cu sont plus élevées pour le traitement LHM-F que pour les traitements LHM-S et MF dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et sous fourrages. Un écoulement préférentiel par les biopores ainsi qu'une activité racinaire plus importante sous fourrages que sous maïs pourraient augmenter les concentrations de P et de Cu dans l'eau de drainage sous fourrages comparativement au maïs même si le taux d'application de LHM sous maïs est supérieur à celui sous fourrages. L'hypothèse de recherche suivante a donc été émise : les concentrations de P et de Cu dans l'eau de ruissellement sous maïs sont supérieures à celles retrouvées sous fourrages alors que les concentrations de P et de Cu dans l'eau de drainage sont similaires entre les deux cultures.

L'objectif de la seconde partie était d'analyser les corrélations entre le COD et les différentes formes de P et de Cu mesurés dans l'eau de ruissellement et de drainage. Notre hypothèse est que le COD est significativement corrélé aux formes solubles de P et Cu, ce qui indiquerait un rôle possible du C soluble dans le transport de ces éléments.



4. MÉTHODOLOGIE

Cette section décrit de façon générale, le site expérimental utilisé pour la réalisation des expériences de cette thèse ainsi que la description des analyses et dosages du P, du Cu, du Zn et du COD. Un résumé des analyses statistiques est également présenté.

4.1 Description du site

Le site est situé au Centre de recherche sur le bovin laitier et le porc d'Agriculture et Agroalimentaire Canada à Lennoxville. La présente étude fait partie d'un projet plus vaste qui a débuté à la fin de 1989. Ce site est donc considéré de longue durée car chaque année les parcelles ont été traitées de la même façon et ce, depuis 1989. La température annuelle de cette région est de 6,2 °C et les moyennes annuelles de précipitations sont de 1017 mm. Le centre de recherche dispose d'une station météorologique, située à moins de 200 m du site du projet, où sont enregistrées les principales données climatiques. Avant le début du projet, le site était une prairie composée de fléole (*Phleum pratense* L.) et de trèfle rouge (*Trifolium pratense* L.). Le sol est un loam limoneux Coaticook, un podzol humo-ferrique. Les principales caractéristiques physiques et chimiques sont décrites aux Tableaux 1 des Chapitres 8 et 9.

Le dispositif expérimental est un plan complètement aléatoire avec deux types de cultures et quatre traitements répétés deux fois. On retrouve donc 8 parcelles en maïs-grain (*Zea mays* L.) et 8 parcelles composées d'un mélange de fléole (*Phleum pratense* L.), de trèfle rouge (*Trifolium pratense* L.) et de trèfle blanc (*Trifolium repens* L.) qui sera identifié dans le document comme fourrages. Les traitements sont composés 1) d'un fertilisant minéral (MF) appliqué seul au printemps, ou du lisier de porc (LHM) appliqué soit 2) au printemps (LHM-S), 3) à l'automne (LHM-F) ou 4) fractionné entre le printemps et l'automne (LHM-SF). En moyenne, pour toutes les années couvrant ce projet, le MF a été appliqué entre le 18-25 mai aux taux recommandés de 180 kg N ha⁻¹ et de 7 à 34 kg P ha⁻¹ pour le maïs, et de 55 kg N ha⁻¹ et de 7 à 34 kg P ha⁻¹ pour les fourrages (Association des fabricants d'engrais du Québec 1987). L'application du LHM était basé sur le contenu total en N et devait combler le double des besoins azotés du maïs (360 kg N ha⁻¹) et des

fourrages (110 kg N ha^{-1}). Les parcelles de LHM ont également reçu des fertilisants minéraux (N et P) aux mêmes taux et aux mêmes dates que le traitement MF. Ces taux élevés de LHM et d'application de MF supplémentaire ont été choisis au début de l'expérience (1989) pour refléter les pratiques d'application de LHM adoptées par les producteurs à ce moment. En moyenne, le taux d'application a été de $98 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ pour le maïs et de $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ pour les fourrages. Tel que mentionné précédemment, le LHM est épandu selon trois scénarios : en totalité au printemps (LHM-S) (18-25 mai), en totalité à l'automne (LHM-F) après la récolte de maïs (1-30 octobre) ou fractionné à part égale entre le printemps et l'automne (LHM-SF) aux mêmes dates que mentionnées ci-haut. Le MF et le LHM sont appliqués au printemps entre 12 et 48 heures avant le semis. Le lisier est incorporé avec le MF dans les premiers 10 cm du sol par un passage de rotoculteur moins d'une heure après l'application au printemps et dans un délai maximal d'une journée pour l'application à l'automne. Par contre, le lisier est laissé en surface sous fourrages. Sous maïs, les résidus de culture sont également incorporés avec le lisier lors de l'application d'automne après la récolte. Le LHM provenait d'une ferme d'engraissement. La composition chimique et physique du lisier a été variable entre les années. Une description du lisier est donnée à la section « Field Experiment » du Chapitre 8 ainsi qu'aux Tableaux 2 des Chapitres 9 et 10.

Ce site possède un système de récolte des eaux qui permet de mesurer les volumes d'eaux de ruissellement et de drainage de chaque parcelle. Ainsi des échantillons d'eau peuvent être prélevés tout au long de l'année lors des événements pluvieux. La figure 4.1 montre une photo du site. Les parcelles sont décrites en détail à la section « Field Experiment » du Chapitre 10.

4.2 Échantillonnage et caractérisation des sols

Des échantillons de sol ont été prélevés à l'automne 1990, à l'automne 1995, à l'automne 1997 et à l'automne 1998 soit une, six, huit et neuf années consécutives d'application de MF et de LHM. Le sol de chaque parcelle a été échantillonné par couche (0-5, 5-20, 20-40, 40-60, 60-80 et 80-100 cm) à l'aide d'un échantillonneur Giddings. Trois carottes par parcelle étaient prélevées et la densité apparente de chaque échantillon était déterminée.



Figure 4.1. Photo du site expérimental situé au Centre de recherche sur le bovin laitier et le porc d'Agriculture et Agroalimentaire Canada de Lennoxville.

Chaque échantillon était donc composé de 3 sous-échantillons de la même parcelle. Les échantillons étaient ensuite séchés à l'air, tamisés à 2 mm et mélangés ensemble pour fin d'analyses. Les échantillons de sol de l'automne 1990 avaient été prélevés par le personnel du Centre de recherche de Lennoxville. Ces échantillons avaient été séchés à l'air et conservés à un endroit sec pour éviter que les échantillons prennent l'humidité. Ces échantillons ont également été utilisés pour fins d'analyses. Les échantillons de sol de 1990, 1995 et 1997 ont été utilisés pour étudier le statut du P dans les sols (Chapitre 8) alors que les échantillons de sol de 1998 ont été utilisés pour déterminer la dynamique du Cu et du Zn dans le sol (Chapitre 9).

4.2.1 Analyse du P dans le sol

Le tableau 4.2.1 décrit les différentes formes de P qui ont été mesurées ainsi que les méthodes utilisées. La description détaillée des méthodes utilisées est présentée au Chapitre 8.

Tableau 4.2.1. Description des formes de P mesurées dans les sols après une, six et huit années d'application consécutives de MF et de LHM

Propriétés	Méthodes	Références
P _w	P soluble à l'eau	modification de Sissingh (1971)
M3P	P extrait par la solution Mehlich-III	Tran et Simard (1993)
P _{ox}	P extractible à l'oxalate acide d'ammonium après digestion des extraits avec H ₂ SO ₄ +H ₂ SeO ₃ +H ₂ O ₂	Ross et Wang (1993)
P total	digestion du sol avec H ₂ SO ₄ +H ₂ SeO ₃ +H ₂ O ₂	Rowland et Grimshaw (1985)

4.2.2 Analyse du Cu et du Zn dans le sol

Les sols de 1998 échantillonnés jusqu'à une profondeur de 60 cm ont subi un fractionnement séquentiel dans le but de déterminer les formes de Cu et de Zn dans le sol après neuf années d'application annuelle de MF et de LHM. La méthode utilisée était celle de Tessier et al. (1979). Les formes échangeables, liées aux carbonates, aux oxydes de Fe-Mn, à la matière organique et les formes résiduelles ont été déterminées. Le fractionnement séquentiel permet de différencier les formes labiles et disponibles des formes non labiles et non disponibles aux cultures. La description détaillée du fractionnement du Cu et du Zn est donnée au Chapitre 9.

4.3 Échantillonnage et caractérisation de l'eau

4.3.1 Analyse du P dans l'eau

Au cours des mois de mars à décembre des années 1996 à 1997 (objectif 3.2) ainsi que durant l'automne 1998 (15 octobre au 12 décembre) (objectifs 3.4 et 3.5), les concentrations en P dans les eaux de ruissellement et de drainage ont été mesurées après chaque événement de pluie important. Les eaux de ruissellement et de drainage ont été prélevées dans des bouteilles de polypropylène de 250 mL. De façon à minimiser les risques de contamination, tout le matériel utilisé en laboratoire était préalablement nettoyé à l'acide nitrique 15 %, rincé à plusieurs reprises avec de l'eau Nanopure. Les échantillons d'eau de ruissellement étaient d'abord filtrés à travers un filtre de taille de 3,0 μm (Filtre MF-Millipore en esters de cellulose) avant d'être filtrés à travers un filtre de taille de 0,45 μm . Une pré-filtration à 3,0 μm était nécessaire car les échantillons étaient trop chargés et le temps de filtration avec un seul filtre de taille de 0,45 μm était beaucoup trop long. Des échantillons de blancs étaient également ajoutés à chaque série de filtration. Les échantillons de l'eau de drainage ont été filtrés à travers un filtre de taille de 0,45 μm . Tous les échantillons étaient filtrés la journée même du prélèvement et étaient par la suite réfrigérés à 4°C avant les analyses qui s'effectuaient en moins de deux jours. Lorsque cela n'était pas possible, les échantillons étaient congelés à -10 °C. La figure 4.3.1 illustre les formes de P dosées dans les eaux de ruissellement et de drainage selon une modification de la méthode proposée l'AOAC (1995) (Beauchemin et al. 1998).

4.3.2 Analyse du Cu dans l'eau

Les échantillons d'eau de ruissellement et de drainage ont été analysés afin de déterminer leur teneur en Cu durant la campagne d'échantillonnage de l'automne 1998. Deux formes de Cu sont rapportées dans cette expérience, la forme dissoute et la forme particulaire. Le Cu dissous est la fraction qui passe à travers un filtre de taille de 0,45 μm . Par différence entre la fraction brute et la fraction dissoute, on obtient la fraction particulaire. Par la suite, les formes de Cu dans les eaux de ruissellement et de drainage ont été mesurées à l'aide d'une fournaise au graphite (GFAA, model As-60, Perkin-Elmer, Überlingen, Germany). Les résultats des concentrations en Cu dissous et particulaire sont présentés à la section 5.4.

4.3.3 Analyse et caractérisation du COD dans l'eau

À l'automne 1998, les échantillons d'eau de ruissellement et de drainage prélevés ont été analysés afin de déterminer leur teneur en carbone organique dissous (COD) et en carbone organique particulaire (COP). Les échantillons d'eau étaient filtrés au préalable à travers un filtre de taille de 0,45 μm pour obtenir la fraction COD. La fraction COP est obtenue par différence entre la fraction brute et la fraction dissoute. Le contenu en COD et en COP des échantillons d'eaux de ruissellement et de drainage a été déterminé par oxydation à l'aide d'un Dohrmann (Model DC-180). Par la suite, les échantillons de COD ont été caractérisés en fonction de leur taille moléculaire. Le Chapitre 10 présente les détails de la méthodologie de dosage et de caractérisation du COD.

4.4 Analyses statistiques

Pour chaque analyse statistique effectuée, la normalité des variables a d'abord été vérifiée. Il a parfois été nécessaire d'effectuer une transformation logarithmique pour rencontrer le postulat de normalité. Pour analyser les formes de P dans le profil de sol (Chapitre 8), les formes de P et de Cu (section 5.5) ainsi que les formes de C organique (Chapitre 10) dans l'eau de ruissellement et de drainage, une analyse de variance avec mesures répétées a été effectuée pour tester les différences entre les traitements selon les dates d'échantillonnage en utilisant la procédure MIXED de SAS (SAS Institute Inc. 1999). Toutes les analyses ont été effectuées par culture étant donné que les taux

d'application de LHM et de MF étaient différents selon les cultures, tout comme les pratiques agronomiques effectuées sur les parcelles. Pour évaluer les différences entre les traitements pour les formes de Cu et de Zn dans le profil de sol (Chapitre 9), des contrastes orthogonaux ont été effectués. Les analyses ont également été effectuées par culture ainsi que par profondeur. Un niveau de signification de 10 % a été considéré significatif étant donné le nombre limité de degré de liberté. Toutes les analyses ont été réalisées à l'aide du logiciel SAS (SAS Institute Inc. 1999).

4.4.1 Corrélations entre les formes de P dans le sol et dans l'eau

Des corrélations linéaires ont été mesurées entre différents paramètres de P du sol et les différentes formes de P dans l'eau de ruissellement et de drainage. Les analyses ont été effectuées par culture. Un niveau de signification de 10 % a été considéré significatif. Les analyses de corrélation ont été réalisées à l'aide du logiciel SAS (SAS Institute Inc. 1999).

4.4.2 Corrélations entre les formes de C, de P et de Cu dans l'eau

Pour déterminer les relations entre les différentes formes de C (COD, COP) et les différentes formes de P et de Cu, des analyses de corrélation linéaires ont été effectuées. Les concentrations des formes dissoutes de P (TDP, DRP et DOP) et de Cu (Cu dissous) ont été corrélées aux concentrations en COD dans l'eau de ruissellement et de drainage. Les concentrations des formes particulières de P (TPP) et de Cu (Cu part.) ont été corrélées aux concentrations en COP dans l'eau de ruissellement et de drainage. Les analyses ont été effectuées par culture. Un niveau de signification de 5 % a été considéré significatif. Les analyses de corrélation ont été réalisées à l'aide du logiciel SAS (SAS Institute Inc. 1999).

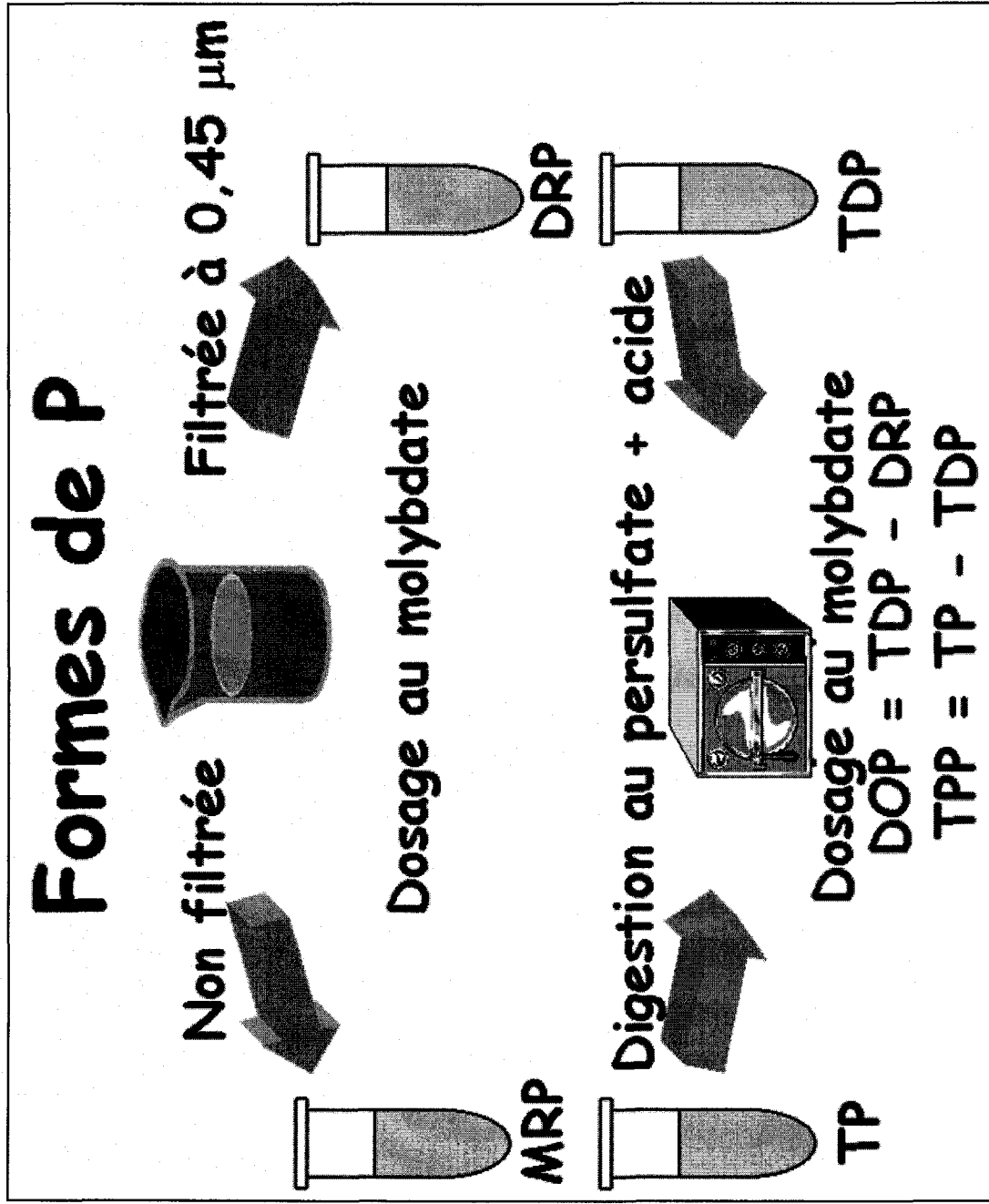


Figure 4.3.1. Formes de P déterminées dans l'eau de ruissellement et de drainage.

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Effets d'application à long terme de lisier de porc sur le statut en P d'un sol limoneux sous culture de maïs

Les résultats de ce projet ont démontré que l'apport de lisier de porc à taux élevé pendant huit ans sur une monoculture de maïs (*Zea Mays* L.) a entraîné une augmentation significative ($P \leq 0,10$) du P total du sol ainsi que des formes plus labiles de P (P soluble à l'eau : P_w et P Mehlich-III : M3P) comparativement au MF dans la couche de sol 0-20 cm (Figures 1-3, Chapitre 8). Les teneurs en P labile (P_w et M3P) ont dépassé les valeurs adéquates de fertilité ainsi que le besoin en P de la culture dans la couche 0-20 cm (Figures 1 et 2, Chapitre 8). Des teneurs allant jusqu'à 11 mg kg^{-1} pour le P_w et de 241 mg kg^{-1} pour M3P ont été trouvées pour des parcelles traitées avec le lisier de porc (LHM-S, LHM-F, LHM-SF). Ces teneurs élevées confirment les résultats obtenus pour d'autres agrosystèmes québécois (Simard et al. 1995; Beauchemin et Simard 2000). Le degré de saturation du sol en P évalué par le rapport $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ (DSPS_{ox}) a atteint 15 % à la profondeur 0-20 cm du sol après six à huit ans d'application de lisier de porc (Figure 4, Chapitre 8). Les teneurs élevées en P_w , M3P, P total ainsi que des taux élevés de DSPS_{ox} trouvés dans la couche de surface des parcelles traitées avec le lisier de porc (LHM-S, LHM-F, LHM-SF) sont inquiétants car le sol concerné possède une pente de 6 % ce qui pourrait faciliter le transfert du P par les eaux de ruissellement. Même si des concentrations élevées de P_w peuvent suggérer un potentiel élevé de lessivage du P (Beauchemin et al. 1997), les augmentations de P_w ont été limitées à la couche 0-20 cm.

Les résultats de cette étude ont également démontré que la période d'application du lisier (LHM-S ou LHM-F ou LHM-SF) a eu peu d'effet sur le statut à long terme du P total dans le sol (Tableaux 3 à 6, Chapitre 8). Par contre, les teneurs moyennes de P_w , de M3P et de DSPS_{ox} ont augmenté de 1990 à 1997 et ce, pour toutes les profondeurs (Tableaux 3, 4 et 6, Chapitre 8) alors que l'augmentation des concentrations pour le P total a seulement été noté pour la profondeur 0-20 cm (Tableau 5, Chapitre 8).

Nos résultats ont également mis en évidence que des taux élevés de saturation en P (12-15 %) ont été trouvés en profondeur dans la couche 80-100 cm pour les traitements LHM. Ces taux élevés de saturation, combinés avec le fait que les parcelles sont artificiellement drainées, suggèrent un risque de contamination de l'eau de drainage (Sims et al. 1998).

En utilisant nos mesures de P total, les taux de saturation du sol de même que le bilan complet (P ajouté, P exporté et P bilan) du P total de chaque traitement (Tableau 2, Chapitre 8), nous avons calculé l'indice de risque de contamination des eaux par le P. Nos résultats ont révélé un risque moyen (indice variant de 109 à 216) pour le traitement MF. L'indice de risque se retrouve dans la catégorie élevée (indice variant de 217 à 432) pour l'ensemble des trois traitements lisier (LHM-S, LHM-F et LHM-SF) après six à huit ans d'application de lisier de porc. Même si l'indice de risque de contamination du P a été similaire pour tous les traitements lisier, la valeur numérique du risque a été plus élevée pour le traitement LHM-F que pour le traitement LHM-S (Tableau 7, Chapitre 8). Cette différence provient principalement du fait que la classe de risque associée à la période d'application du lisier est plus élevée pour les applications d'automne que pour des applications de printemps (MEFQ 1998). Des informations supplémentaires concernant les mécanismes de transport du P sont nécessaires pour être en mesure de faire une évaluation complète du risque de contamination des eaux par le P.

5.2 Effets d'application à long terme de lisier de porc sur les concentrations et les charges en P dans l'eau de ruissellement et de drainage

Les données présentées dans cette section illustrent sommairement les concentrations et les charges des différentes formes de P dans l'eau de ruissellement et de drainage. Ces formes ont été mesurées durant deux années d'échantillonnage (1996 et 1997) sur les parcelles de longue durée qui ont servi à déterminer le statut en P dans le sol (Chapitre 8). Cette partie se veut avant tout une description brève et générale des résultats obtenus. Considérant la quantité importante de données, seuls les principaux résultats des concentrations et des charges des différentes formes de P sont présentés (Annexe A). Afin

d'éviter le dédoublement d'explications, les conclusions générales des concentrations et des charges des différentes formes de P dans l'eau de ruissellement et de drainage présentées dans cette section sont peu commentées puisque se sont les mêmes que celles présentées dans la section 5.5. Précisons que les teneurs en P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P dissous réactif au molybdate (DRP) et P organique dissous (DOP) (Section 4.3.1) ont été déterminées dans les eaux de ruissellement alors que seules les formes TDP, DRP et DOP ont été mesurées dans l'eau de drainage.

5.2.1 Eau de ruissellement

Le volume d'eau de ruissellement a été plus important sous maïs que sous fourrages pour les deux années d'échantillonnage, mais l'écart entre les deux cultures a été moins grand en 1997 qu'en 1996 (Annexe A, Figure 1). De plus, les volumes d'eau de ruissellement ont été plus importants en 1996 qu'en 1997. Il faut se rappeler que la saison 1996 a été plutôt pluvieuse comparativement à la saison 1997. En 1996, sous maïs, des concentrations très élevées en TP et en TPP ont été mesurées pour le traitement LHM-F dans l'eau de ruissellement (Annexe A, Figure 2). De façon générale sous maïs, les concentrations en TP et TPP ont été les plus importantes pour tous les traitements alors que les concentrations des formes dissoutes (TDP, DRP et DOP) ont été les plus faibles (Annexe A, Figure 2).

Sous fourrages en 1996, l'écart des concentrations entre TP-TPP et les formes TDP, DRP et DOP est beaucoup moins marqué que sous maïs (Annexe A, Figure 2). De plus, les concentrations en TDP, DRP et DOP sont plus élevées que celles observées sous maïs. Ce résultat suggère que la présence de lisier laissé à la surface du sol sous fourrages favorise l'augmentation des concentrations des formes dissoutes comparativement au sol sous maïs où le lisier est incorporé. Il est également possible que les formes particulaires soient interceptées par les fourrages. En revanche, la combinaison d'un travail du sol plus fréquent sous maïs (incorporation du lisier et des résidus) et le fait que le sol reste sans couverture végétale après la récolte favorisent à la fois les pertes de particules de sol et l'augmentation des concentrations sous formes particulaires (TPP) dans l'eau de

ruissellement. De plus, les concentrations ont largement dépassé la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ pour limiter l'eutrophisation des eaux de surface.

En 1997, les concentrations de P dans l'eau de ruissellement sous maïs et sous fourrages (Annexe A, Figure 3) ont été plus faibles que celles rapportées en 1996. En 1997, les concentrations en TP et en TPP du traitement MF sous maïs et sous fourrages tendaient à être plus faibles que celles observées pour les autres traitements (Annexe A, Figure 3). Les concentrations de toutes les formes de P ont également dépassé la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ pour la qualité de l'eau de surface.

Les charges moyennes de P dans l'eau de ruissellement ont également été calculées. En considérant les volumes d'eau qui circulent à travers les parcelles, il est possible d'évaluer la quantité totale des pertes de P dans l'eau. Sous maïs, les charges moyennes dans l'eau de ruissellement en 1996 ont été largement supérieures à celles observées en 1997 (Annexe A, Figure 4). Cette différence s'explique entre autres par le fait que les volumes d'eau de ruissellement ont été plus élevés en 1996 qu'en 1997. En 1996, des charges moyennes en TP jusqu'à 96 g ha⁻¹ ont été trouvées sous maïs alors qu'en 1997, elles n'ont pas été plus élevées que 15 g ha⁻¹.

Sous maïs en 1996, les charges moyennes en P tendaient à être plus élevées pour le traitement LHM-F que celles observées pour les autres traitements. En 1997 sous maïs, les charges moyennes en TP et TPP du traitement MF étaient légèrement plus faibles que celles trouvées pour les autres traitements. Sous fourrages, les charges moyennes de P de 1996 ont été supérieures à celles trouvées en 1997 (Annexe A, Figure 5). La charge moyenne maximale a été mesurée pour le traitement LHM-SF en 1996 (34 g TP ha⁻¹) et en 1997 (12 g TP ha⁻¹). Sous fourrages, les charges moyennes de TP, TPP et de TDP du traitement LHM-SF de 1996 et de 1997 tendaient à être plus élevées que celles observées pour les autres traitements alors que les charges moyennes des formes DRP et DOP étaient similaires entre tous les traitements (Annexe A, Figure 5).

Dans l'ensemble, nos résultats ont montré que les concentrations des formes particulières (TPP) étaient plus élevées sous maïs que sous fourrages où le sol est couvert en permanence par la végétation et non travaillé. En revanche, les concentrations des formes dissoutes ont été plus élevées sous fourrages car le lisier est laissé en surface alors que sous maïs, le lisier est incorporé (voir section 5.5). De façon générale, les concentrations et les charges de P sous maïs avec des applications de lisier à l'automne (LHM-F) tendaient à être plus élevées que celles trouvées pour les autres situations. Sous fourrages, les charges des formes de P du traitement LHM-SF tendaient à être plus élevées que celles trouvées pour les autres traitements.

5.2.2 Eau de drainage

En 1996, les volumes d'eau de drainage sous maïs et sous fourrages ont été similaires alors qu'en 1997, les volumes d'eau sous maïs étaient plus élevés (Annexe A, Figure 6). De plus, tout comme dans l'eau de ruissellement, les volumes d'eau de 1996 pour les deux cultures ont été plus importants que ceux trouvés pour 1997.

Sous maïs en 1996, les concentrations des formes TDP et DRP dans l'eau de drainage tendaient à être plus élevées pour les traitements LHM-SF et LHM-F que celles trouvées pour les traitements LHM-S et MF (Annexe A, Figure 7). Sous fourrages, seules les concentrations en TDP du traitement LHM-SF étaient plus élevées que celles des autres traitements (Annexe A, Figure 7).

En 1997, les concentrations en TDP du traitement MF sous maïs étaient plus faibles que celles trouvées pour les autres traitements (Annexe A, Figure 8). De plus, les concentrations en DRP et en DOP du traitement MF tendaient à être plus faibles que celles des autres traitements. Sous fourrages, les concentrations en TDP et en DRP du traitement LHM-SF étaient plus élevées que celles des autres traitements. Pour les deux années d'échantillonnage, les concentrations de toutes les formes de P sous fourrages étaient similaires ou légèrement supérieures à celles observées sous maïs même si le taux d'application de LHM était plus élevé sous maïs que sous fourrages (voir section 5.5). Les formes de P accumulées dans le sol pourraient expliquer ces observations (données

non présentées). Ces dernières peuvent influencer le transport du P dans le profil de sol. On remarque également que la forme DOP a été plus importante dans l'eau de drainage que dans l'eau de ruissellement et ce, pour les deux cultures. Les concentrations des formes TDP, DRP et DOP dans l'eau de drainage ont également dépassé la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ pour la qualité de l'eau de surface.

Sous maïs, les charges moyennes de P dans l'eau de drainage en 1996 ont été supérieures à celles observées en 1997 (Annexe A, Figure 9). Les charges moyennes de TDP et de DOP du traitement LHM-SF tendaient à être plus élevées que celles observées pour les autres traitements en 1996. La même observation a été faite en 1997 pour les charges moyennes de TDP seulement (Annexe A, Figure 9).

Tout comme sous maïs, les charges moyennes de différentes formes de P sous fourrages en 1996 ont été supérieures à celles trouvées en 1997 (Annexe A, Figure 10). En 1996, les charges moyennes des formes TDP et DOP des trois traitements LHM étaient supérieures à celles observées pour le traitement MF alors que pour 1997, aucune différence n'a été observée entre les traitements. De plus, les charges moyennes des formes de P trouvées dans l'eau de drainage de 1997 ont été légèrement supérieures que celles calculées pour l'eau de ruissellement et ce, pour les deux cultures. La même observation a été notée pour les charges moyennes de P sous fourrages en 1996. Les quantités d'eau qui ont circulé à travers les parcelles ont été beaucoup plus élevées dans l'eau de drainage que dans l'eau de ruissellement (Annexe A, Figures 1 et 6).

Différents mécanismes peuvent être intervenus concernant l'observation de concentrations plus élevées sous fourrages que sous maïs dans l'eau de drainage (voir section 5.5). Outre les formes de P accumulées dans le sol, les formes dissoutes de P sous fourrages peuvent aussi avoir migré par lessivage à travers la matrice du sol. D'autres explications possibles peuvent être reliées à une activité racinaire plus importante sous fourrages que sous maïs ainsi qu'à un transport par écoulement préférentiel par les biopores sous fourrages. Les résultats ont aussi montré l'importance de calculer les charges pour évaluer les pertes de P. En effet, les charges moyennes ont été plus élevées dans l'eau de drainage que dans

l'eau de ruissellement pour les fourrages même si les concentrations des formes de P dans l'eau de ruissellement étaient plus élevées que dans l'eau de drainage.

En général, les concentrations et les charges moyennes du traitement LHM-SF tendaient à être plus élevées que celles observées pour le traitement MF et ce, pour les deux cultures. Par contre, il est difficile de trouver des tendances qui se répètent d'une année à l'autre au niveau des traitements. Les volumes d'eaux qui circulent à travers les parcelles ont varié entre les années et ont, du même coup, fait varier les concentrations et les charges.

5.2.3 Corrélations entre les formes de P dans le sol et dans l'eau

Des analyses de corrélation ont été effectuées entre les différentes formes de P dans l'eau de ruissellement et de drainage et les différentes formes de P dans la couche 0-20 cm de sol (Annexe A, Tableaux 1 et 2). Les formes de P du sol utilisées ont été la teneur en P soluble à l'eau (P_w), la teneur en P extractible au Mehlich-III (M3P), le degré de saturation exprimé par le rapport : $M3P/M3Al$ (P/Al) et le degré de saturation exprimé par le rapport : $P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox})$ (DSPS_{ox}).

Dans l'eau de ruissellement sous maïs en 1996, des corrélations significatives ont été obtenues entre M3P et DRP et TDP (Annexe A, Figure 11). Ce résultat, bien que partiel laisse supposer que l'accumulation de M3P dans le sol peut conduire à l'augmentation du P dans l'eau de ruissellement. Par ailleurs, les résultats ont démontré qu'en général, très peu de corrélations sont significatives entre les différentes formes de P dans le sol et dans l'eau de ruissellement (Annexe A, Tableau 1). Dans l'eau de drainage sous fourrages en 1996, de bonnes corrélations ont été obtenues entre les concentrations en P_w du sol et les concentrations des formes DRP et TDP (Annexe A, Figure 12). Ce résultat suggère que l'accumulation de P_w dans le profil de sol peut conduire à des pertes de P soluble dans l'eau de drainage. Le DSPS_{ox} était aussi corrélé avec les différentes formes de P dans l'eau de drainage pour les deux cultures (Annexe A, Tableau 2). De façon générale, les corrélations étaient légèrement meilleures en 1996 qu'en 1997 (Annexe A, Tableaux 1 et 2).

En résumé, très peu de corrélations significatives ont été trouvées entre les formes de P dans le sol et les formes de P dans l'eau de ruissellement ou de drainage et ce, pour les deux cultures. De plus, les corrélations significatives entre les formes de P dans le sol et dans l'eau ont été observées seulement pendant une année ce qui suggère que l'utilisation d'un seul paramètre dérivé de l'analyse de sol pour prédire le risque de transfert du P du sol vers l'eau de ruissellement et de drainage n'est pas suffisant. Il faut donc utiliser d'autres facteurs pour améliorer la prédiction du risque de transfert du P du sol vers les eaux.

5.3 Fractionnement du Cu et du Zn dans le profil de sol suite à 9 années d'application de lisier de porc

Les expériences réalisées au cours de ce projet ont montré que l'application de lisier de porc à taux élevé a contribué à augmenter significativement les teneurs totales en Cu et en Zn dans la couche de surface (0-5 cm) sous maïs et sous fourrages après neuf années d'application (Figures 1-4, Chapitre 9). Les teneurs totales en Cu et en Zn ont été supérieures à celles rapportées dans d'autres études faites au Québec et au Canada sur le lisier de porc. Cependant, elles sont demeurées à l'intérieur des critères environnementaux (CCME 2002). Cependant, il faut continuer à analyser les sols car des apports annuels importants de lisier de porc peuvent à long terme causer des accumulations qui pourraient dépasser les critères environnementaux.

Les extractions séquentielles permettent de préciser le potentiel de mobilité des métaux, leur disponibilité dans le sol et donc de cerner l'impact que le métal peut avoir sur la qualité des sols et de l'eau. Très peu d'études ont été effectuées au Québec sur le fractionnement du Cu et du Zn dans les sols suite à l'application de lisier de porc. La procédure de fractionnement définit des formes échangeables, liées aux carbonates, liées aux oxydes de Fe-Mn, liées à la matière organique et des formes résiduelles. En assumant que la disponibilité est reliée à la solubilité, la disponibilité diminue selon les formes (en ordre décroissant) : échangeables > carbonates > oxydes Fe-Mn > organiques > résiduelles.

Les résultats de cette étude ont démontré que la majorité du Cu se trouvait dans les formes résiduelles suivies des formes liées à la matière organique (Figures 1-2, Chapitre 9). Il est admis que le Cu introduit par des fumures organiques forme des complexes organiques avec les composés organiques du sol (Japenga et al. 1992). Quant au Zn, les formes les plus importantes observées ont été les fractions résiduelles et reliées aux oxydes de Fe-Mn (Figures 3-4, Chapitre 9). Les concentrations en Cu des formes échangeables ont été faibles pour les deux cultures alors que les concentrations en Zn des formes échangeables ont été relativement élevées. Des teneurs en Zn de 7,3 et de 5,7 mg kg⁻¹ ont été trouvées sous maïs et fourrages, respectivement. Les formes échangeables sont celles qui sont les plus susceptibles d'être disponibles aux plantes.

Nos résultats ont également mis en évidence que l'application de lisier de porc à taux élevé a résulté en une accumulation de Cu et de Zn principalement dans la couche de sol 0-5 cm. Cependant, des accumulations, bien que plus faibles, ont également été observées en profondeur pour le Cu et le Zn sous les deux cultures (Tableaux 4-7, Chapitre 9). Des accumulations en Cu sous formes échangeables et liées à la matière organique ont été mesurées à la profondeur 40-60 cm pour les fourrages. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les formes échangeables sont très labiles et peuvent se déplacer dans le profil de sol. Les complexes organiques formés avec le Cu peuvent être solubles et aussi se déplacer dans le profil de sol sans être adsorbés. Sous maïs, l'application de lisier a eu un effet significatif sur les concentrations en Cu des formes résiduelles à la profondeur 40-60 cm. Des accumulations en Zn dans les fractions échangeables et résiduelles ont été observées à la profondeur 20-40 cm pour les fourrages alors que sous maïs, aucun effet des traitements n'a été observé sous 20 cm. La présence d'accumulations de Cu et de Zn sous des formes considérées comme étant modérément labiles (organiques) à non-labiles (résiduelles) à des profondeurs en-dessous de la couche d'incorporation (10 cm) est un résultat intéressant. En effet, l'accumulation de Cu et de Zn sous ces formes peut suggérer qu'elles peuvent servir de réservoir et de source de métaux spécialement si les conditions du milieu changent, tel le pH. Nos résultats ont également démontré que les accumulations de Cu et de Zn en profondeur étaient plus importantes sous fourrages que sous maïs, suggérant que les fourrages maintiennent

davantage les métaux sous des formes solubles que le maïs. L'écoulement préférentiel par le réseau de biopores peut aussi avoir joué un rôle dans le transport du Cu et du Zn en profondeur, tout comme ce fut le cas pour le carbone organique dissous (Chapitre 10). Le réseau de biopores sous fourrages est plus important que sous maïs. En effet, sous fourrages, le réseau n'est pas affecté par le travail du sol puisque le lisier est laissé en surface alors que sous maïs un passage au rotoculteur est nécessaire pour incorporer le lisier dans le sol.

Un aspect important à noter est que les quantités de Cu et de Zn ajoutés par le lisier de porc étaient environ trois fois plus élevées sous maïs que sous fourrages (Tableau 2, Chapitre 9). Par contre, l'augmentation des concentrations totales en Cu et en Zn dans le sol n'a pas été proportionnelle au contenu ajouté et ce, peu importe la profondeur. Cette étude a également mis en évidence le besoin de développer et/ou de proposer des extractifs universels pour être en mesure de faire des comparaisons entre les différentes études et afin d'établir également des valeurs critiques pour les métaux dans le sol.

5.4 Carbone organique dissous dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages

5.4.1 Eau de ruissellement

Les données recueillies au cours de ce projet ont montré que le broyage et l'incorporation de résidus de culture de maïs ont contribué à augmenter considérablement la concentration en COD dans l'eau de ruissellement et ce, pour les trois traitements analysés (MF, LHM-S et LHM-F). Les concentrations en COD ont été de 4 à 20 fois plus élevées suite à l'incorporation des résidus de culture en comparaison avec les concentrations déterminées avant l'incorporation. Les concentrations ont augmenté en moyenne de $20 \pm 8 \text{ mg COD L}^{-1}$ à $176 \pm 63 \text{ mg L}^{-1}$. Par contre, cet effet a été de courte durée (Figure 2, Chapitre 10). Il semble donc que les composés solubles provenant d'amendements organiques tels que les résidus de culture se décomposent rapidement dans le sol et que l'effet observé dans l'eau de ruissellement soit de courte durée. L'application récente de lisier n'a pas fait augmenter les concentrations en COD puisque ces dernières sont similaires pour tous les traitements ($P > 0,10$). Ces résultats sont en désaccord avec plusieurs études qui ont montré des augmentations en carbone organique

extrait à l'eau dans le sol suite à l'application de lisier. Deux raisons possibles peuvent expliquer cette différence. Le C organique a pu être adsorbé dans les premiers cm de sol suivant l'incorporation du lisier et n'a donc pu être mesuré dans l'eau de ruissellement. Le C peut aussi avoir été dégradé rapidement. L'augmentation des concentrations observée à la date du 2 novembre suite à l'application de lisier (Figure 2, Chapitre 10) peut alors être expliquée par le fait qu'une période de sept jours s'est écoulée après l'application de lisier sans que le sol ne reçoive de précipitations (Figure 1, Chapitre 10). Par la suite, une pluie totalisant 12 mm s'est produite deux jours précédant l'échantillonnage. Or, il est généralement reconnu que lorsqu'un sol sec redevient humide, il s'effectue un relargage massif de COD, ce qui pourrait expliquer le pic de COD observé à la date d'échantillonnage du 2 novembre.

Sous fourrages, aucune différence significative n'a été observée entre les traitements. Par contre, une analyse de la variance effectuée par date a permis de démontrer qu'à la date d'échantillonnage du 2 novembre où sept jours se sont écoulés depuis l'application de lisier, la concentration en COD du traitement LHM-F était plus élevée que pour les autres traitements (Figure 3, Chapitre 10). La concentration en COD le 2 novembre était de 32 ± 2 mg COD L⁻¹ pour le LHM-F, de 21 ± 3 mg COD L⁻¹ pour le LHM-S et de 23 ± 4 mg COD L⁻¹ pour le MF (Figure 3, Chapitre 10). L'augmentation de la concentration en COD pour le LHM-F a été de courte durée, tout comme cela avait été le cas avec l'application de résidus de culture sous maïs. Il se peut également que la quantité de pluie que le sol a reçue pendant cette période ait favorisé un relargage de COD car les concentrations en COD ont également augmenté pour les traitements LHM-S et MF à la date d'échantillonnage du 2 novembre. Ces résultats mettent en évidence que les périodes de précipitations ont également une incidence importante sur les variations des concentrations en COD dans l'eau de ruissellement. Il est également intéressant de noter que la concentration moyenne de COD sous fourrages (12,8 mg COD L⁻¹) est similaire à celle rapportée sous maïs (12,5 mg COD L⁻¹) lorsque le pic observé pour l'incorporation des résidus de maïs est soustrait. Les concentrations sont similaires même si le taux d'application de LHM est plus élevé sous maïs que sous fourrages. Une explication

possible est que le lisier laissé en surface sous fourrages est peut-être plus sujet aux pertes par le ruissellement de surface que sous maïs où le lisier est incorporé.

5.4.2 Eau de drainage

Sous maïs, les concentrations en COD dans l'eau de drainage ont été significativement plus élevées pour le traitement LHM-F que pour le MF et le LHM-S pour respectivement, 6 et 10 dates d'échantillonnage sur 19 et ce, après le 9 novembre (Figure 4, Chapitre 10). Les concentrations élevées en COD du traitement LHM-F obtenues 15 jours après l'application de lisier suggèrent que le C organique n'a pas été retenu en totalité par le sol et a atteint les drains. L'augmentation des concentrations en COD a été observée uniquement pour le traitement LHM-F suggérant que l'augmentation des concentrations en COD dans l'eau de drainage provient de l'application récente de lisier. De plus, l'incorporation des résidus de culture en surface du sol ne s'est pas répercutée dans l'eau de drainage. Il semble que le C provenant des résidus de culture se soit dégradé rapidement ou qu'il a été retenu dans le sol et ainsi, peu de ce C a atteint les drains.

Sous fourrages, les concentrations en COD pour le traitement LHM-F ont été significativement plus élevées que celles rapportées pour le traitement LHM-S pour 17 dates d'échantillonnage sur 19 alors qu'elles ont été supérieures à celles du MF pour toutes les dates d'échantillonnage après le 9 novembre (Figure 5, Chapitre 10). Ces résultats suggèrent que l'application de lisier sous fourrages a eu un effet de plus longue durée que sous maïs. De plus, dans l'eau de drainage, les concentrations moyennes en COD sous fourrages ($7,1 \text{ mg COD L}^{-1}$) ont été légèrement plus élevées que celles observées sous maïs ($5,6 \text{ mg COD L}^{-1}$). Étant donné que les fourrages présentent un réseau de biopores plus important que celui présent sous des cultures annuelles tel le maïs, on peut penser que l'augmentation des concentrations de COD dans l'eau de drainage se soit produite par écoulement préférentiel. L'augmentation des concentrations peut aussi être due à une activité racinaire accrue sous fourrages par rapport au maïs. Également, les concentrations moyennes de COD dans l'eau de drainage ($5,6 \text{ mg COD L}^{-1}$) ont été plus faibles que celles observées pour l'eau de ruissellement ($19,8 \text{ mg COD L}^{-1}$).

Ce résultat suggère que le COD provenant des résidus de cultures et de l'application de lisier a été retenu lors du passage de l'eau dans le profil de sol.

5.4.3 Fractions de COD

Les résultats de caractérisation du COD dans l'eau de ruissellement ont montré une dominance de petites molécules (SM) (< 3 kD) avant l'incorporation des résidus et de l'application de LHM pour les deux cultures (Figure 6, Chapitre 10). Cependant, trois jours après l'application de lisier de porc, les molécules de taille moyenne (MM) (3-100 kD) constituaient la fraction dominante (Figure 8, Chapitre 10). Le même résultat a aussi été observé après l'incorporation des résidus de culture sous maïs (Figure 7, Chapitre 10). La caractérisation du COD présent dans le lisier a démontré qu'il était composé majoritairement de SM (Tableau 2, Chapitre 10). La dominance de MM dans l'eau de ruissellement quelques jours après l'application de lisier suggère donc que les SM présentes dans le lisier ont été préférablement biodégradées comparativement aux MM.

Dans l'eau de drainage, les résultats d'analyse de deux événements de pluie (16 et 30 jours suivant l'application de lisier) ont démontré une dominance de SM sous maïs alors que sous fourrages, les MM ont été la fraction dominante (Figures 9 et 10, Chapitre 10). Ces deux groupes de molécules sont considérées comme étant celles qui peuvent être impliquées dans le transport des métaux ainsi que du P. En général pour les eaux de ruissellement et de drainage, la proportion de grosses molécules (> 100 kD) a été relativement faible.

5.5 Relations entre les différentes formes de P, de Cu et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage

L'application de lisier de porc est susceptible d'apporter de grandes quantités de P et de Cu (Chapitres 8 et 9) et ces dernières représentent un risque potentiel de contamination des eaux de ruissellement et de drainage. La matière organique dissoute du sol est par ailleurs une fraction labile importante car en plus d'être la source d'énergie principale pour les microorganismes du sol et la source primaire de N, de P et de S minéralisable, elle influence également la disponibilité des ions des métaux dans le sol en formant des

complexes solubles avec ceux-ci (Stevenson 1994). Ainsi, la formation de complexes entre le Cu ou le P et la matière organique dissoute peut affecter la solubilité de ces éléments (Moore et al. 1998; Dolfing et al. 1999).

Cette étude est une des premières qui décrit le lien entre les formes de P et de Cu et le COD mesurées directement dans les eaux de ruissellement et de drainage sous culture de maïs et de fourrages suite à l'application de lisier de porc.

Dans un premier temps, les variations des concentrations en P dans les eaux de ruissellement et de drainage ainsi que les relations entre les différentes formes de P et le COD seront présentées. Dans un deuxième temps, les concentrations en Cu ainsi que les relations de ces dernières avec le COD seront décrites.

Précisons que les teneurs en P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P dissous réactif au molybdate (DRP) et P organique dissous (DOP) (Section 4.3.1) ont été déterminées dans les eaux de ruissellement et de drainage. Les teneurs en Cu dissous et en Cu particulaire ont aussi été déterminées dans les eaux de ruissellement et de drainage. Par ailleurs, étant donné la quantité importante de données, seulement certaines formes de P et de Cu seront présentées en annexe sous forme de figures.

5.5.1 Concentrations de P dans l'eau de ruissellement

5.5.1.1 P total

Sous maïs, les concentrations en P total (TP) dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0,23 et 3,09 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,83 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Aucun effet de traitement ($P = 0,45$) n'a été noté sous maïs dans l'eau de ruissellement mais l'effet des dates d'échantillonnage a été significatif ($P < 0,001$) (Annexe B, Figure 1). Par contre, des ANOVA effectuées par date ont montré que les concentrations en TP du traitement LHM-F ont tendance à être plus élevées que celles rapportées pour les autres traitements. On remarque que les concentrations en TP ont fortement augmenté suite au broyage et à l'incorporation des résidus de culture de maïs effectués le 17 octobre (Annexe B, Figure 1).

Les concentrations en TP sous fourrages ont varié quant à elles entre 0,14 et 1,90 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,82 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Ces concentrations sont plus faibles que celles rapportées par Heathman et al. (1995) qui ont mesuré sous fourrages des concentrations en TP jusqu'à 6,1 mg L⁻¹ dans l'eau de ruissellement de sols ayant reçu du lisier de volaille. Pour les fourrages, seul l'effet des dates d'échantillonnage a été significatif ($P < 0,001$) (Annexe B, Figure 2). On remarque que les concentrations en TP dans l'eau de ruissellement sont plus élevées sous maïs que sous fourrages. Ce résultat s'explique par le fait que les doses d'application de lisier de porc et de fertilisants minéraux sont beaucoup plus élevées sous maïs que sous fourrages. En effet les besoins azotés sous maïs sont plus élevés que sous fourrages (AFEQ 1987) et les doses de lisier et fertilisants étaient calculées pour combler le besoin azoté des cultures. La différence des concentrations de TP entre les deux cultures peut également s'expliquer par le fait que sous maïs, le sol est sans couverture végétale après la récolte puisque les résidus sont incorporés favorisant ainsi la perte de particules de sol vers l'eau de ruissellement. Les concentrations en TP obtenues sous maïs et sous fourrages dans l'eau de ruissellement sont largement plus élevées que la norme de 0,03 mg TP L⁻¹, limite acceptable pour la qualité de l'eau de surface au Québec (MEQ 1993).

5.5.1.2 P total dissous

Sous maïs, les concentrations en P total dissous (TDP) dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0,11 et 0,96 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,38 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Ces concentrations se situent dans la gamme des concentrations de 0,39-1,05 mg TDP L⁻¹ pour des sols sous maïs de la région de Harrow en Ontario recevant principalement des engrais minéraux (Gaynor et Findlay 1995). Les concentrations en TDP sous maïs dans l'eau de ruissellement représentent en moyenne 56 % du TP.

Une interaction significative ($P = 0,043$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage a été observée. Les concentrations en TDP étaient significativement plus élevées pour le traitement LHM-S que dans les autres traitements pour les trois premiers échantillonnages, soient ceux du 15 octobre à 9h, 13h et 17h (Annexe B, Figure 3). Suite à l'application de lisier de porc le 26 octobre, les concentrations en TDP pour le

traitement LHM-F sont plus élevées que celles obtenues pour les traitements LHM-S et le MF pour les deux échantillonnages qui ont suivi l'application de lisier. Cet effet a été de courte durée car par la suite, les concentrations en TDP des différents traitements sont similaires. Les mêmes observations ont été rapportées pour les concentrations en carbone organique dissous (COD) (Figure 2, Chapitre 10).

Sous fourrages, les concentrations en TDP dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0,08 et 1,80 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,67 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Les concentrations en TDP sous fourrages dans l'eau de ruissellement représentent en moyenne 77 % du TP. Aucun effet de traitements n'a été noté sous fourrages dans l'eau de ruissellement. Nos résultats ont mis en évidence que même si le taux d'application du lisier est plus élevé sous maïs que sous fourrages, les concentrations en TDP sous fourrages dans l'eau de ruissellement sont plus élevées que celles mesurées sous maïs (Tableau 5.5.1). Il apparaît par ailleurs que les concentrations en TDP dans l'eau de ruissellement sous les deux cultures sont également supérieures à la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ pour la qualité de l'eau de surface.

5.5.1.3 P total particulaire

Sous maïs, les concentrations en P total particulaire (TPP) dans l'eau de ruissellement ont varié entre < 0,01 et 2,67 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,45 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). En moyenne, 44 % du TP est sous forme particulaire. L'application de lisier ne semble pas avoir eu d'effet sur les concentrations en TPP alors que l'effet des dates d'échantillonnage a été significatif ($P < 0,001$). Une forte augmentation des concentrations en TPP est survenue suite au broyage et à l'incorporation des tiges de maïs (Annexe B, Figure 4) mais cet effet n'a pas été observé pour la forme dissoute (Annexe B, Figure 3).

Sous fourrages, les concentrations en TPP dans l'eau de ruissellement ont varié entre < 0,01 et 1,31 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,16 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Les traitements ainsi que les dates d'échantillonnage n'ont eu aucun effet significatif ($P > 0,10$). Les concentrations en TPP sous fourrages dans l'eau de ruissellement

représentent en moyenne 23 % du TP. Ces proportions sont similaires à celles rapportées par Turtola et Jaakkola (1995) puisque ceux-ci ont évalué que le TPP était une fraction équivalente à 30 % du TP des sols sous fourrages. Sharpley et al. (1992) ont noté quant à eux que le TPP transporté par ruissellement pouvait varier entre 10 et 90 %.

La proportion de TP sous forme particulaire est plus élevée sous maïs (44 %) que sous fourrages (23 %). Lorsque les concentrations en TPP obtenues suite à l'incorporation des résidus de maïs sont enlevées, la proportion de TP sous forme particulaire est encore plus élevée (39 %) que sous fourrages. La différence de proportion entre les deux cultures peut être expliquée en partie par la présence de couverture végétale et par le travail du sol. En effet, le sol sous fourrages conserve en permanence une couverture végétale ce qui permet de diminuer l'érosion du sol (Turtola et Jaakkola 1995). En revanche, la combinaison d'un travail du sol plus fréquent sous maïs (incorporation des résidus et du lisier) et le fait que le sol soit sans couverture végétale après la récolte a favorisé la perte de particules de sol. La teneur en TPP sous maïs en est ainsi augmentée puisqu'elle constitue la fraction qui inclut les particules de sol érodées durant le ruissellement (Sharpley et al. 1992).

5.5.1.4 P dissous réactif au molybdate

Sous maïs, les concentrations en P dissous réactif au molybdate (DRP) ont varié entre 0,06 et 0,60 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,25 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Gaynor et Findlay (1995) ont rapporté des teneurs similaires en DRP de 0,16 à 0,57 mg L⁻¹ pour des pratiques culturales conventionnelles mais des concentrations jusqu'à 1,88 mg L⁻¹ en l'absence de travail du sol sous des parcelles de maïs recevant principalement des fertilisant minéraux. Les concentrations en DRP sous maïs dans l'eau de ruissellement représentent en moyenne 39 % du TP. Aucun effet de traitements n'a été noté mais les dates d'échantillonnage ont eu un effet significatif ($P < 0,001$). Par contre, des ANOVA effectuées par date ont montré que les concentrations en DRP du traitement LHM-F ont tendance à être plus élevées que celles observées pour les traitements LHM-S et le MF et ce, pour les deux échantillonnages qui ont suivi l'application de lisier (Annexe B, Figure 5). Tout comme dans le cas des concentrations en TDP, cet effet a été de courte durée. Les résultats ont également démontré que l'incorporation des résidus de culture de maïs

n'a pas influencé les concentrations en DRP dans l'eau de ruissellement (Annexe B, Figure 5).

Sous fourrages, les concentrations en DRP dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0,06 et 1,30 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,52 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Seul l'effet des dates d'échantillonnage a été significatif ($P < 0,001$) mais les concentrations en DRP du traitement LHM-F tendaient à être plus élevées que pour les autres traitements après l'application de lisier (Annexe B, Figure 6). La forme DRP est considérée comme étant la forme la plus rapidement disponible pour les algues (Sonzogni et al. 1982) et sous fourrages, les concentrations en DRP représentent 61 % du TP.

Certains auteurs ont rapporté que les concentrations en DRP peuvent être plus grandes lorsque aucun travail du sol n'est effectué en production de maïs (Sharpley et Menzel 1987; Gaynor et Findlay 1995) et le cas des plantes fourragères pourrait être pire (Daniel et al. 1994). Dans notre étude, le sol sous fourrages n'a pas été dérangé depuis 1989. L'absence de travail du sol sous fourrages a donc réduit les pertes de sol. Bien que, les concentrations sous forme de TPP dans l'eau de ruissellement ont été plus faibles sous fourrages que sous maïs, les concentrations sous forme de DRP trouvées dans l'eau de ruissellement ont cependant été plus élevées sous fourrages que sous maïs. Sharpley et al. (1992) ainsi que Turtola et Jaakkola (1995) ont également rapporté que l'application de fertilisants laissés en surface pouvait augmenter les concentrations sous forme de perte de DRP dans l'eau de ruissellement. En outre, une autre source qui contribue à l'augmentation des concentrations de DRP est également retrouvée sous fourrages où elle provient de la végétation. En effet, les feuilles de fourrages peuvent relâcher du P, spécialement après des périodes de gel et de dégel (Timmons et Holt 1970; Ulén 1984).

5.5.1.5 P organique dissous

Les concentrations en P organique dissous (DOP) dans l'eau de ruissellement sous maïs ont varié entre $< 0,01$ et 0,59 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,13 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.1). Aucun effet significatif des traitements n'a été observé pour le DOP. Les concentrations en DOP peuvent aussi faire référence au P non réactif dissous (DUP)

(Beauchemin et al. 2003). La concentration moyenne de DOP sous fourrages a été de 0,15 mg L⁻¹. Les concentrations en DOP autant sous maïs que sous fourrages ont des patrons similaires aux concentrations de DRP. La forme DOP représente environ 16 % du TP pour les deux cultures.

5.5.2 Concentrations de P dans l'eau de drainage

5.5.2.1 P total

Sous maïs, les concentrations en TP dans l'eau de drainage ont varié entre 0,01 et 0,62 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,08 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.2). Ces concentrations sont dans la gamme de valeurs de 0,01 à 1,17 mg TP L⁻¹ des eaux de drainage de 27 sites du Québec recevant majoritairement des engrais minéraux (Beauchemin et al. 1998).

Sous maïs, les résultats ont montré une interaction significative ($P < 0,001$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage. Les concentrations en TP dans l'eau de drainage sont plus élevées pour le traitement LHM-F que pour le traitement MF pour 9 dates d'échantillonnage sur 18 après l'application de lisier du 26 octobre (Annexe B, Figure 7). Les concentrations en TP du traitement LHM-F sont également plus élevées que celles obtenues avec le traitement LHM-S (11 dates sur 18). Par contre, aucune différence significative ($P > 0,10$) n'a été observée entre le traitement MF et le traitement LHM-S.

Sous fourrages, les concentrations en TP dans l'eau de drainage ont varié entre 0,02 et 0,15 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,08 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.2). Une interaction significative ($P < 0,001$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage a aussi été trouvée sous fourrages. Les concentrations en TP dans l'eau de drainage sont plus élevées pour le traitement LHM-F que pour le traitement MF pour 11 dates d'échantillonnage sur 20 après l'application de lisier (Annexe B, Figure 8). Les concentrations en TP du traitement LHM-F sont également plus élevées que celles obtenues avec le traitement LHM-S (8 dates sur 20). Par contre, aucune différence significative ($P > 0,10$) n'a été observée entre le traitement MF et le traitement LHM-S.

Tableau 5.5.1. Valeurs moyennes du P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P réactif dissous (DRP) et P organique dissous (DOP) dans l'eau de ruissellement sous maïs et fourrages pour 1998

Ruissellement									
TP		TDP		TPP		DRP		DOP	
				mg L ⁻¹					
maïs	fourrages	maïs	fourrages	maïs	fourrages	maïs	fourrages	maïs	fourrages
moyenne	0,83	0,38	0,67	0,45	0,16	0,25	0,52	0,13	0,15
minimum	0,23	0,11	0,08	< 0,01	< 0,01	0,06	0,06	< 0,01	< 0,01
maximum	3,09	0,96	1,80	2,67	1,31	0,60	1,30	0,59	1,28

Tableau 5.5.2. Valeurs moyennes du P total (TP), P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P réactif dissous (DRP) et P organique dissous (DOP) dans l'eau de drainage sous maïs et fourrages pour 1998

Drainage									
TP		TDP		TPP		DRP		DOP	
				mg L ⁻¹					
maïs	fourrages	maïs	fourrages	maïs	fourrages	maïs	fourrages	maïs	fourrages
moyenne	0,08	0,06	0,07	0,02	0,01	0,05	0,06	0,01	0,01
minimum	0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
maximum	0,62	0,37	0,12	0,25	0,09	0,30	0,10	0,07	0,05

Les concentrations en TP obtenues sous maïs et sous fourrages sont également plus élevées que la norme de 0,03 mg TP L⁻¹ pour la qualité de l'eau de surface au Québec. Les quantités élevées de TP dans l'eau de drainage démontrent qu'il est important de tenir compte du transport souterrain du P dans les modèles pour prédire les risques de contamination en P des cours d'eau à partir des sols agricoles.

5.5.2.2 P total dissous

Les concentrations en TDP dans l'eau de drainage sous maïs ont varié entre < 0,01 et 0,37 mg L⁻¹ pour une concentration moyenne de 0,06 mg L⁻¹ (Tableau 5.5.2). Ces concentrations sont légèrement supérieures à la gamme de concentrations de 0,01-0,04 mg TDP L⁻¹ rapportée par Beauchemin et al. (2003) pour 43 unités de sols analysés de la région des basses terres de Montréal où une agriculture intensive est pratiquée. Par contre, les concentrations en TDP de notre étude sont beaucoup plus faibles que celles rapportées dans l'eau de drainage par Gaynor et Findlay (1995). Ces derniers ont observé une concentration moyenne de 0,80 mg TDP L⁻¹ lorsqu'un travail conventionnel est pratiqué sous maïs comparativement à une concentration moyenne de 1,07 mg TDP L⁻¹ lorsque des pratiques de conservation sont pratiquées et ce, pour des sols de la région de Harrow recevant principalement des engrais minéraux.

Les résultats de notre étude ont démontré que la majorité du P total est sous forme dissoute (TDP) (moyenne de 80 %). Les résultats ont également pu démontrer une interaction significative ($P < 0,001$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage. Sous maïs, les concentrations en TDP dans l'eau de drainage sont plus élevées pour le traitement LHM-F que pour le traitement MF pour 10 dates d'échantillonnage sur 19 (Annexe B, Figure 9). Les concentrations en TDP du traitement LHM-F sont également plus élevées que celles obtenues avec le traitement LHM-S (10 dates sur 19). Par contre, aucune différence significative ($P > 0,10$) n'a été observée entre le traitement MF et le traitement LHM-S. Ces résultats suggèrent qu'une application récente de lisier peut entraîner des concentrations plus élevées de P dans les eaux de drainage. Ce fait est d'autant plus vrai si la période séparant l'application de fertilisants et une pluie est courte (Nash et al. 2000). Dans notre expérience, dans les six jours qui ont suivi l'application de

lisier, le sol a reçu des pluies totalisant 12 mm. La plus forte concentration en TDP obtenue dans l'eau de drainage sous maïs ($0,37 \text{ mg TDP L}^{-1}$) (Annexe B, Figure 9) a été obtenue durant cette période. Pour le reste de la période d'échantillonnage, le sol a reçu un total de 68 mm de pluie (Figure 1, Chapitre 10).

Sous fourrages, les concentrations en TDP dans l'eau de drainage ont varié entre 0,03 et $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ pour une concentration moyenne de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ (Tableau 5.5.2). Les résultats de notre étude ont démontré que 87 % du TP était sous forme TDP. Une interaction significative ($P = 0,011$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage a également été trouvée sous fourrages. Les concentrations en TDP du traitement LHM-F sont plus élevées que celles obtenues avec le MF pour 16 dates d'échantillonnage sur 20 (Annexe B, Figure 10). Par contre, très peu de différences significatives sont observées entre les concentrations en TDP du traitement LHM-F et du traitement LHM-S ainsi qu'entre le traitement LHM-S et le MF. Tout comme dans le cas sous maïs, les concentrations les plus élevées ont été observées suite à l'application de lisier de porc à l'automne. Les concentrations moyennes de TDP sous maïs et sous fourrages sont plus élevées que la norme de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$.

5.5.2.3 P total particulaire

Les concentrations en TPP dans l'eau de drainage sous maïs sont demeurées faibles. Des moyennes de 0,02 et de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ont été mesurées sous maïs et sous fourrages, respectivement (Tableau 5.5.2). Aucun effet de traitement n'est rapporté quelle que soit la culture. Les concentrations en TPP ont représenté en moyenne 20 et 23 % du TP sous maïs et fourrages, respectivement. Les concentrations sous formes TPP sont très faibles sous maïs et fourrages dans l'eau de drainage, en revanche, les concentrations de DRP sont plus élevées. Des résultats similaires ont aussi été rapportés par Heckrath et al. (1995) où la proportion de TP sous forme TPP variait entre 23 et 35 % pour des loams limoneux luvisoliques. Beauchemin et al. (1998) ont rapporté que la forme TPP était une forme dominante lorsque les concentrations en TP des loams et des argiles de séries gleysoliques des basses terres du St-Laurent étaient élevées. Ces résultats suggèrent que le type de sol influence la migration du P vers les drains.

5.5.2.4 P dissous réactif au molybdate

Les concentrations en DRP dans l'eau de drainage sous maïs ont varié entre $< 0,01$ et $0,30$ mg L^{-1} pour une concentration moyenne de $0,05$ mg L^{-1} (Tableau 5.5.2). Les résultats ont montré une interaction significative ($P < 0,001$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage. Sous maïs, les concentrations en DRP dans l'eau de drainage sont plus élevées pour le traitement LHM-F que pour le MF pour 10 dates d'échantillonnage sur 19 après l'application de lisier (Annexe B, Figure 11). Les concentrations en DRP du traitement LHM-F sont également plus élevées que celles obtenues avec le traitement LHM-S (11 dates sur 19). À certaines dates d'échantillonnage, des différences significatives ($P < 0,10$) ont été observées, avec notamment des concentrations en DRP pour le MF plus élevées que celles rapportées pour le traitement LHM-S.

Sous fourrages, les concentrations en DRP dans l'eau de drainage ont varié entre $0,02$ et $0,10$ mg L^{-1} pour une concentration moyenne de $0,06$ mg L^{-1} (Tableau 5.5.2). Il est également intéressant de noter que les différences marquées entre les concentrations moyennes de TDP et de DRP entre maïs et fourrages dans l'eau de ruissellement se sont atténuées dans l'eau de drainage (Tableau 5.5.2). Les concentrations de TDP et de DRP sont similaires entre les deux cultures malgré le fait que les doses d'application d'engrais minéraux et de lisier étaient plus élevées sous maïs que sous fourrages. Ces résultats suggèrent entre autres que l'écoulement préférentiel par les biopores sous fourrages ont joué un rôle important pour les concentrations en P dans l'eau de drainage. Simard et al. (1996) ont noté que l'écoulement préférentiel par les biopores était une voie importante des pertes maximales de P rencontrées sous une prairie permanente.

5.5.2.5 P organique dissous

Les concentrations en DOP mesurées dans l'eau de drainage ont été faibles pour une moyenne de $0,01$ mg L^{-1} pour les deux cultures (Tableau 5.5.2). Aucun effet significatif des traitements n'a été observé pour le DOP. Beauchemin et al. (2003) ont également rapporté des concentrations négligeables pour les formes DOP pour 43 unités de sols caractérisés de la région des basses terres de Montréal. La forme DOP représente moins de 15 % du TP pour les deux cultures.

5.5.3 Résumé de la dynamique du P dans l'eau de ruissellement et de drainage

Sous maïs les concentrations en TP dans l'eau de ruissellement du traitement LHM-F étaient plus élevées que celles obtenues pour les autres traitements. Sous maïs, la combinaison d'un travail du sol plus fréquent (incorporation des résidus et du lisier) et le fait que le sol soit sans couverture végétale après la récolte a favorisé les pertes de sol par érosion et ruissellement. Ceci a causé l'augmentation des concentrations de P principalement sous forme de TPP puisqu'elle constitue la fraction qui inclut les particules de sol érodées. Sous fourrages, les pertes de sol par érosion ont été plus faibles que sous maïs due à la présence d'une couverture végétale en permanence. Dans l'ensemble, les concentrations sous formes dissoutes ont été plus importantes que celles sous formes particulaires. L'absence de travail de sol combinée au fait que le lisier ait été laissé en surface sous fourrages ont contribué à ce que les concentrations sous forme de DRP soient plus élevées sous fourrages que sous maïs. L'effet de l'application de lisier à l'automne a été de courte durée dans l'eau de ruissellement. De plus, la norme pour la qualité de l'eau de surface de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ a été dépassée dans tous les cas.

Dans l'eau de drainage, l'application de lisier a eu un effet de plus longue durée que dans l'eau de ruissellement. Une application récente de lisier (LHM-F) a entraîné des concentrations plus élevées en P dans les eaux de drainage pour les deux cultures comparativement aux autres traitements. Les concentrations sous formes particulaires sont demeurées faibles pour les deux cultures. Les concentrations sous forme de TDP et de DRP sous fourrages ont été aussi élevées que les concentrations en TDP et en DRP sous maïs suggérant que les exsudats racinaires des fourrages riches en acides organiques peuvent favoriser la solubilisation des composés et maintenir le P davantage sous forme soluble ou organique favorisant ainsi un lessivage plus important de P dissous en profondeur que sous maïs. De plus, il est également reconnu que les cultures pérennes tels les fourrages ont une activité racinaire plus importante que les cultures annuelles comme le maïs. Les formes de P accumulées dans le profil de sol peuvent aussi favoriser les pertes en profondeur. L'écoulement préférentiel par le réseau de biopores qui est plus

développé sous fourrages que sous maïs a aussi pu jouer un rôle important dans le transport du P dans l'eau de drainage.

Les résultats présentés dans ce chapitre viennent supporter les conclusions obtenues pour deux années complètes d'analyses d'eau sur les mêmes parcelles (Chapitre 5.2).

5.5.4 Corrélations entre les formes de P et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage

Le tableau 5.5.4 présente les coefficients de corrélation entre les formes de carbone organique (carbone organique dissous (COD) et carbone organique particulaire (COP) et les formes de P [P total dissous (TDP), P total particulaire (TPP), P dissous réactif au molybdate (DRP) et P organique dissous (DOP)]. En général, des corrélations significatives $> 0,80$ ont été observées entre les concentrations des formes TDP et les concentrations en COD dans l'eau de ruissellement et de drainage et ce, pour les deux cultures (Tableau 5.5.4).

De façon particulière, l'annexe B, Figure 12 montre des résultats qui illustrent la relation entre les concentrations en TDP et le COD dans l'eau de ruissellement sous maïs et sous fourrages alors que les corrélations entre les formes TDP et COD dans l'eau de drainage sont illustrées à l'annexe B, Figure 13. De bonnes corrélations ont aussi été obtenues entre la forme DRP et le COD sous maïs et sous fourrages dans l'eau de ruissellement (Annexe B, Figure 14) et dans l'eau de drainage (Annexe B, Figure 15). De bonnes corrélations ont aussi été obtenues entre la forme organique de P (DOP) et le COD dans le ruissellement pour les deux cultures (Annexe B, Figure 16) alors que dans l'eau de drainage, une corrélation significative entre le DOP et le COD a été trouvée sous maïs seulement (Annexe B, Figure 17). Les résultats ont également démontré qu'aucune corrélation marquée n'a été trouvée entre la forme particulaire de carbone (COP) et la forme particulaire de P (TPP) (Tableau 5.5.4). En effet, des corrélations significatives n'ont été obtenues que sous le maïs dans l'eau de ruissellement et dans l'eau de drainage (Annexe B, Figure 18). Les résultats de cette étude ont montré que le COD a davantage

interagi dans le transport du P dans l'eau de ruissellement et de drainage que le COP (Tableau 5.5.4).

Ces résultats démontrent que la variation des concentrations en TDP-DRP et DOP peut être expliquée en bonne partie par la variation du contenu en COD. Beckett et Chittleborough (1994) cités par Haygarth et al. (1997) ont noté l'importance de la matière organique dissoute ainsi que des particules d'argile dans le transport du P dans le sol. Haygarth et al. (1997) ont noté qu'il était possible que le P puisse s'attacher aux particules et aux colloïdes incorporés ou précipités dans des complexes favorisant ainsi sa mobilité. Des corrélations significatives ont été rapportées dans le sol entre les fractions COD et DOP (P organique dissous) (Ron Vaz et al. 1993; Chardon et al. 1997). De plus, il est également rapporté que l'apport d'acides organiques par le fumier pourrait 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). Fleming et Cox (2001) ont également rapporté que les pertes de P dans un bassin versant suite à l'application de fumure organique sont souvent associées avec une perte de C sous forme dissoute ou particulaire.

Tableau 5.5.4. Corrélations entre les formes de P et les formes de carbone dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages pour l'ensemble des traitements

	TDP ^z vs COD ^y		DRP ^x vs COD		DOP ^w vs COD		TPP ^v vs COP ^u	
	ruissellement (n=34)	drainage (n=85)	ruissellement (n=34)	drainage (n=85)	ruissellement (n=34)	drainage (n=85)	ruissellement (n=34)	drainage (n=85)
maïs	0,83***	0,80***	0,56***	0,76***	0,83***	0,70***	0,56*	0,51***
fourrages	0,81***	0,84***	0,62***	0,71***	0,81***	NS	NS	NS

^zTDP : phosphore total dissous.

^yCOD : carbone organique dissous

^xDRP : phosphore réactif dissous.

^wDOP : phosphore organique dissous.

^vTPP : phosphore total particulaire.

^uCOP : carbone organique particulaire.

***, ***, ** significatif à $P < 0,05$, $0,010$, et $0,001$ respectivement.

NS, non significatif.

5.5.5 Concentrations de Cu dans l'eau de ruissellement

5.5.5.1 Cu dissous

Précisons que les teneurs en Cu pour le traitement MF dans l'eau de ruissellement n'ont pu être déterminées avec précision selon les méthodes analytiques dont nous disposons car elles étaient trop faibles. Les concentrations en Cu du traitement MF dans l'eau de drainage n'ont également pas été rapportées.

Sous maïs, les concentrations en Cu dissous dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0,19 et 36,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour une moyenne de 11,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ces concentrations en Cu dissous se trouvent dans la gamme des concentrations rapportées par Zhang et al. (2003). Ces derniers ont rapporté que 82 % des échantillons analysés avaient des concentrations en Cu < 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ces résultats proviennent de sols de Floride où des agrumes étaient cultivés avec des applications foliaires de CuSO_4 variant de 2,2 à 5,6 kg ha^{-1} . Ces taux d'application sont similaires à ceux appliqués sur nos parcelles (Tableau 2, Chapitre 9). Aucune différence significative n'a été observée entre les traitements mais l'effet des dates d'échantillonnage a été significatif ($P < 0,001$). On observe que les concentrations en Cu dissous ont augmenté suite à l'incorporation des résidus de culture du maïs (Annexe B, Figure 19). Des dates d'échantillonnage manquantes nous empêchent d'évaluer l'effet de l'application de lisier de porc dans les premiers jours suivant son application.

Sous fourrages, les concentrations en Cu dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0,16 et 20,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour une moyenne de 5,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Seul l'effet des dates d'échantillonnage a été significatif ($P = 0,043$) (Annexe B, Figure 20). Les résultats démontrent que sous fourrages, le Cu apporté par des applications récentes de lisier de porc se retrouve dans l'eau de ruissellement dans des quantités similaires ou légèrement inférieures à celles observées sous maïs même si le taux d'application du lisier est beaucoup plus élevé sous maïs. Ces résultats révèlent l'importance d'incorporer le lisier dans les premiers centimètres de sol.

5.5.5.2 Cu particulaire

Sous maïs, les concentrations en Cu particulaire dans l'eau de ruissellement ont varié entre 0 et 21,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour une moyenne de 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ alors que sous fourrages, elles ont varié entre 0 et 11,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour une moyenne de 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Aucune différence significative n'a été observée entre les traitements quelle que soit la culture. Il est difficile de tirer des conclusions sur les concentrations en Cu particulaire car beaucoup de données sont manquantes.

5.5.6 Concentrations de Cu dans l'eau de drainage

5.5.6.1 Cu dissous

Les résultats ont démontré que sous maïs, les concentrations en Cu dissous dans l'eau de drainage ont varié entre 0 et 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour une moyenne de 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Annexe B, Figure 21). Une interaction significative ($P < 0,001$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage a été trouvée. Les concentrations en Cu du traitement LHM-F sont significativement plus élevées que celles obtenues pour le traitement LHM-S pour 12 dates d'échantillonnage sur 20 après l'application de lisier (Annexe B, Figure 21). Ces résultats suggèrent que le pic des concentrations en Cu du traitement LHM-S n'a peut-être pas pu être mesuré puisqu'il a sûrement eu lieu avant cette campagne d'échantillonnage qui a été effectuée à l'automne.

Sous fourrages, les concentrations en Cu dans l'eau de drainage ont varié entre 0 et 7,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour une concentration moyenne de 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Annexe B, Figure 22). Les concentrations entre les deux traitements sont similaires puisque seulement 2 dates d'échantillonnage sur 23 montrent des différences significatives entre les traitements. Malgré des apports plus faibles sous fourrages que sous maïs, le Cu a également atteint les drains. Ces résultats suggèrent tout comme dans le cas du P que les exsudats racinaires des fourrages riches en acides organiques ont contribué davantage à favoriser la solubilisation du Cu que sous maïs. Les formes d'accumulations du Cu dans le profil de sol peuvent aussi favoriser les pertes en profondeur. L'écoulement préférentiel par le réseau de biopores sous fourrages a aussi pu être un mécanisme important de transport comparativement à ce qui est

noté pour les cultures annuelles où ce réseau est altéré par un travail plus fréquent du sol.

5.5.6.2 Cu particulaire

Sous maïs, les concentrations en Cu particulaire dans l'eau de drainage ont varié entre 0 et 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec une moyenne de 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Annexe B, Figure 23). Une interaction significative ($P < 0,001$) entre les traitements et les dates d'échantillonnage a été trouvée. Les concentrations en Cu du traitement LHM-F sont significativement plus élevées que celles obtenues pour le traitement LHM-S pour 11 dates d'échantillonnage sur 18 après l'application de lisier (Annexe B, Figure 23).

Sous fourrages, les concentrations en Cu particulaire dans l'eau de drainage ont varié entre 0 et 5,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec une moyenne de 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Annexe B, Figure 24). Les concentrations entre les deux traitements sont similaires puisque qu'aucun effet de traitement n'a été trouvé.

De façon générale, les concentrations en Cu n'ont jamais atteint la norme de 1 mg L^{-1} qui est la limite maximale acceptable pour l'eau potable. Cependant, les algues ainsi que d'autres organismes aquatiques ne tolèrent pas de grandes concentrations de Cu. Différentes études toxicologiques sur des organismes aquatiques ont démontré que la dose LC_{50} pour le Cu, c'est-à-dire la concentration en Cu où 50 % des organismes exposés à cette concentration sont tués, varie entre 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour certaines larves (vairon à grosse tête) à 7500 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour certains protozoaires (Haughey et al. 2000). La limite minimale a été dépassée autant dans l'eau de ruissellement que dans l'eau de drainage.

5.5.7 Corrélations entre les formes de Cu et le COD dans l'eau de ruissellement et de drainage

Le tableau 5.5.7 présente les coefficients de corrélation entre les formes de carbone organique (carbone organique dissous (COD) et carbone organique particulaire (COP)) et les formes de Cu (Cu dissous et Cu particulaire).

Nos résultats concernant le Cu confirment l'affinité de ce dernier à se lier aux substances organiques (acides fulviques et humiques) dans les systèmes aquatiques. Plusieurs études ont suggéré le lien entre le COD et le Cu dans le sol pour expliquer la mobilité du Cu (Japenga et al. 1992; del Castilho et al. 1993; Temminghoff et al. 1997). Ainsi, nos résultats montrent de bonnes corrélations entre le COD et le Cu dans l'eau de ruissellement (Annexe B, Figure 25) mais aussi dans l'eau de drainage (Annexe B, Figure 26) et ce, pour les deux cultures. En général, les corrélations entre le COD et le Cu ont été meilleures sous maïs que sous fourrages (Tableau 5.5.7). Aucune corrélation entre le COP et le Cu part. n'a été trouvée dans l'eau de ruissellement et de drainage et ce, pour les deux cultures à l'exception d'une corrélation COP-Cu part. significative sous maïs dans l'eau de drainage (Annexe B, Figure 27).

Tableau 5.5.7. Corrélations entre les formes de Cu et les formes de carbone dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages pour l'ensemble des traitements

	Cu dissous vs COD		Cu part ^z . vs COP ^y	
	ruissellement (n=17)	drainage (n=51)	ruissellement (n=14)	drainage (n=19)
maïs	0,72***	0,87***	NS	0,61***
fourrages	0,54***	0,45**	NS	NS

^zCu part. : Cu particulaire.

^yCOP : carbone organique particulaire.

*, **, *** significatif à $P < 0,05$, $0,010$, et $0,001$ respectivement.

NS, non significatif.

5.5.8 Corrélations entre les fractions de COD et le P et le Cu

À titre exploratoire, la relation entre les concentrations en Cu et en P de certaines dates d'échantillonnage et les fractions de tailles moléculaires du COD obtenues par l'ultrafiltration tangentielle (Chapitre 10) a été évaluée. Les dates ciblées ont été celles où les concentrations en P en Cu et en COD étaient disponibles simultanément. Les résultats préliminaires ont démontré une très bonne corrélation ($r = 0,88^{***}$) entre les molécules de petites tailles ($< 3\text{kD}$) de COD et les concentrations en Cu dans l'eau de drainage sous maïs (Annexe B, Figure 28). L'analyse a par ailleurs révélé une bonne corrélation ($r = 0,86^{***}$) entre les moléculaires intermédiaires (3-100 kD) et les concentrations en Cu mais la distribution des points a été moins bonne que pour la fraction $< 3\text{ kD}$. En revanche, aucune corrélation n'a été trouvée entre les grosses molécules de COD ($> 100\text{ kD}$) et les concentrations en Cu. Quant aux concentrations en P dans l'eau de drainage sous maïs, des résultats similaires au Cu ont été obtenus mais les corrélations ont été moins fortes (Annexe B, Figure 29). Ces résultats, bien qu'exploratoires, sont prometteurs et indiquent que la caractérisation des molécules de COD en fonction des tailles moléculaires peut s'avérer un outil supplémentaire dans notre compréhension des phénomènes de complexation entre les molécules de COD et des éléments tels que le Cu et le P.

5.5.9 Conclusion

Au terme de cette expérience, les résultats ont mis en évidence les corrélations significatives entre le COD et le P et le Cu, ce qui pourrait favoriser leur mobilité. Les résultats, issus de ce projet et combinés à ceux du volet précédent, suggèrent que le COD joue un rôle important dans le transport de P et de Cu dans l'eau de ruissellement et dans l'eau de drainage suite à l'application de lisier de porc et d'engrais minéral sur un sol agricole. Nos résultats suggèrent en effet que le COD a agi comme transporteur du P dans l'environnement alors que généralement le P est considéré comme un élément peu mobile dans le sol. Les résultats ont également confirmé la grande affinité du Cu pour le carbone organique. Cette étude a également démontré que les concentrations en P et en Cu se trouvaient en

majorité sous forme dissoute plutôt que sous forme particulaire. De plus, le COD a été mieux corrélé au P et au Cu que le COP autant sous maïs que sous fourrages. Les résultats préliminaires entre les concentrations en Cu et en P et les fractions de tailles moléculaires du COD suggèrent que les petites molécules de COD seraient davantage impliquées dans les liens avec le P et le Cu que les grosses molécules.



6. Conclusion générale

Cette thèse de doctorat avait comme objectif d'étudier la dynamique du P, du Cu et du COD dans des sols amendés avec du lisier de porc à taux élevé et des engrais minéraux sous maïs et fourrages, ainsi que les répercussions possibles sur l'eau de ruissellement et de drainage. La thèse comportait cinq volets. Un premier volet a étudié le statut en P dans le sol sous maïs, le deuxième a évalué les concentrations et les charges de P dans les eaux de ruissellement et de drainage alors que le troisième volet a vérifié l'accumulation du Cu et du Zn dans le sol. Les quatrième et cinquième volets ont porté sur l'analyse du COD, du P et du Cu dans les eaux ainsi que les corrélations entre le COD et les formes de P et de Cu.

Les résultats du premier volet ont démontré un enrichissement important de P total dans la couche de surface (0-20 cm) de ce podzol humo-ferrique de la série Coaticook suite à l'application de LHM à fortes doses. Les teneurs de certaines fractions labiles (P_w et M3P) ont dépassé les besoins de la culture dans la couche 0-20 cm. Dans cette même couche, des valeurs élevées de degré de saturation du sol en P (jusqu'à 15 %) ont aussi été observées. Des valeurs de saturation en P élevées ont également été observées en profondeur pour les traitements LHM, ce qui suggère que les risques de contamination de l'eau par le P sont potentiellement élevés. Les résultats ont également démontré que les périodes d'épandage du lisier n'ont eu aucun effet significatif sur les concentrations en P dans le sol. Selon les résultats des indices de P calculés, ce site présente un risque élevé de contamination pour les parcelles traitées avec du LHM comparativement aux parcelles MF qui présentent un risque moyen.

Le deuxième volet de l'étude a évalué les concentrations et les charges de P dans l'eau de ruissellement et de drainage durant deux saisons d'échantillonnage (1996 et 1997). La première saison était plutôt pluvieuse comparativement à la seconde. Les résultats ont mis en évidence que les variations des concentrations et des charges sont grandement dépendantes des quantités d'eau qui circulent à travers les

parcelles. De façon générale, les concentrations et les charges de P ont été plus élevées durant la première saison d'échantillonnage que durant la deuxième. Les concentrations et les charges de P tant dans l'eau de ruissellement que de drainage ont généralement été plus élevées suite à l'application de doses élevées de LHM que pour l'application de MF et ce, pour les deux cultures. Les concentrations en formes particulières dans l'eau de ruissellement ont été plus élevées sous maïs que sous fourrages. Ce résultat s'explique sans doute par l'absence de couverture végétale et par le travail du sol effectué sous maïs favorisant le ruissellement de particules organiques et minérales. En revanche, les concentrations en formes dissoutes de P dans l'eau de ruissellement sont plus élevées sous fourrages car le lisier est laissé en surface. Pour l'eau de drainage, des concentrations similaires ont été trouvées sous maïs et fourrages en dépit des plus grandes quantités appliquées sous maïs. Les formes de P accumulées dans le sol ainsi qu'une activité racinaire plus importante sous fourrages que sous maïs peuvent expliquer entre autres ces observations. Par ailleurs, l'étude des corrélations suggèrent le rôle des fractions labiles du P du sol dans le transport du P. En effet, en 1996, quelques corrélations significatives ont été observées entre les fractions M3P et P_w et les fractions solubles du P (DOP, DRP et TDP) dans l'eau de ruissellement sous maïs et dans l'eau de drainage sous fourrages. Le degré de saturation était également corrélé aux concentrations solubles dans l'eau de drainage sous les deux cultures. En général, les coefficients de corrélation étaient faibles et les corrélations significatives n'ont été observées que pour une seule année ce qui suggère que ces propriétés de sol ne suffisent pas à prédire le risque de transfert du P du sol vers les eaux de ruissellement et de drainage.

Le troisième volet de l'étude a démontré qu'il y avait accumulation de Cu et de Zn total dans la couche 0-5 cm sous maïs et fourrages suite à l'application de LHM à taux élevé. Les teneurs totales en Cu et en Zn ont généralement été supérieures à celles rapportées par d'autres études faites au Québec et au Canada sur le lisier de porc. Cependant, elles sont demeurées à l'intérieur des critères environnementaux. Nos résultats ont également mis en évidence des accumulations de Cu et de Zn en

profondeur plus importantes sous fourrages que sous maïs suggérant que les fourrages maintiennent davantage les métaux sous des formes solubles que le maïs. L'écoulement préférentiel par le réseau de biopores peut aussi avoir joué un rôle dans le transport de ces métaux en profondeur. De plus, l'accumulation en profondeur de Cu et de Zn sous des formes organiques et résiduelles peut suggérer que ces dernières peuvent servir de réservoir spécialement si les conditions du milieu venaient à changer.

Le quatrième volet visait à analyser l'impact de l'apport à long terme de LHM ainsi que la gestion des résidus de culture sur la concentration et la caractérisation des teneurs en COD mesurées directement dans les eaux de ruissellement et de drainage lors d'une série d'événements pluvieux durant l'automne 1998. Les résultats ont montré que le broyage et l'incorporation de résidus de culture de maïs ont contribué à augmenter considérablement la concentration en COD dans l'eau de ruissellement et ce, pour les trois périodes d'épandage (MF, LHM-S et LHM-F). Les concentrations en COD ont été de 4 à 20 fois plus élevées suite à l'incorporation des résidus de culture en comparaison avec les concentrations déterminées avant l'incorporation. Par contre, cet effet a été de courte durée suggérant que les résidus de culture se décomposent rapidement dans le sol. L'application récente de lisier n'a pas fait augmenter les concentrations en COD; le C organique provenant de l'application récente de lisier a donc pu être adsorbé dans les premiers cm de sol ou avoir été rapidement dégradé. Les résultats ont aussi mis en évidence que les périodes de précipitations ont une incidence importante sur les variations des concentrations en COD dans l'eau de ruissellement. Il semble également que le lisier laissé en surface sous plantes fourragères soit plus sujet aux pertes par le ruissellement de surface que sous maïs où le lisier est incorporé. Dans l'eau de drainage, des concentrations en COD significativement plus élevées pour le traitement LHM-F suggèrent que le C organique issu d'une application récente de LHM n'a pas été tout retenu par le sol et a atteint les drains. Cet effet a été de plus longue durée sous fourrages que sous maïs. L'écoulement préférentiel par les biopores a semblé être une voie importante

de pertes de COD sous fourrages avec des concentrations en COD dans l'eau de drainage plus élevées que sous maïs.

Enfin, dans le cinquième et dernier volet de l'étude les concentrations en P et en Cu dans les eaux de ruissellement et de drainage ont été suivies durant la même série d'événements pluvieux de l'automne 1998. Dans l'eau de ruissellement, les concentrations en P et en Cu sous formes dissoutes ont été plus importantes sous fourrages que sous maïs possiblement dû au fait que le lisier est laissé en surface dans ce système. Dans l'eau de drainage, une application récente de lisier a entraîné une augmentation des concentrations de P sous toutes les formes et ce, pour les deux cultures. Le même résultat a été observé pour les concentrations en Cu sous maïs seulement. Des concentrations similaires des formes dissoutes (TDP, DRP, Cu dissous) dans l'eau de drainage sous maïs et sous fourrages suggèrent que sous fourrages, les exsudats racinaires riches en acides organiques peuvent maintenir le P et le Cu sous des formes solubles favorisant ainsi un lessivage plus important. Les formes de P et de Cu accumulées dans le sol ainsi que l'écoulement préférentiel par les biopores ont aussi pu jouer un rôle important dans les pertes de P et de Cu. Les résultats de cette campagne d'échantillonnage d'eau ainsi que celles des deux années antérieures ont démontré que la norme pour la qualité de l'eau de surface de $0,03 \text{ mg TP L}^{-1}$ a été dépassée pour toutes les formes dans l'eau de ruissellement et pour la majorité des formes de P dans l'eau de drainage. En intégrant les données de P, de Cu et de COD, il est possible de spéculer que le COD a joué un rôle important dans le transport du P et du Cu. En effet, de très bonnes corrélations ont été obtenues entre les formes dissoutes de P et de Cu et le COD, à la fois sous maïs et sous fourrages, dans l'eau de ruissellement et de drainage. Les résultats ont aussi démontré que le COD a été mieux corrélé aux formes de P et de Cu que le COP. Les résultats ont également démontré de bonnes corrélations entre les concentrations de P et de Cu et les petites molécules de COD dans l'eau de drainage, suggérant que ces molécules sont davantage impliquées que les grosses dans le transport du P et du Cu.

Les résultats de cette thèse viennent ajouter des éléments nouveaux d'information au peu de connaissances actuelles concernant l'accumulation, l'enrichissement et le transport du P et du Cu dans les sols agricoles québécois. L'ensemble de ce travail a permis de mettre en évidence que l'application répétée de lisier de porc à fortes doses conduit en un enrichissement du sol en P, Cu et Zn. Cet effet est surtout concentré dans l'horizon de surface du sol. Sous maïs, les conséquences sur les pertes de P et Cu se répercutent surtout dans l'eau de ruissellement. Sous fourrages, l'application de lisier laissé en surface du sol a également contribué aux pertes de P et Cu par ruissellement. Sous fourrages dans l'eau de drainage, le P et Cu ont été perdus par lessivage à travers la matrice du sol car ces derniers se trouvaient surtout sous forme dissoute. L'analyse du carbone organique dissous dans l'eau suggère un rôle de ce dernier, et en particulier de sa fraction fine, dans le transport de P et Cu.

Une série de pistes potentiellement intéressantes pourrait mener à une connaissance plus approfondie du sujet de recherche. Par exemple, il serait intéressant d'utiliser un traceur (^{32}P) pour vérifier le mécanisme de transport du P par écoulement préférentiel par les biopores à travers le profil de sol à partir d'études en colonnes. Il pourrait également être intéressant d'effectuer des analyses de fractionnement du lisier de porc en utilisant différentes techniques analytiques, telles que la RMN ou la spectrométrie de masse. Ces techniques permettraient d'étudier la composition chimique de chaque fraction. Ces dernières peuvent jouer un rôle différent sur la dynamique du P et des métaux. Enfin, les travaux de recherche concernant la caractérisation du COD devront se poursuivre en utilisant des méthodes plus sophistiquées que celle utilisée dans cette étude. Ces analyses permettraient d'améliorer nos connaissances sur les liens possibles avec le P et les métaux. En effet, nos résultats ont démontré que le COD pouvait jouer un rôle important au niveau de leur mobilité.



7. Bibliographie

- Alloway, B. J. 1990. *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, Inc. 339 pp.
- Andersson, S., S. I. Nilsson, et P. Saetre. 2000. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. *Soil Biol. Biochem.* 32: 1-10.
- Association des fabricants d'engrais du Québec. 1987. *Guide de fertilisation*. Montréal, Qc. 128 pp.
- Association of Official Agricultural Chemists. 1995. *Official methods of analysis of AOAC International*. 16th ed. Vol. 1. Agricultural chemicals; contaminants; drugs. AOAC, Arlington VA.
- Baker, D. E. 1990. Copper. In *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, Inc. pp.151-176.
- Basta, N. T., D. J. Pantone, et M. A. Tabatabai. 1993. Path analysis of heavy metals adsorption by soil. *Agron. J.* 85: 1054-1057.
- Baziramakenga, R., R. R. Simard, et G. D. Leroux. 1995. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. *Soil Biol. Biochem.* 27: 349-356.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, et D. Cluis. 1996. Phosphorus sorption-desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.* 25: 1317-1325.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, et D. Cluis. 1997. Risk assessment of phosphorus leaching in flat, tile-drained soils from an intensively cultivated area. *ASAE annual International Meeting*, Paper no. 97-2016. August 10-14, 1997. Minneapolis, Minnesota, USA. pp. 61-64.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, et D. Cluis. 1998. Forms and concentration of phosphorus in drainage water of 27 tile-drained soils. *J. Environ. Qual.* 27: 721-728.
- Beauchemin, S., et R. R. Simard. 1999. Soil phosphorus saturation degree: Review of some indices and their suitability for P management in Québec, Canada. *Can. J. Soil Sci.* 79: 615-625.
- Beauchemin, S., et R. R. Simard. 2000. Phosphorus status of intensively cropped soils of the St. Lawrence lowlands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 659-670.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, M. A. Bolinder, M. C. Nolin, et D. Cluis. 2003. Prediction of phosphorus concentration in tile-drainage water from the Montreal lowlands soils. *Can. J. Soil Sci.* 83: 73-87.
- Beckett, P. H. T. 1989. The use of extractants in sludges on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. in Stewart, B. A. (ed), *Advances in Soil Science* 9: 143-176.

- Benjamin, M. M., et J. O. Leckie. 1982. Effects of complexation by Cl, SO₄, and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 16: 162-170.
- Bernard, C. 1991. La conservation du sol, et de l'eau à l'échelle du bassin versant. *Agrosol* 4: 39-44.
- Bloom, P. R. 1981. Phosphorus adsorption by an aluminum-peat complex. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45: 267-272.
- 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.
- Bolinder, M. A., R. R. Simard, S. Beauchemin, et K. B. MacDonald. 1998. Indicator of risk of water contamination : Methodology for the phosphorus component. Report No. 24. Agriculture and Agri-Food Canada, Soils and Crops Research and Development Centre, Sainte-Foy, QC and Greenhouse and Processing Crops Research Centre, Guelph, ON. 31 pp.
- Bolinder, M. A., R. R. Simard, S. Beauchemin, et K. B. MacDonald 2000. Indicator of risk of water contamination by P for soil landscape of Canada polygons. *Can. J. Soil Sci.* 80: 153-163.
- 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.
- Breeuwsma, A., et J. G. A. Reijerink. 1992. Phosphate-saturated soils: a « new » environmental issue. In *Proc. of the European Conference. Chemical time bombs*. G.R.B. ter Meulen et al. (Eds.), Veldhoven. 2-5 sept. 1992. Foundation for Ecodevelopment, Hoofddorp, the Netherlands, pp. 79-85.
- Buffle, J., P. Deladoey, et W. Haerdi. 1978. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Anal. Chem. Acta.* 101: 339-357.
- Cajuste, L. J., R. J. Laird, J. Cajuste-B., et B. G. Cuevas. 1996. Citrate and oxalate influence on phosphate aluminium and iron in tropical soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27: 1377-1386.
- Calvet, R., S. Bourgeois, et J. J. Msaky. 1990. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 39: 31-45.
- 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.
- Campbell, C. A., M. Schnitzer, J. W. B. Stewart, V. O. Biederbeck, et F. Selles. 1986. Effect of manure and P fertilizer on properties of a black chernozem in southern Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 66: 601-613.

- Cancès, B., M. Ponthieu, M. Castrec-Rouelle, E. Aubry, et M. F. Benedetti. 2003. Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma* 113: 341-355.
- Cavallaro, N., et M. B. McBride. 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 550-556.
- Cavallaro, N., et M. B. McBride. 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1050-1054.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2002. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables. Updated in: *Canadian environmental quality guidelines*, 1999. Winnipeg, MN. 6 pp.
- Chantigny, M. H., D. A. Angers, et C. J. Beauchamp. 2000. Decomposition of de-inking paper sludge in agricultural soils as characterized by carbohydrate analysis. *Soil Biol. Biochem.* 32: 1561-1570.
- Chantigny, M. H., D. A. Angers, et P. Rochette. 2002. Fate of carbon and nitrogen from animal manure and crop residues in wet and cold soils. *Soil Biol. Biochem.* 34: 509-517.
- Chantigny, M. H. 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113: 357-380.
- Chardon, W. J., O. Oenema, P. del Castilho, R. Vriesema, J. Japenga, et D. Blaauw. 1997. Organic phosphorus in solutions and leachates from soils treated with animal slurries. *J. Environ. Qual.* 26: 372-378.
- Christ, M. J., et M. B. David. 1996. Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil Biol. Biochem.* 28: 1191-1199.
- Cronan, C. S., et G. R. Aiken. 1985. Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 1697-1705.
- Cronan, C. S., J. T. Piampiano, et H. H. Patterson. 1999. Influence of land use and hydrology on exports of carbon and nitrogen in a Maine river basin. *J. Environ. Qual.* 28: 953-961.
- Currie, W. S., J. D. Aber, W. H. McDowell, R. D. Boone, et A. H. Magill. 1996. Vertical transport of dissolved organic C and N under long-term N amendments in pine and hardwood forests. *Biogeochemistry* 35: 471-505.
- Daniel, T. C., A. N. Sharpley, R. 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.

- Dawson, H. J., F. C. Ugolini, B. F. Hrutford, et J. Zachara. 1978. Role of soluble organics in the soil processes of a podzol., Central Cascades, Washington. *Soil Sci.* 126: 290-296.
- del Castilho, P., W. J. Chardon, et W. Salomons. 1993. Influence of cattle-manure slurry application on the solubility of cadmium, copper and zinc in a manured acidic, loamy-sandy soil. *J. Environ. Qual.* 22: 689-697.
- Delprat, L., P. Chassin, M. Linères, et C. Jambert. 1997. Characterization of dissolved organic carbon in cleared forest soils converted to maize cultivation. *Eur. J. Agron.* 7: 201-210.
- Dolfing, J., W. J. Chardon, et J. Japenga. 1999. Association between colloidal iron, aluminum, phosphorus, and humic acids. *Soil Sci.* 164: 171-179.
- Edwards, D. R., et T. C. Daniel. 1993. Effects of litter application rate and rainfall intensity on quality of runoff from fescue grass plots. *J. Environ. Qual.* 22: 361-365.
- Eghball, B., G. D. Binford, et D. D. Baltensperger. 1996. Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *J. Environ. Qual.* 25: 139-1343.
- Ehlers, W. 1975. Observations on earthworm channels and infiltration on tilled and untilled loess soil. *Soil Sci.* 119: 242-249.
- Elliot, H. A., M. R. Liberati, et C. P. Huang. 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15: 214-219.
- Emmerich, W. E., L. J. Lund, A. L. Page, et A. C. Chang. 1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 11: 178-181.
- Evans, L. J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23: 1046-1055.
- Fleming, N. K., et J. W. Cox. 2001. Carbon and phosphorus losses from dairy pasture in South Australia. *Austr. J. Soil Res.* 39: 969-978.
- Franchini, J. C., F. J. Gonzalez-Vila, F. Cabrera, M. Miyazawa, et P. A. Pavan. 2001. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. *Plant Soil* 231: 55-63.
- 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., A. R. Pesant, et G. M. Barnett. 1996. Effet de l'épandage des engrais minéraux et de grandes quantités de lisier de porc sur l'eau, le sol et les cultures. Rapport de Recherches, Direction des écosystèmes aquatiques, MEFQ, Québec, Qc. 46 pp.
- 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.

- Gburek, W. J., A. N. Sharpley, et L. Heathwaite. 2000. Phosphorus management at the watershed scale: A modification of the phosphorus index. *J. Environ. Qual.* 29: 130-144.
- Gerke, J., et R. Z. Hermann. 1992. Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155: 233-236.
- Giroux M., et T. S. Tran. 1996. Critères agronomiques et environnementaux liés à la disponibilité, la solubilité et la saturation en phosphore des sols agricoles du Québec. *Agrosol* 9: 51-57.
- Giroux, M., D. Carrier, et P. Beaudet. 1996. Problématique et méthode de gestion des charges de phosphore appliquées aux sols agricoles en provenance des engrais de ferme. *Agrosol* 9: 36-45.
- Giusquiani, P. L., L. Concezzi, M. Businelli, et A. Macchioni. 1998. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: Agricultural and environmental implications. *J. Environ. Qual.* 27: 364-371.
- Glatzel, S., K. Kalbitz, M. Dalva, et T. Moore. 2003. Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma* 113: 397-411.
- Gregorich, E. G., B. C. Liang, C. F. Drury, A. F. Mackenzie, et W. B. McGill. 2000. Elucidation of the source and turnover of water soluble and microbial biomass carbon in agricultural soils. *Soil Biol. Biochem.* 32: 581-587.
- Guggenberger, G., et W. Zech. 1993. Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebire (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses. *Geoderma* 59: 109-129.
- Han, F. X., W. L. Kingery, M. Selim, et P. D. Gerard. 2000. Accumulation of heavy metals in long-term poultry waste-amended soil. *Soil Sci.* 165: 260-268.
- 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.
- Hansen, N. C., S. C. Gupta, et J. F. Moncrief. 2000. Snowmelt runoff, sediment, and phosphorus losses under three different tillage systems. *Soil Till. Res.* 57: 93-100.
- Haughey, M. A., M. A. Anderson, R. D. Whitney, W. D. Taylor, et R. F. Losee. 2000. Forms and fate of Cu in a source drinking water reservoir following CuSO₄ treatment. *Wat. Res.* 34: 3440-3452.
- Haygarth, P. M., M. S. Warwick, et W. A. House. 1997. Size distribution of colloidal molybdate reactive phosphorus in river waters and soil solution. *Wat. Res.* 31: 439-448.

- Heathman, G. C., A. N. Sharpley, S. J. Smith, et J. S. Robinson. 1995. Land application of poultry litter and water quality in Oklahoma, U.S.A. *Fert. Res.* 165: 165-173.
- Heathwaite, L., A. N. Sharpley, et W. Gburek. 2000. A conceptual approach for integrating phosphorus and nitrogen management at watershed scales. *J. Environ. Qual.* 29: 158-166.
- 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.
- Hedley, M. J., J. W. B. Stewart, et 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.
- Herbert, B. E., et P. M. Bertsch. 1995. Characterization of dissolved and colloidal organic matter in soil solution: a review. In *Carbon Forms and Functions in Forest Soils*. McFee, W. W. et J. M. Kelly (Eds.) Soils Science Society of America, Madison, WI. pp. 63-88.
- Hesterberg, D., J. Bril, et P. del Castilho. 1993. Thermodynamic modeling of zinc, cadmium, and copper solubilities in a manured, acidic loamy-sand topsoil. *J. Environ. Qual.* 22: 681-688.
- Hinton, M. J., S. L. Schiff, et M. C. English. 1997. The significance of storms for the concentrations and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield catchments. *Biogeochemistry* 36: 67-88.
- Hirner, A. V. 1992. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 46: 77-85.
- Hongve, D. 1999. Production of dissolved organic carbon in forested catchments. *J. Hydrology* 224: 91-99.
- Hooda, P. S., M. Moynagh, I. F. Svoboda, M. Thurlow, M. Stewart, M. Thomson, et H. A. Anderson. 1997. Soil and land use effects on phosphorus in six streams draining small agricultural catchments in Scotland. *Soil Use Manage.* 13: 196-204.
- Hooda, P. S., M. Moynagh, I. F. Svoboda, A. C. Edwards, H. A. Anderson, et G. Sym. 1999. Phosphorus loss in drainflow from intensively managed grassland soils. *J. Environ. Qual.* 28: 1235-1242.
- Hooda, P. S., A. R. Rendell, A. C. Edwards, P. J. A. Withers, M. N. Aitken, et V. W. Truesdale. 2000. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. *J. Environ. Qual.* 29: 1166-1171.
- Hope, D., M. F. Billet, et M. S. Cresser. 1994. A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes. *Environ. Pollut.* 84: 301-324.

- Hughes, S., B. Reynolds, et J. D. Roberts. 1990. The influence of land management on concentrations of dissolved organic carbon and its effects on the mobilization of aluminium and iron in podzol soils in Mid-Wales. *Soil Use Manage.* 6: 137-145.
- Japenga, J., J. W. Dalenberg, D. Wiersma, S. D. Scheltens, D. Herterberg, et W. Salomons. 1992. Effect of liquid animal manure application on the solubilization of heavy metals from soil. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 46: 25-39.
- Jardine, P. M., N. L. Weber, et J. F. McCarthy. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1378-1385.
- Kabata-Pendias, A., et H. Pendias. 1992. *Trace elements in soils and plants*, 2nd ed., CEC Press, Boca Raton, FL. 365 pp.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, L. Haumaier, et W. Zech. 2001. Seasonal variations in the chemical composition of dissolved organic matter in organic forest floor layer leachates of old-growth Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) stands in northeastern Bavaria, Germany. *Biogeochemistry.* 55: 103-143.
- Kalbitz, K., S. Solinger, J.-H. Park, B. Michalzik, et E. Matzner. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Sci.* 165: 277-304.
- Kao, C. W., et R. W. Blanchar. 1973. Distribution and chemistry of phosphorus in an Albaqualf soil after 82 years of phosphate fertilization. *J. Environ. Qual.* 2: 237-240.
- Karathanasis, A. D. 1999. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *J. Environ. Qual.* 63: 830-838.
- Kawahigashi, M., H. Sumida, et K. Yamamoto. 2003. Seasonal changes in organic compounds in soil solutions obtained from volcanic ash soils under different land uses. *Geoderma* 113: 381-396.
- Khomutova, T. E., L. T. Shirshova, S. Tinz, W. Rolland, et J. Richter. 2000. Mobilization of DOC from sandy loamy soils under different land use (Lower Saxony, Germany). *Plant Soil* 219: 13-19.
- King, L. D., J. C. Burns, et P. W. Westerman. 1990. Long-term swine lagoon effluent applications on "coastal" bermudagrass: II. Effect on nutrient accumulation in soil. *J. Environ. Qual.* 19: 756-760.
- Kingery, W. L., C. W. Wood, D. P. Delaney, J. C. Williams, et G. L. Mullins. 1994. Impact of long-term land application of broiler litter on environmentally related soil properties. *J. Environ. Qual.* 23: 139-147.
- Küchler, I. L., N. Miekeley, et B. R. Forsberg. 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. *Sci. Total Environ.* 156: 207-216.

- Kuo, S., et A. S. Baker. 1982. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 969-974.
- Lake, D. L., P. W. W. Kirk, et J. N. Lester. 1984. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils: A review. *J. Environ. Qual.* 13: 175-183.
- Leenheer, J. A., et E. W. D. Huffman. 1979. Analytical method for dissolved organic carbon fractionation. *Wat. Resour. Inverst.* 79: 4.
- Leinweber, P., H. R. Schulten, et M. Körschens. 1995. Hot water extracted organic matter: chemical composition and temporal variations in a long-term field experiment. *Biol. Fertil. Soils* 20: 17-23.
- Leinweber, P., F. Lünsmann, et K. U. Eckhardt. 1997. Phosphorus sorption capacities and saturation of soils in two regions with different livestock densities in northwest Germany. *Soil Use Manage.* 13: 82-89.
- Lemunyon, J. L., et R. G. Gilbert. 1993. The concept and need for a phosphorus assessment tool. *J. Prod. Agric.* 6: 483-486.
- Levesque, M., et M. Schnitzer. 1967. Organo-metallic interactions in soil: 6. Preparation and properties of fulvic acid-metal phosphates. *Soil Sci.* 103: 183-190.
- L'Herroux, L., S. Le Roux, P. Appriou, et J. Martinez. 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environ. Pollut.* 97: 119-130.
- Li, M. L., et L. M. Shuman. 1996. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Sci.* 161: 656-666.
- Linn, D. M., et J. W. Doran. 1984. Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1267-1272.
- Logan, E. M., I. D. Pulford, G. T. Cook, et A. B. Mackenzie. 1997. Complexation of Cu^{2+} and Pb^{2+} by peat and humic acid. *Eur. J. Soil Sci.* 48: 685-696.
- McBride, M. B., B. K. Richards, T. Steenhuis, et G. Spiers. 1999. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Sci.* 164: 613-623.
- McCarty, G. W., et J. M. Bremner. 1992. Availability of organic carbon for denitrification of nitrate in subsoils. *Biol. Fertil. Soils* 14: 219-222.
- McDowell, W. H., et T. Wood. 1984. Podzolization: Soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. *Soil Sci.* 137: 23-33.
- McDowell, W. H., W. S. Currie, J. D. Aber, et Y. Yano. 1998. Effects of chronic nitrogen amendments on production of dissolved organic carbon and nitrogen in forest soils. *Water Air Soil Pollut.* 105: 175-182.

- McDowell, R. W., et A. N. Sharpley. 2001. Phosphorus losses in subsurface flow before and after manure application to intensively farmed land. *Sci. Total Environ.* 278: 113-125.
- McDowell, R. W., A. N. Sharpley, L. M. Condron, P. M. Haygarth, et P. C. Brookes. 2001. Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management. *Nutr. Cycling Agrosyst.* 59: 269-284.
- McDowell, R. W., et A. N. Sharpley. 2003. The effects of soil carbon on phosphorus and sediment loss from soil trays by overland flow. *J. Environ. Qual.* 32: 207-214.
- McLaren, R. G., et D. V. Crawford. 1973. Studies on soil copper. I The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24: 172-181.
- McLean, J. E., et B. E. Bledsoe. 1992. Ground Water Issue. *EPA*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. EPA/540/S-92/018 pp. 1-25.
- Meyer, J. L., et C. M. Tate. 1983. The effects of watershed disturbance on dissolved organic carbon dynamics of a stream. *Ecology* 64: 33-44.
- Meyer, J. L., R. T. Edwards, et R. Risley. 1987. Bacterial growth on dissolved organic carbon from a blackwater river. *Microb. Ecol.* 13: 13-29.
- Michalzik, B., et E. Matzner. 1999. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem. *Eur. J. Soil Sci.* 50: 579-590.
- Miller, W. P., D. C. Martens, L. W. Zelazny, et E. T. Kornegay. 1986. Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure. *J. Environ. Qual.* 15: 69-72.
- Miller, M. H. 1990. Impact of nutrient use in crop production on water quality. In *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. *Critère de la 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. 425 pp.
- Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. 1998. Proposition de norme sur la fertilisation phosphatée au groupe de travail interministériel. Document de travail. Groupe technique sur la norme sur le phosphore. 64 pp.
- Moore, P. A. Jr, T. C. Daniel, J. T. Gilmour, B. R. Shreve, D. R. Edwards, et B. H. Wood. 1998. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminium sulfate. *J. Environ. Qual.* 27: 92-99.
- Moore, T. R., et M. Dalva. 2001. Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils. *Soil Sci.* 166: 38-47.

- 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.
- Mullins, G. L., D. C. Martens, S. W. Gettier, et W. P. Miller. 1982. Form and availability of copper and zinc in a Rhodic Paleudult following long-term CuSO_4 and ZnSO_4 applications. *J. Environ. Qual.* 11: 573-577.
- Naidu, R., R. S. Kookana, M. E. Sumner, R. D. Harter, et K. G. Tiller. 1997. Heavy metal sorption and transport in soils dominated by variable charge surfaces: A review. *J. Environ. Qual.* 26: 602-617.
- Nash, D., M. Hannah, D. Halliwell, et G. Murdoch. 2000. Factors affecting phosphorus export from a pasture-based grazing system. *J. Environ. Qual.* 29: 1160-1166.
- N'dayegamiye, A., et D. A. Angers. 1990. Effets de l'apport prolongé de fumier de bovins sur quelques propriétés physiques et biologiques d'un loam limoneux Neubois sous culture de maïs. *Can. J. Soil Sci.* 70: 259-262.
- Novak, J. M., D. W. Watts, P. G. Hunt, et K. C. Stone. 2000. Phosphorus movement through a coastal plain soil after a decade of intensive swine manure application. *J. Environ. Qual.* 29: 1310-1315.
- O'Halloran, I. P. 1993. Effect of tillage and fertilization on inorganic and organic soil phosphorus. *Can. J. Soil Sci.* 73: 359-369.
- Ouyang, Y., D. Shinde, R. S. Mansell, et W. Harris. 1996. Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26: 189-204.
- Parkinson, R. J., et R. Yells. 1985. Copper content of soil and herbage following pig slurry application to grassland. *J. Agric. Sci. Camb.* 105: 183-185.
- Payne, G. G., D. C. Martens, C. Winarko, et N. F. Perera. 1988. Form and availability of copper and zinc following long-term copper sulfate and zinc sulfate applications. *J. Environ. Qual.* 17: 707-711.
- Pierzynski, G., J. T. Sims, et G. F. Vance. 1994. Soil phosphorus and environmental quality. In *Soils and Environmental Quality*. Lewis Publishers. 313 pp.
- Pote, D. H., T. C. Daniel, A. N. Sharpley, P. A. Moore Jr., D. R. Edwards, et D. J. Nichols. 1996. Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 855-859.
- Qian, P., J. J. Schoenau, T. Wu, et S. P. Mooleki. 2003. Copper and zinc amounts and distribution in soil as influenced by application of animal manure in east-central Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 83: 197-202.
- Qualls, R. G., et B. L. Haines. 1991. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 1112-1123.

- Qualls, R. G., B. L. Haines, W. T. Swank, et S. W. Tyler. 2000. Soluble organic and inorganic nutrient fluxes in clearcut and mature deciduous forests. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1068-1077.
- Richards, B. K., T. S. Steenhuis, J. H. Peverly, et M. B. McBride. 1998. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environ. Pollut.* 99: 365-377.
- Riffaldi, R., R. Levi-Minzi, A. Saviozzi, et A. Benetti. 1998. Adsorption on soil of dissolved organic carbon from farmyard manure. *Agric. Ecosyst. Environ.* 69: 113-119.
- Rochette, P., et E. G. Gregorich. 1998. Dynamics of soil microbial biomass C, soluble organic C and CO₂ evolution after three years of manure application. *Can. J. Soil Sci.* 78: 283-290.
- 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 Soil* 148: 175-183.
- Ross, G. J., et C. Wang. 1993. Extractable Al, Fe, Mn and Si. In *Soil sampling and methods of analysis*. M.R. Carter, (Ed.), Lewis Publishers, Boca Raton, FL. pp. 239-246.
- 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, Inc. 1999. *SAS/STAT[®] user's guide*. Vol. 2. Version 8. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Schoumans, O. F., A. Breeuwsma, et W. de Vries. 1987. Use of soil survey information for assessing the phosphate sorption capacity of heavily manured soils. In *Vulnerability of soil and groundwater to pollutants: International conference*. Noordwijk Aan Zee, The Netherlands, March 30-April 3. pp. 1079-1088.
- 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.
- 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., et R. G. Menzel. 1987. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. *Adv. Agron.* 41: 297-324.
- Sharpley, A. N., S. J. Smith, O. R. Jones, W. A. Berg, et G. A. Coleman. 1992. The transport of bioavailable phosphorus in agricultural runoff. *J. Environ. Qual.* 21: 30-35.

- Sharpley, A. N. 1993. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxides-impregnated paper. *J. Environ. Qual.* 22: 597-601.
- Sharpley, A. N., S. J. Smith, et W. R. Bain. 1993. Nitrogen and phosphorus fate from long-term poultry litter applications to Oklahoma soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 1131-1137.
- 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. 1995. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. *J. Environ. Qual.* 24: 920-926.
- Sharpley, A. N., R. W. McDowell, et P. J. A. Kleinman. 2001. Phosphorus loss from land to water: integrating agricultural and environmental management. *Plant Soil* 237: 287-307.
- Shuman, L. M. 1976. Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without iron oxides removed. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 349-352.
- Shuman, L. M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. In *Micronutrients in Agriculture*. 2nd ed., J. J. Mortevedt et al. (Eds.), SSSA, Madison, WI. pp. 113-144.
- Siemens, J., M. Haas, et M. Kaupenjohann. 2003. Dissolved organic matter induced denitrification in subsoils and aquifers? *Geoderma* 113: 253-271.
- Silviera, D. J., et L. E. Sommers. 1977. Extractability of copper, zinc, cadmium and lead in soils incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 6: 47-52.
- Simard, R. R., D. Cluis, G. Gangbazo, et S. Beauchemin. 1995. Phosphorus status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *J. Environ. Qual.* 24: 1010-1017.
- 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., S. Beauchemin, et P. M. Haygarth. 2000. Potential for preferential pathways of phosphorus transport. *J. Environ. Qual.* 29: 97-105.
- Simard, R. R., S. Beauchemin, I. Royer, et G. M. Barnett. 2001. Long-term manure impact on soil nutrient status and surface water quality. In *Proc. Livestock-Options for the future*. Winnepeg, MB. 25-27 Juin 2001.
- Sims, J. T., R. R. Simard, et B. C. Joern. 1998. Phosphorus loss in agricultural drainage: Historical perspective and current research. *J. Environ. Qual.* 27: 277-293.
- 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.

- Sonzogni, W. C., S. C. Chapra, D. E. Armstrong, et T. J. Logan. 1982. Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. *J. Environ. Qual.* 11: 555-563.
- Spiteller, M. 1987. Isolation and characterisation of dissolved organic carbon from natural and lysimeter waters by ultrafiltration. *Sci. Total Environ.* 62: 47-54.
- Sposito, G., L. J. Lund, et A. C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press. New York. 277 pp.
- Stamm, C., H. Flühler, R. Gächter, J. Leuenberger, et H. Wunderli. 1998. Preferential transport of phosphorus in drained grassland soils. *J. Environ. Qual.* 27: 515-522.
- Stevenson, F. J. 1994. *Humus Chemistry*. Wiley, New York. 496 pp.
- Swift, R. S., et R. G. McLaren. 1991. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. G. H. Bolt et al. (Eds.), pp. 257-292.
- Tabi, M., L. Tardif, D. Carrier, G. Laflamme, et M. Rompré. 1990. *Inventaire des problèmes de dégradation des sols agricoles du Québec. Rapport synthèse*. MAPAQ et Agriculture Canada. 71 pp.
- Temminghoff, E. J. M., S. E. A. T. M. Van der Zee, et F. A. M. De Haan. 1997. Effects of dissolved organic matter on the mobility of copper in a contaminated sandy soil. *Eur. J. Soil Sci.* 49: 617-628.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, et M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- Thurman, E. M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Nijoff/Junk Publisher, Dordrecht, The Netherlands. 497 pp.
- Timmons, D. R., et R. F. Holt. 1970. Leaching of crop residues as a source of nutrients in surface runoff water. *Water Resour. Res.* 6: 1367-1375.
- Tran, T. S., et R. R. Simard. 1993. Mehlich III-extractable elements. In *Soil sampling and methods of analysis*. M. R. Carter, (Ed.) Lewis Publishers, Boca Raton, FL. pp. 43-49.
- 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.
- Turner, B. L., et P. M. Haygarth. 2000. Phosphorus forms and concentrations in leachate under four grassland soil types. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1090-1099.
- Turtola, E., et A. Jaakkola. 1995. Loss of phosphorus by surface runoff and leaching from a heavy clay soil under barley and grass ley in Finland. *Acta Agric. Scand. Sect. B. Soil Plant Sci.* 45: 159-165.

- Ulén, B. 1984. Nitrogen and phosphorus to surface water from crop residues. *Ekohydrologi* 18: 39-44.
- van der Watt, H. v. H., M. E Sumner, et M. L. Cabrera. 1994. Bioavailability of copper, manganese, and zinc in poultry litter. *J. Environ. Qual.* 23: 43-49.
- Verloo, M., et M. Eeckhout. 1990. Metal species transformations in soils: An analytical approach. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 39: 179-186.
- 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.
- Whalen, J. K., et C. Chang. 2001. Phosphorus accumulation in cultivated soils from long-term annual applications of cattle feedlot manure. *J. Environ. Qual.* 30: 229-237.
- White, R. E., et G. W. Thomas. 1978. *Phosphate retention by aluminium-charged organic exchangers*. Trans 11th Intern. Congr. Soil Sci. Edmonton, Canada. pp.1-10
- Williams, D. E., J. Vlamis, A. H. Pukite, et J. E. Corey. 1987. Metal movement in sludge-amended soils: A nine-year study. *Soil Sci.* 143: 124-131.
- Zhang, M., Z. He, D. V. Calvert, P. J. Stoffella, et X. Yang. 2003. Surface runoff losses of copper and zinc in sandy soils. *J. Environ. Qual.* 32: 909-915.
- Zsolnay, A., et H. Görlitz. 1994. Water extractable organic matter in arable soils: Effects of drought and long-term fertilization. *Soil Biol. Biochem.* 26: 1257-1261.
- Zsolnay, A. 1996. Dissolved humus in soil waters. In *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Piccolo, A. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 171-223.

SECTION II

ARTICLES SCIENTIFIQUES

Chapitre 8. Effets d'application à long terme de lisier de porc sur le statut en P d'un sol limoneux sous culture de maïs

Royer, I., R. R. Simard, G. M. Barnett, D. Cluis and D. A. Angers (2003). Long-Term Effects of Liquid Hog Manure on the Phosphorus Status of a Silt Loam Cropped to Corn. *Can. J. Soil Sci.* 83:589-600.

Chapitre 9. Fractionnement du Cu et du Zn dans le profil de sol suite à 9 années d'application de lisier de porc

Royer, I., R. R. Simard, D. A. Angers, G. M. Barnett and D. Cluis (2003). Copper and Zinc Fractions in a Soil Profile after 9 yr of Liquid Hog Manure Application. (en préparation à être soumis à *Can. J. Soil Sci*)

Chapitre 10. Carbone organique dissous dans l'eau de ruissellement et de drainage sous maïs et fourrages

Royer, I., D. A. Angers, R. R. Simard, L. Delprat, G. M. Barnett and D. Cluis (2003). Dissolved Organic Carbon in Surface Runoff and Tile-Drainage Water under Corn and Forage (en préparation à être soumis à *J. Environ. Qual.*)



**Long-Term Effects of Liquid Hog Manure on the Phosphorus
Status of a Silt Loam Cropped to Corn**

I. Royer^{1,2}, R. R. Simard^{1†}, G. M. Barnett³, D. Cluis² and D. A. Angers¹

¹Soils and Crops Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food
Canada, 2560 Hochelaga Blvd., Sainte-Foy, Québec, Canada
G1V 2J3 (e-mail: royeri@agr.gc.ca)

²INRS-Eau, Université du Québec, 2800 Einstein, P.O. Box 7500, Sainte-Foy,
Québec, Canada G1V 4C7

³Dairy and Swine Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food
Canada, P.O. Box 90 2000 route 108 East, Lennoxville, Québec, Canada J1M 1Z3

[†]Deceased

Résumé

L'application répétée de lisier de porc et d'engrais minéraux peut contribuer à augmenter significativement le contenu en P du sol et accroître le risque de contamination en P des eaux. Les objectifs étaient d'étudier l'effet à long terme (8 années) de l'application à taux élevé de lisier de porc (LHM) à différentes périodes sur l'état du sol en P ainsi que sur l'indice de risque de contamination des eaux par le P du sol. Des applications de printemps (S), d'automne (F) ou de printemps + automne (SF) de LHM sur un loam limoneux (Podzol Humo-Ferrique Gleyifié) étaient comparées aux taux d'application recommandés pour l'engrais minéral (MF) sous culture de maïs (*Zea mays* L.). L'application totale de P a varié entre 7 et 34 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ pour le traitement MF et a varié entre 106 à 150 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ pour les traitements LHM. Le sol a été échantillonné jusqu'à une profondeur de 1,0 m après une, six et huit années d'application consécutives. L'apport de LHM à taux élevé pendant 8 ans a provoqué une hausse significative ($P \leq 0.10$) du P total du sol comparativement au traitement MF à la profondeur 0-20 cm. Les effets des applications de LHM sur les formes labiles de P (P soluble à l'eau, P_w et P Mehlich-III, M3P) ont aussi été restreints à la profondeur 0-20 cm avec des teneurs aussi élevées que 11 mg kg⁻¹ pour le P_w et de 241 mg kg⁻¹ pour M3P des parcelles LHM. Le degré de saturation du sol en P évalué par le rapport $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ atteignait jusqu'à 15 % à la profondeur 0-20 cm du sol après 6 à 8 ans d'application de LHM. Des valeurs de saturation entre 12 et 15 % ont également été observées à la profondeur 80-100 cm pour quelques traitements LHM. L'indice de risque de contamination des eaux par le P a toujours été moyen (109 à 216) pour le traitement MF mais était élevé (217 à 432) dans les sols après 6 à 8 ans d'application de LHM, ce qui indique un risque potentiel élevé de transfert du P du sol vers les eaux de surface. Les résultats de cette étude ont démontré que le temps d'application du lisier a eu peu d'influence sur l'état à long-terme du sol en P. De plus, l'application de LHM à taux élevé a considérablement augmenté la teneur du sol en P total, le degré de saturation en P du sol et les formes labiles de P dans l'horizon de surface mais peu d'effets ont été observés sous 20 cm.

Mots clés: lisier de porc, P du sol, effets à long-terme, P labile, saturation en P

Abstract

Repeated application of animal manure or mineral P fertilizer can significantly increase soil P content and enhance the risk of water contamination. The objectives of this study were to evaluate the long-term (8 yr) effect of **liquid hog manure (LHM)** applied at high rates and its timing of application on the soil P status and on the risk index of water contamination by P. Spring (S), fall (F), or spring + fall (SF) applications of LHM on a silt loam (Humo Ferric Podzol) were compared to recommended application rates of **mineral fertilizer (MF)** in a continuous corn (*Zea mays* L.) system. Total P applied ranged from 7 to 34 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ in the MF treatment and from 106 to 150 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ in the LHM treatments. Soil samples were collected to 1.0 m depth after one, six and eight annual applications. Applying high rates of LHM for 8 consecutive yr resulted in a significant ($P \leq 0.10$) enrichment in total soil P content relative to MF at the 0-20 cm soil depth. The effects of LHM on labile P forms (**water soluble P, P_w** and **Mehlich-III extractable P, M3P**) were also restricted to the 0-20 cm depth with values as high as 11 mg kg⁻¹ for P_w and 241 mg kg⁻¹ for M3P in the LHM plots. The degree of soil P saturation, evaluated as $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$, increased to 15% in the 0-20 cm depth after 6 to 8 yr of LHM application. Saturation values of 12 to 15% were also found at the 80-100 cm depth in some LHM plots. The P index rating was always medium (109 to 216) in soil receiving MF but was high (217 to 432) after 6 to 8 yr of heavy LHM applications, which indicates a high potential risk of soil P transfer to surface water. The results of this study showed that timing of application had little influence on long-term soil P status. Overall, applying LHM at high rates greatly increased total soil P, the degree of soil P saturation, and the labile P forms in the surface horizons but had little effects below 20 cm.

Key words: hog manure, soil P, long-term effects, labile P, P saturation.

INTRODUCTION

More than 9 million m³ of LHM are produced each year in Québec (Comité de Références Économiques en Agriculture du Québec 1999). The hog industry is concentrated along a few of the tributaries of the Saint-Lawrence River. In the intensive confined livestock production areas, manure P generally exceeds the requirement of crops grown on the land (Culley and Barnett 1984). Excessive hog manure application can result in P accumulation in the soil profile as observed by Simard et al. (1995) in the Beaurivage river watershed (Québec). Other studies from North America have also reported high P accumulation in both surface and subsurface soil layers from long-term additions of either hog manure, beef or dairy manure and poultry litter (Eghball et al. 1996; Novak et al. 2000; Sharpley et al. 1993).

Concerns have been expressed about the potential migration of P from manure-amended soils to surface and drainage waters (Simard et al. 1995; Eghball et al. 1996; Beauchemin et al. 1998). The risk of surface water contamination by P is difficult to predict. **Soil test P (STP)** such as Mehlich-III or Olsen were developed to determine P fertilizer needs for crops and are based on agronomic considerations. Water soluble P and M3P are indicators of P desorbability in soils but these tests alone are often not sufficient to predict the risk of water contamination by P (Sims et al. 2000). To be an effective predictor, other soil P status indicators must be added to the STP. **The degree of soil P saturation (DSPS)** represents the intensity of P accumulation (Beauchemin et al. 1996), and was found to be a good indicator to evaluate the risk of P leaching to water (Beauchemin and Simard 2000; Hooda et al. 2000). The DSPS can be estimated as the ratio of P_{ox}/PSC where P_{ox} = amount of total sorbed P (extractable by oxalate) and $PSC = \alpha (Al_{ox} + Fe_{ox}) \approx 0.5 (Al_{ox} + Fe_{ox})$ (Schoumans et al. 1987). A critical DSPS value of 25% has been proposed as a limit above which risk of P transfer to water increased (Breeuwsma and Reijerink 1992) and STP is in excess of crop needs (Sims et al. 1998). In Québec, a critical value of 10% was proposed using the ratio of Mehlich-III extractable P / Mehlich-III extractable Al ($DSPS_{M3}$) (Giroux and Tran 1996). However, as pointed out by

Beauchemin et al. (1996), the critical DSPS value will vary depending on land use, soil physical and chemical characteristics, and surface water quality standards. Beauchemin et al. (1997) also reported that P_w and DSPS used simultaneously may provide more information about the variation in water P concentration.

The phosphorus index can be used to rank sites for their potential risk of soil P transfer to surface waters according to five vulnerability classes (Lemunyon and Gilbert 1993). This index can also help to identify P management strategies that are more efficient in terms of environmental protection. Many suggestions have been proposed to improve the phosphorus index (Gburek et al. 2000; Heathwaite et al. 2000). For example, timing of application has been proposed as an additional criteria in the P index ratings (Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec 1998).

Few studies have looked at the effects of timing of manure application on long-term P status. Phillips et al. (1981) have observed that P concentration in surface runoff was higher following winter application of manure than following spring, fall, spring-fall applications or mineral fertilizer treatments. Patni and Culley (1989) have shown that soil P and exchangeable cations were not affected by the method or time of liquid manure application. The response of soil P status and the risk of water contamination following LHM application at high rates and at different times of the year must be further investigated. The objectives of this study were to document the long-term (8 yr) impact of different application times (spring, fall or spring + fall) of LHM applied at high rates on the soil P status and on the phosphorus index ratings.

MATERIALS AND METHODS

Site Characteristics

This study was initiated in the fall of 1989 at the Agriculture Canada Research Centre in Lennoxville, Québec, Canada (45° 21' N, 71° 51' W), on a Coaticook silt loam (Humo- Ferric Podzol) with a 6% slope. This soil was developed on lacustrine

materials and has high crop productivity potential if drainage is improved (Cann and Lajoie 1943). Selected chemical and physical properties of the soil profile at the beginning of the experiment are given in Table 1. In this soil, the silt fraction (50–2 μ m) is mainly composed of quartz, illite, chlorite and feldspath whereas for clay (< 2 μ m), illite, chlorite, vermiculite and interstratified minerals are the most commonly found minerals (Simard et al. 1990). Mean annual air temperature in the area is 6.2°C, with an average annual precipitation of 1017 mm (data collected from a meteorological station located 600 m from the plots). Prior to the experiment, the site was a meadow composed of timothy (*Phleum pratense* L.) and red clover (*Trifolium pratense* L.). The soil was plowed in the fall of 1989 and then cropped to grain corn for the duration of the experiment.

Field Experiment

The experimental plots were each 3 m wide by 15 m long and included four treatments replicated twice in a completely randomized design. The treatments were: 1) mineral fertilizer (MF) applied in the spring, or LHM applied in either 2) spring (S), 3) fall (F) or 4) spring + fall (SF) each year. Mineral fertilizer was applied between 18-25 May at the recommended rates for corn of 180 kg N ha⁻¹ and 7 to 34 kg P ha⁻¹ (Association des fabricants d'engrais du Québec 1987). Application rate of LHM was based on total manure N content and supplied twice the recommended rate for corn (360 kg N ha⁻¹). The LHM plots also received mineral fertilizer (N and P) at the same rate and same date as the MF treatment. In total, the LHM plots received 540 kg N ha⁻¹ yr⁻¹. The total P applied for each treatment is presented in Table 2. These high rates of LHM and the supplemental mineral fertilizer application were chosen at the beginning of the experiment to reflect the common practice of LHM application adopted by producers at that time. The LHM was surface-applied according to three different schedules: all in the spring (S) (18-25 May), all in the fall (F) after corn harvest (1-30 Oct.), or 50% applied in the spring and 50% applied in the fall (SF) on the same dates as above. The MF and LHM applied in the spring were broadcast 12 to 48 h prior to seeding. The LHM was incorporated in the top 10 cm of soil by rototilling within 1 h in the spring along

with MF and within a day for fall application. The hog manure was obtained from a commercial farm, and the chemical and physical characteristics of the manure were variable among years. The average composition was 6.8% dry matter, 5.8 mg kg⁻¹ total Kjeldahl-N (TKN), 3.7 mg kg⁻¹ ammonium-N (NH₄-N), 1.2 mg kg⁻¹ total-P (TP), 0.8 mg kg⁻¹ ortho-P (PO₄-P) and 2.3 mg kg⁻¹ potassium (K). Total P content of the manure was obtained after digestion of the sample with H₂SO₄ + H₂SeO₃ + H₂O₂ (Rowland and Grimshaw 1985).

Soil Sampling and Characterization

The soils in each plot were sampled to a depth of 1.0 m prior to the experiment in 1989 and after one (1990), 6 (1995) and 8 (1997) consecutive years of MF and LHM applications. In 1990, 1995 and 1997, samples were taken 3 to 4 weeks after the fall manure application. Soil sampling was done with a tractor-mounted (Giddings, Fort Collins, Colorado, USA) soil probe, (27-mm inside diameter) and three cores were taken randomly from each plot and mixed thoroughly to form a composite sample. Soil samples were taken from the 0-20, 20-40, 40-60, 60-80 and 80-100 cm depths. Samples were air-dried and subsequently sieved to 2 mm prior to chemical analysis. Soil pH was measured in 0.01 M CaCl₂ with a soil:solution ratio of 1:2. Organic C content was determined by wet oxidation (Tiessen and Moir 1993). Particle-size separation was done using the hydrometer method (Sheldrick and Wang 1993).

Characterization of the Soil Phosphorus Status

The P_w was measured in a 1:27 weight:volume ratio of soil:water according to a modification of the Sissingh (1971) procedure (Beauchemin et al. 1998). The Mehlich-III extractable P and Al were determined as described by Tran and Simard (1993) with the concentration of P in the extracts measured by the molybdate-blue method (Murphy and Riley 1962). **The degree of soil P saturation (DSPS_{ox})** was calculated by the ratio: P_{ox}/(Al_{ox} + Fe_{ox}) (all contents expressed in mmol kg⁻¹). **Oxalate-extractable Al (Al_{ox}) and Fe (Fe_{ox})** were determined as proposed by Ross and Wang (1993) with the concentration of Al and Fe determined by atomic absorption spectroscopy (Perkin-Elmer, 3300, Überlingen, Germany). **Total P**

concentration in oxalate extracts (P_{ox}) was determined following digestion with $H_2SO_4 + H_2SeO_3 + H_2O_2$ (Rowland and Grimshaw 1985) and quantified with the vanadomolybdophosphoric acid method (Tandon et al. 1968). Total soil P contents, which were determined in 1990 and in 1997 only, were obtained after digestion of soil samples with $H_2SO_4 + H_2SeO_3 + H_2O_2$ (Rowland and Grimshaw 1985).

Index of Risk of Water Contamination by Soil Phosphorus

The risk index of water contamination by P was calculated according to the procedure of Simard et al. (2001). The P index includes relevant site properties that relate to P transport (soil erosion, surface runoff and texture), P status (M3P and DSPS as estimated by M3P/M3Al) and P input management (total P added, P added as manure or other organic forms, P added as mineral fertilizer as well as the type, timing and mode of incorporation of manure) (Bolinder et al. 2000). This index ranks soils for their potential risk of soil P transfer to surface waters in five vulnerability classes (i.e. very low, low, medium, high and very high). The product of the weighting factors and of the classes associated to each factor is summed up to derive the site cumulative index. Soil erosion and the risk of surface runoff were estimated by the procedure described by Bolinder et al. (2000) and by the Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (1998).

Statistical Analysis

The normality of distribution was first checked for each variable. An analysis of variance with repeated measures was performed to test differences between treatments over years. The MIXED procedure with the repeated statement on year was used (SAS Institute Inc. 1999). The covariance structure was tested between compound symmetric and unstructured, and the best fit structure was chosen according to the Burnham and Anderson criterion (AICC). The treatments were tested for significant differences using least squares means (LSM). A probability level of ≤ 0.10 was considered significant because of limited degrees of freedom. All statistical analyses were performed using the Statistical Analysis System (SAS Institute Inc. 1999).

RESULTS AND DISCUSSION

Phosphorus Budget

Between 1990 and 1994, corn plots received an average of 34 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ as MF and 116 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ in the LHM treatments (Table 2). Between 1995 and 1997, P applied in the LHM treatments ranged between 106 and 150 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ corresponding to an excess P of 78 to 124 kg P ha⁻¹ yr⁻¹ as compared to P exported in the harvested crops. The manure applied in the fall generally had a higher P content than in the spring, which resulted in higher P surplus in this treatment.

Water-Soluble Phosphorus

There was a significant ($P \leq 0.10$) treatment x year interaction for P_w content at the 0-20 cm depth (Table 3). Significantly higher values were found in the LHM than in the MF treatments in 1995 and in 1997 but not in 1990 (Table 3, Fig. 1). There was no significant effect of timing of application on P_w at the 0-20 cm depth in any year. In 1990, the mean P_w content at the 0-20 cm depth was on average 2.2 mg kg⁻¹. This value increased to 4.0 mg P_w kg⁻¹ and 8.7 mg P_w kg⁻¹ in 1995 for MF and LHM treatments respectively, and to 6.2 mg P_w kg⁻¹ and 10.4 mg P_w kg⁻¹ for the same treatments in 1997. These P_w contents are in the range of values reported for other soils of Québec. Simard et al. (1995) found values up to 7.6 mg kg⁻¹ in the A horizon of soils from the Beaurivage river watershed with a high density of confined hog operations. On soils receiving P mostly as inorganic fertilizer, Beauchemin and Simard (2000) reported a mean P_w content for the A horizon of 9.6 mg kg⁻¹. The P_w values measured at the 0-20 cm depth in the LHM treatments in 1995 and 1997 exceeded by 1.5-2 times the value of 5 mg kg⁻¹ defined as "P rich" for A horizons (soil:water ratio of 1:10 for an 18 h extraction) by Tran et al. (1988). Although these high P_w values might suggest a high potential for P leaching (Beauchemin et al. 1997), increases were limited to the upper 20 cm.

At the 20-40 cm soil depth, P_w content was not affected by treatments (Table 3). However, average P_w values varied significantly depending on sampling year, increasing from 1.5 mg kg⁻¹ in 1990 to 2.2 mg kg⁻¹ in 1995 and 1997. At the 40-60

cm depth, there was a significant ($P \leq 0.10$) treatment x year interaction with the MF plots showing higher P_w content than the LHM treatments both in 1995 and in 1997. This result is surprising. A possible explanation is that the P fixation capacity expressed as Mehlich-III extractable-Al (M3Al) was smaller for the MF treatment ($960 \text{ mg Al kg}^{-1}$) than for the average of the LHM treatment ($1063 \text{ mg Al kg}^{-1}$) for 1995 and 1997. Giroux and Tran (1996) showed a good relationship ($r = 0.78$, $P < 0.01$) between the P fixation capacity of the soil and M3Al. Eghball et al. (1996) also showed that for similar P input, soil available P (sodium bicarbonate) concentration at the 30-60 cm depth was greater in plots receiving mineral fertilizer than in manured plots.

There was no significant treatment effect below 60 cm which suggests that neither LHM application nor its timing of application had an effect on this labile form of P in the lower part of the soil profile (Table 3). However, at these depths (60-80, 80-100 cm), P_w content was significantly affected by sampling year (Table 3). On average for all treatments, P_w content slightly increased from $1.2 \text{ mg } P_w \text{ kg}^{-1}$ in 1990 to $2.6 \text{ mg } P_w \text{ kg}^{-1}$ in 1997.

Mehlich-III Extractable Phosphorus

The soil M3P content prior to the experiment ($70 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$) was considered as "rich" for corn production in Québec (Conseil des Productions Végétales du Québec 1996). There was a significant ($P \leq 0.10$) treatment x year interaction effect at the 0-20 cm depth (Table 4). The M3P content was significantly higher under LHM treatments than in the MF treatment in 1995 and in 1997, but not in 1990 (Table 4, Fig. 2). In 1990, the mean M3P content at the 0-20 cm depth was on average 91 mg kg^{-1} . This value increased to $122 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ and $171 \text{ mg } P_w \text{ kg}^{-1}$ in 1995 for MF and LHM treatments respectively, and to $115 \text{ mg M3P kg}^{-1}$ and $229 \text{ mg } P_w \text{ kg}^{-1}$ for the same treatments in 1997. The level after 8 yr in the LHM treatments (229 mg kg^{-1}) was considerably higher than the value at which fertilizer P addition would not be recommended ($\geq 112 \text{ mg P kg}^{-1}$; Conseil des Productions Végétales du Québec

1996). There was no significant effect of timing of application on M3P in any year (Table 4).

On average, the M3P content at the 0-20 cm depth increased by 356 kg P ha⁻¹ from 1990 to 1997 in the LHM treatments. Using P balance values (Table 2), an amount of 2.7 kg P ha⁻¹ as LHM, estimated by the ratio of (LHM P added / Δ M3P), was necessary to increase M3P by 1.0 kg ha⁻¹ at the 0-20 cm depth from 1990 to 1997. Deducting P taken up by corn, a value of 2.1 kg P ha⁻¹ as LHM was required to increase M3P by 1.0 kg ha⁻¹. Zhang et al. (1995) reported that once corrected for plant uptake, 3.2 kg of added P was required to increase M3P by 1.0 kg when 132 kg P ha⁻¹ as mineral fertilizer plus 300 kg P ha⁻¹ as dairy manure were applied. After correction for plant uptake, Tran et al. (1996) also reported values of 3.4 to 4.4 kg P ha⁻¹ on a Neubois silt loam that had received 60 to 100 t ha⁻¹ of solid manure for 8 yr and values of 3.4 to 3.6 kg P ha⁻¹ on a Le Bras silt loam that had received 60 to 120 t ha⁻¹ of LHM for 16 yr. These soils were under silage corn production. A range of 2 to 5 kg P ha⁻¹ was reported by Giroux et al. (1996) when manure was added to several Québec soils. Our value of 2.1 kg P ha⁻¹ for the LHM treatments was generally lower than in the cited studies. For the MF treatment, the ratio of P added / Δ M3P was even lower (< 1). This result indicates that the excess of P applied as MF did not account for the increase in M3P at the 0-20 cm depth and suggests that more soil P became extractable by the Mehlich-III extractant with time. This may also explain why the LHM treatments in this experiment gave much greater increases in soil M3P content than the cited studies (Zhang et al. 1995; Giroux et al. 1996; Tran et al. 1996).

There were no significant treatment effects on soil M3P content below the 20 cm depth, except for a small but significant increase at the 60-80 cm depth in LHM treatments (25.5 mg P kg⁻¹) compared to MF (19.5 mg P kg⁻¹) (Table 4). The effect of sampling year on soil M3P was statistically significant at all soil depths below 20 cm with average values slightly increasing from 23.9 mg M3P kg⁻¹ in 1990 to 34.1 mg M3P kg⁻¹ in 1997.

The marginal impact of heavy manure application on extractable P content in the subsoil is in agreement with results from Sharpley et al. (1993) who observed that P accumulation was limited to the top 30 cm of fine-silty and fine-loamy soils after long-term poultry litter applications. In contrast, Novak et al. (2000) reported a significant increase in M3P content down to a depth of 107 cm in a loamy sand after 10 yr of swine manure application.

Total Phosphorus

Total P content varied from 517 to 1116 mg kg⁻¹ in the soil profile in 1990 and from 571 to 1370 mg kg⁻¹ in 1997, with highest values measured at the 0-20 cm depth (Fig. 3). These values are in the range of those reported for other soils in Québec (Simard et al. 1995; Tran and N'dayegamiye 1995; Beauchemin and Simard 2000). On average for 1990 and 1997, LHM plots had significantly higher ($P \leq 0.10$) total P content than MF at the 0-20 cm depth (Table 5). Treatments and sampling year had no significant effects at any lower depths which suggests that applying LHM even at excessive rates only affected the surface soil layer (0-20 cm). This is in agreement with Kuo and Baker (1982) who observed that the majority of added P from manure slurry applied during 20 years remained in the plow layer (0-30 cm) and with Beauchemin and Simard (2000) who reported that the impact of agricultural practices on total soil P was mostly restricted to the A horizon in Québec soils.

Degree of Soil Phosphorus Saturation

In 1990, the soil P saturation values, evaluated as $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ (DSPS_{ox}) were about 10% throughout the soil profile (Fig. 4). Applying LHM for 6 to 8 yr significantly increased ($P \leq 0.10$) (Table 6) the DSPS_{ox} at the 0-20 cm depth to average values of 13.5% in the F and 15.8% in the S and SF treatments (Fig. 4). These values are in the same range as those reported for A horizons of sandy to loamy soils from the Beaurivage river watershed in Québec which is characterized by a high livestock density (Beauchemin and Simard 2000).

In the Netherlands, a DSPTS value of 25% was associated with high risk of water contamination (Schoumans and Groenendijk 2000). However, these authors estimated their ratio as P_{ox} / PSC where P_{ox} = amount of total sorbed P (extractable by oxalate) and $PSC = \alpha (Al_{ox} + Fe_{ox}) \approx 0.5 (Al_{ox} + Fe_{ox})$, which would be equivalent to 12.5% using our criteria. The surface horizon of our LHM treated soils would therefore be above this critical value and represent a potential risk of water contamination.

The $DSPTS_{ox}$ at the 20-40 cm depth of the LHM-treated soil ranged from 7.9 to 9.6% and were significantly higher than in the MF treatment (7.5%) (Table 6, Fig. 4). Apart from that, no significant effect of the LHM treatments were found below 20 cm. On average, the $DSPTS_{ox}$ significantly increased at all soil depths from 1990 to 1997. At the 80-100 cm depth, initial $DSPTS_{ox}$ in MF and LHM treatments in 1990 were all < 10%. In 1995 and 1997, $DSPTS_{ox}$ values for MF was still < 10%, whereas $DSPTS_{ox}$ values for all LHM treatments were > 10%, with some values up to 14.5% in the case of the S treatment in 1997. The high $DSPTS_{ox}$ in LHM treatments may suggest a risk of water contamination by P at depth when LHM is applied at excessive rates. Since the drains are normally located between 80 to 100 cm depth, the risk of P transfer to tile-drain water could be fairly high if P additions are continuously applied in excess of crop needs. It has been shown that both coarse and fine-textured soils are prone to preferential flow (Simard et al. 2000), but less information is available about medium-textured soils.

Index of Risk of Water Contamination by Soil Phosphorus

The P index was first developed as a tool to classify soil landscape polygons for their potential risk of water contamination by soil P (Bolinder et al. 2000). We applied the concept in the present study as an attempt to illustrate its application at a much smaller scale. The P index rating was medium for the MF treatment in all three sampling years (Table 7). In contrast, there was an increase in the risk index rating from medium in 1990 to high in 1995 and 1997 in all LHM plots. These higher values for the LHM treatments are related to higher soil M3P and $DSPTS$, to

greater P input, and to a higher value of the weighting factor used in the model for manure than for mineral P. Using a modified P index applied to polygons of the soil landscape of Canada, Bolinder et al. (2000) reported higher vulnerability classes for regions of high density confinement operations (hog and poultry production) compared to areas of extensive agriculture (beef and dairy cattle).

Even though the P index indicated a similar risk category for all LHM treatments, the numerical values were in general lower for the S than for the SF and F treatments (Table 7). This suggests that the risk of water contamination would be lower if manure is applied in the spring than in fall. The differences observed in the P index between S, SF and F treatments are mainly related to the weighting factor allocated to timing of manure application, which is less for spring application than for fall (Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec 1998).

CONCLUSIONS

The results of this study showed that timing of LHM application (spring vs fall) had little long-term effects on soil P status. However, 8 yr of repeated applications of LHM in excess of crop needs resulted in large increases in soil total P contents and its labile forms. Almost all treatment effects were restricted to the 0-20 cm depth. The P_w and M3P contents in soils treated with LHM exceeded threshold values for adequate fertility and crop needs at the 0-20 cm depth. The high contents of P_w , M3P, total P and $DS_{PS_{ox}}$ found in the surface layer of the LHM-treated soils raise concern about P transfer through surface runoff in this soil with 6% slope. These factors translated into a high index of risk of water contamination by soil P.

High values of $DS_{PS_{ox}}$ (12 to 15%) were found at the 80-100 cm depth of some of the LHM-treated soils which suggests a risk of subsurface water contamination. Although the investigated soil may be less prone to preferential flow pathways than coarse or fine textured soils, our results indicated that the risk of P transfer to tile-drain could be significant if LHM is repeatedly applied in excess of crop needs. More information on P sorption capacity and preferential flow in medium-textured

soils is needed to get a complete assessment of the risk of water P contamination in sensitive areas such as those with high density of confined hog operations.

ACKNOWLEDGMENTS

Funding for the project was provided by the Québec Hog Producers Federation (Fédération des Producteurs de Porc du Québec) and Agriculture and Agri-Food Canada through their Matching Investment Initiative program. The authors thank the personnel of the Dairy and Swine Research and Development Centre (Lennoxville, Qc) and of the Soils and Crops Research and Development Centre (Sainte-Foy, Qc) for their field assistance and technical support. The authors are also grateful to Martin Bolinder and to Drs. Suzanne Beauchemin, Martin Chantigny and Michel Nolin for reviewing early drafts of the manuscript. Dr. Régis Simard was the thesis supervisor of the senior author. We deeply regret that he will never see the final result of our work.

REFERENCES

- Association des fabricants d'engrais du Québec. 1987.** Guide de fertilisation. Montréal, Qc. 128 pp.
- Beauchemin, S. and Simard, R. R. 2000.** Phosphorus status of intensively cropped soils of the St. Lawrence lowlands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**: 659-670.
- Beauchemin, S., Simard, R. R. and Cluis, D. 1996.** Phosphorus sorption-desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.* **25**: 1317-1325.
- Beauchemin, S., Simard, R. R. and Cluis, D. 1997.** Risk assessment of phosphorus leaching in flat, tile-drained soils from an intensively cultivated area. ASAE annual International Meeting, Paper no. 97-2016. August 10-14, 1997. Minneapolis, Minnesota, USA. Pages 61-64.
- Beauchemin, S., Simard, R. R. and Cluis, D. 1998.** Forms and concentration of phosphorus in drainage water of 27 tile-drained soils. *J. Environ. Qual.* **27**: 721-728.

- Bolinder, M. A., Simard, R. R., Beauchemin, S. and MacDonald K. B. 2000.** Indicator of risk of water contamination by P for soil landscape of Canada polygons. *Can. J. Soil Sci.* **80**: 153-163.
- Breeuwsma, A. and Reijerink, J. G. A. 1992.** Phosphate-saturated soils: a « new » environmental issue. Pages 79-85 in G.R.B. ter Meulen et al., eds. Chemical time bombs. Proc. of the European Conf., Veldhoven.2-5 sept. 1992. Foundation for Ecodevelopment, Hoofddorp, the Netherlands.
- Cann, D. B. and Lajoie, P. 1943.** Étude des sols des comtés de Stanstead, Richmond, Sherbrooke et Compton. Service des Fermes expérimentales, Ministère Fédéral de l'Agriculture. Publication 742, Bulletin technique 45.
- Conseil des Productions Végétales du Québec. 1996.** Méthodes d'analyse des sols, des fumiers et des tissus végétaux. Agdex 540. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Québec. 128 pp.
- Comité de Références Économiques en Agriculture du Québec. 1999.** Fumier de ferme - Production. Agdex 538/400.27. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Québec.
- Culley, J. L. B and Barnett, G. M. 1984.** Land disposal of manure in the province of Quebec. *Can. J. Soil Sci.* **64**: 75-86.
- Eghball, B., Binford, G. D. and Baltensperger D. D. 1996.** Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *J. Environ. Qual.* **25**: 139-1343.
- Gangbazo, G., Pesant, A. R. and Barnett, G. M. 1996.** Effet de l'épandage des engrais minéraux et de grandes quantités de lisier de porc sur l'eau, le sol et les cultures. Rapport de Recherches, Direction des écosystèmes aquatiques, MEFQ, Québec, Qc. 46 pp.
- Gburek, W. J., Sharpley, A. N. and Heathwaite, L. 2000.** Phosphorus management at the watershed scale: A modification of the phosphorus index. *J. Environ. Qual.* **29**: 130-144.
- Giroux, M. and Tran, T. S. 1996.** Critères agronomiques et environnementaux liés à la disponibilité, la solubilité et la saturation en phosphore des sols agricoles du Québec. *Agrosol* **9**: 51-57.

- Giroux, M., Carrier, D. and Beaudet, P. 1996.** Problématique et méthode de gestion des charges de phosphore appliquées aux sols agricoles en provenance des engrais de ferme. *Agrosol* 9: 36-45.
- Heathwaite, L., Sharpley, A. N. and Gburek, W. 2000.** A conceptual approach for integrating phosphorus and nitrogen management at watershed scales. *J. Environ. Qual.* 29: 158-166.
- Hooda, P. S., Rendell, A. R., Edwards, A. C., Withers, P. J. A., Aitken, M. N. and Truesdale, V. W. 2000.** Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water. *J. Environ. Qual.* 29: 1166-1171.
- Kuo, S. and Baker, A. S. 1982.** The effect of soil drainage on phosphorus status and availability to corn in long-term manure-amended soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:744-747.
- Lemunyon, J. L. and Gilbert, R. G. 1993.** The concept and need for a phosphorus assessment tool. *J. Prod. Agric.* 6: 483-486.
- Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. 1998.** Proposition de norme sur la fertilisation phosphatée au groupe de travail interministériel. Document de travail. Groupe technique sur la norme sur le phosphore. 64 pp.
- Murphy, J. and Riley, J. P. 1962.** A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27: 31-36.
- Novak, J. M., Watts, D. W., Hunt, P. G. and Stone, K. C. 2000.** Phosphorus movement through a coastal plain soil after a decade of intensive swine manure application. *J. Environ. Qual.* 29: 1310-1315.
- Patni, N. K. and Culley, J. L. B. 1989.** Corn silage yield, shallow groundwater quality and soil properties under different methods and times of manure application. *Trans ASAE.* 32:2123-2128.
- Phillips, P. A., Culley, J. L. B., Hore, F. R. and Patni, N. K. 1981.** Pollution potential and corn yields from selected rates and timing of liquid manure applications. *Trans ASAE.* 24:139-144.
- Ross, G. J. and Wang, C. 1993.** Extractable Al, Fe, Mn and Si. Pages 239-246 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

- Rowland, A. P. and Grimshaw, H. M. 1985.** A wet oxidation procedure suitable for total nitrogen and phosphorus in soil. *Comun. Soil Sci. Plant Anal.* **16**: 551-560.
- SAS Institute, Inc. 1999.** SAS/STAT[®] user's guide. Vol. 2. Version 8. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Schoumans, O. F. and Groenendijk, J. 2000.** Modeling soil phosphorus levels and phosphorus leaching from agricultural land in the Netherlands. *J. Environ. Qual.* **29**:111-116.
- Schoumans, O. F., Breeuwsma, A. and de Vries, W. 1987.** Use of soil survey information for assessing the phosphate sorption capacity of heavily manured soils. pp. 1079-1088. In *Vulnerability of soil and groundwater to pollutants: International conference, Noordwijk Aan Zee, The Netherlands, March 30-April 3.*
- Sharpley, A. N., Smith, S. J. and Bain, W. R. 1993.** Nitrogen and phosphorus fate from long-term poultry litter applications to Oklahoma soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**:1131-1137.
- Sheldrick, B. H. and Wang, C. 1993.** Particle size analysis. Pages 499-517 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Simard, R. R., Beauchemin, S. and Haygarth, P. M. 2000.** Potential for preferential pathways of phosphorus transport. *J. Environ. Qual.* **29**: 97-105.
- Simard, R. R., Zizka, J. and De Kimpe C. R. 1990.** Le prélèvement du K par la luzerne (*Medicago sativa* L.) et sa dynamique dans 30 sols du Québec. *Can. J. Soil. Sci.* **70**: 379-393.
- Simard, R. R., Beauchemin, S., Royer, I. and Barnett, G. 2001.** Long-term manure impact on soil nutrient status and surface water quality in *Proc. Livestock-Options for the future.* Winnipeg, MB. 25-27 June 2001.
- Simard, R. R., Cluis, D., Gangbazo, G. and Beauchemin, S. 1995.** Phosphorus status of forest and agricultural soils from a watershed of high animal density. *J. Environ. Qual.* **24**: 1010-1017.
- Sims, J. T., Simard, R. R. and Joern, B. C. 1998.** Phosphorus loss in agricultural drainage: Historical perspective and current research. *J. Environ. Qual.* **27**: 277-293.

- Sims, J. T., Edwards, A. C., Schoumans, O. F. and Simard, R. R. 2000.** Integrating soil phosphorus testing into environmentally based agricultural management practices. *J. Environ. Qual.* **29**: 60-71.
- 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.
- Tandon, H. L. S., Cescas, M. P. and Tyner, E. H. 1968.** An acid-free vanadate-molybdate reagent for the determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **32**: 48-51.
- Tiessen, H. and Moir, J. O. 1993.** Total and organic carbon. Pages 187-199 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Tran, T. S. and N'dayegamiye, A. 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. and Simard, R. R. 1993.** Mehlich III-extractable elements. Pages 43-49 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Tran, T. S., Côté, D. and N'dayegamiye, A. 1996.** Effets des apports prolongés de fumier et de lisier sur l'évolution des teneurs du sol en éléments nutritifs majeurs et mineurs. *Agrosol* **9**: 21-30.
- Tran, T. S., Fardeau, J. C. and Giroux, M. 1988.** Effects of soil properties on plant-available phosphorus determined by the isotopic dilution phosphorus-32 method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**: 1383-1390.
- Zhang, T. Q., MacKenzie, A. F. and Liang, B. C. 1995.** Long-term changes in Mehlich-3 extractable P and K in a sandy clay loam soil under continuous corn (*Zea mays* L.). *Can. J. Soil. Sci.* **75**: 361-367.

Table 1. Chemical and physical characteristics of the Coaticook silt loam prior to the beginning of the experiment (1989)

	Depth (cm)				
	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Bulk density (g cm ⁻³)	1.43 ± 0.10 ²	1.59 ± 0.05	1.76 ± 0.04	1.73 ± 0.01	1.55 ± 0.05
pH _(CaCl₂)	4.83 ± 0.01	4.95 ± 0.03	5.21 ± 0.12	5.30 ± 0.14	5.37 ± 0.13
Org. C (g kg ⁻¹)	73.1 ± 2.3	35.3 ± 4.3	17.6 ± 5.1	15.7 ± 1.7	7.02 ± 0.07
Sand (g kg ⁻¹)	183 ± 40	167 ± 42	98 ± 54	52 ± 38	123 ± 45
Silt (g kg ⁻¹)	629 ± 62	651 ± 90	715 ± 75	753 ± 65	691 ± 71
Clay (g kg ⁻¹)	188 ± 22	182 ± 48	187 ± 35	195 ± 43	185 ± 40
M3P (mg kg ⁻¹)	70 ± 5	30 ± 2	17 ± 1	9 ± 1	7 ± 2
M3Al (mg kg ⁻¹)	1201 ± 56	1167 ± 79	801 ± 31	742 ± 67	750 ± 99
P _{ox} (mmol kg ⁻¹)	25.3 ± 1.4	15.4 ± 1.4	12.3 ± 1.0	10.9 ± 1.6	9.3 ± 1.0
Fe _{ox} (mmol kg ⁻¹)	112 ± 12	129 ± 15	124 ± 19	103 ± 19	92 ± 11
Al _{ox} (mmol kg ⁻¹)	150 ± 28	72 ± 10	51 ± 5	52 ± 3	39 ± 10
DSPS _{ox} (%)	9.7 ± 1.2	7.6 ± 0.5	7.1 ± 1.2	7.2 ± 2.0	7.1 ± 0.7
Total P (mg kg ⁻¹)	892 ± 3	685 ± 32	495 ± 29	563 ± 59	520 ± 51

²Mean ± standard errors reported.

Org. C: organic carbon content; M3P and M3Al: Mehlich-III extractable P and Al respectively; P_{ox}, Fe_{ox} and Al_{ox}: ammonium oxalate-extractable P, Fe and Al respectively; DSPS_{ox}: degree of soil P saturation.

Table 2. Calculated P budgets from 1990 to 1997 for each treatments on the Coatcook silt loam

Treatment ^x	1990-1994 ^z			1995			1996			1997			1990-1997		
	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	added	exported ^y	balance	added	exported	balance	added	exported	balance	added	exported	balance	added	exported	balance
MF	34	26	8	24	21	3	7	19	-12	7	18	-11	208	188	20
S	116	28	88	106	28	78	118	24	94	116	19	97	920	211	709
SF	116	33	83	128	28	100	127	24	103	124	22	102	959	239	720
F	116	25	91	150	26	124	136	25	111	133	24	109	999	200	799
Mean															
LHM ^w	116	29	87	128	27	101	127	24	103	124	22	102	959	217	742

^zFrom Gangbazo et al. (1996), mean value of LHM for 5 years reported.

^yFrom all above ground harvested tissues.

^xMF, mineral fertilizer; S, LHM applied in the spring; SF, 50% of LHM applied in the spring and 50% applied in the fall; F, LHM applied in the fall.

^wLHM = mean of S, SF, and F.

Table 3. Least squares means values from Mixed analysis of variance for the effects of treatment and year on the P_w content for various soil depths

	df ^z	Depth (cm)				
		0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Treatment	3	0.2835	0.5888	0.0492	0.8216	0.2872
Year	2	< 0.0001	0.0626	0.0006	0.0374	0.0019
Treatment x year	6	0.0013	0.9976	0.0965	0.9681	0.3286
		<u>Treatment comparison (mg kg⁻¹)</u>				
MF		4.1	2.0	2.3	1.7	1.7
S		7.6	1.7	1.8	1.8	2.0
SF		7.9	2.2	1.6	1.9	2.1
F		5.9	1.8	1.5	1.9	2.7
Contrast ($P > F$)						
MF vs LHM ^x		NS	NS	0.0127	NS	NS
F vs S		NS	NS	NS	NS	NS
F, S vs SF		NS	NS	NS	NS	NS
		<u>Year comparison^y (mg kg⁻¹)</u>				
1990		2.2a	1.5a	1.3a	1.4a	1.1a
1995		7.5b	2.2b	2.0b	1.9b	2.2b
1997		9.3c	2.2b	2.1b	2.2b	3.1c
		<u>Treatment x year interaction contrasts ($P > F$)</u>				
MF vs LHM for 1990		NS	NS	NS	NS	NS
MF vs LHM for 1995		0.0157	NS	0.0021	NS	NS
MF vs LHM for 1997		0.0252	NS	0.0072	NS	NS
F vs S for 1990		NS	NS	NS	NS	NS
F vs S for 1995		NS	NS	0.0460	NS	NS
F vs S for 1997		NS	NS	NS	NS	NS
F, S vs SF for 1990		NS	NS	NS	NS	NS
F, S vs SF for 1995		NS	NS	NS	NS	NS
F, S vs SF for 1997		NS	NS	NS	NS	NS

^zdf, degrees of freedom.

^yLeast-squares means in each column followed by different lower case letters are significantly different ($P \leq 0.10$).

^xContrasts between mineral fertilizer (MF) and liquid hog manure (LHM) treatments.

Table 4. Least squares means values from Mixed analysis of variance for the effects of treatment and year on the M3P content for various soil depths

	df ^z	Depth (cm)				
		0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Treatment	3	0.0736	0.9357	0.2520	0.0974	0.4257
Year	2	< 0.0001	0.0261	0.0087	0.0015	0.0002
Treatment x year	6	0.0174	0.7332	0.3880	0.1312	0.2247
			<u>Treatment comparison^y (mg kg⁻¹)</u>			
MF	107.2	43.2	29.6	19.5a	20.1	
S	165.8	42.7	37.6	22.4ab	21.2	
SF	174.6	47.5	28.8	26.4b	22.1	
F	153.0	44.5	39.6	27.7b	22.9	
Contrast ($P > F$)						
MF vs LHM ^x	0.0199	NS	NS	0.0458	NS	
F vs S	NS	NS	NS	NS	NS	
F, S vs SF	NS	NS	NS	NS	NS	
			<u>Year comparison^y (mg kg⁻¹)</u>			
1990	91.2a	36.9a	27.2a	17.5a	15.5a	
1995	158.7b	49.5b	36.4b	27.5b	24.8b	
1997	200.6c	47.1b	38.1b	27.0b	24.6b	
			<u>Treatment x year interaction contrasts ($P > F$)</u>			
MF vs LHM for 1990	NS	NS	NS	NS	NS	
MF vs LHM for 1995	0.0316	NS	NS	NS	NS	
MF vs LHM for 1997	0.0003	NS	NS	NS	NS	
F vs S for 1990	NS	NS	NS	NS	NS	
F vs S for 1995	NS	NS	NS	NS	NS	
F vs S for 1997	NS	NS	NS	NS	NS	
F, S vs SF for 1990	NS	NS	NS	NS	NS	
F, S vs SF for 1995	NS	NS	NS	NS	NS	
F, S vs SF for 1997	NS	NS	NS	NS	NS	

^zdf, degrees of freedom.^yLeast-squares means in each column followed by different lower case letters are significantly different ($P \leq 0.10$).^xContrasts between mineral fertilizer (MF) and liquid hog manure (LHM) treatments.

Table 5. Least squares means values from Mixed analysis of variance for the effects of treatment and year on the Total P content for various soil depths

	df ^z	Depth (cm)				
		0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Treatment	3	0.0985	0.3474	0.2534	0.8498	0.3341
Year	2	0.2289	0.1082	0.3346	0.3534	0.1277
Treatment x year	6	0.9267	0.3077	0.9249	0.8873	0.9750
		<u>Treatment comparison^y (mg kg⁻¹)</u>				
MF		953a	682	589	630	600
S		1176b	851	559	698	732
SF		1243b	752	752	703	778
F		1092ab	746	605	738	694
Contrast ($P > F$)						
MF vs LHM ^x		0.0363	NS	NS	NS	NS
F vs S		NS	NS	NS	NS	NS
F, S vs SF		NS	NS	NS	NS	NS
		<u>Year comparison (mg kg⁻¹)</u>				
1990		1045	705	582	651	648
1997		1187	810	670	734	754

^zdf, degrees of freedom.

^yLeast-squares means in each column followed by different lower case letters are significantly different ($P \leq 0.10$).

^xContrasts between mineral fertilizer (MF) and liquid hog manure (LHM) treatments.

Table 6. Least squares means values from Mixed analysis of variance for the effects of treatment and year on the $DSPS_{ox}$ content for various soil depths

	df ^z	Depth (cm)				
		0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
		<u>Anova ($P > F$)</u>				
Treatment	3	0.0369	0.0013	0.2580	0.3315	0.3160
Year	2	0.0095	0.0519	0.0255	0.0288	0.1005
Treatment x year	6	0.7228	0.2743	0.4611	0.6291	0.8872
		<u>Treatment comparison^y (%)</u>				
MF		9.9a	7.5a	8.1	9.6	9.1
S		14.6c	8.2b	8.6	8.7	11.8
SF		14.1bc	9.6c	9.9	10.7	11.0
F		12.1ab	7.9b	8.9	10.3	10.3
Contrast ($P > F$)						
MF vs LHM ^x		0.0134	0.0022	NS	NS	NS
F vs S		0.0810	NS	NS	NS	NS
F, S vs SF		NS	0.0006	NS	NS	NS
		<u>Year comparison^y (%)</u>				
1990		10.4a	7.8a	8.1a	8.4a	8.6a
1995		14.1b	7.9a	9.9b	10.9b	11.2b
1997		13.6b	9.3b	8.7a	10.1b	11.9b

^zdf, degrees of freedom.

^yLeast-squares means in each column followed by different lower case letters are significantly different ($P \leq 0.10$).

^xContrasts between mineral fertilizer (MF) and liquid hog manure (LHM) treatments.

Table 7. Estimated P transfer rating values for each treatment and Phosphorus index (PI) for the three sampling dates from a Coaticook loam.

Treatment ^z	1990	1995	1997
MF	134 (medium)	162 (medium)	150 (medium)
S	198 (medium)	248 (high)	293 (high)
SF	205 (medium)	255 (high)	300 (high)
F	212 (medium)	262 (high)	307 (high)

^zMF, mineral fertilizer; S, LHM applied in the spring; SF, 50% of LHM applied in the spring and 50% applied in the fall; F, LHM applied in the fall.

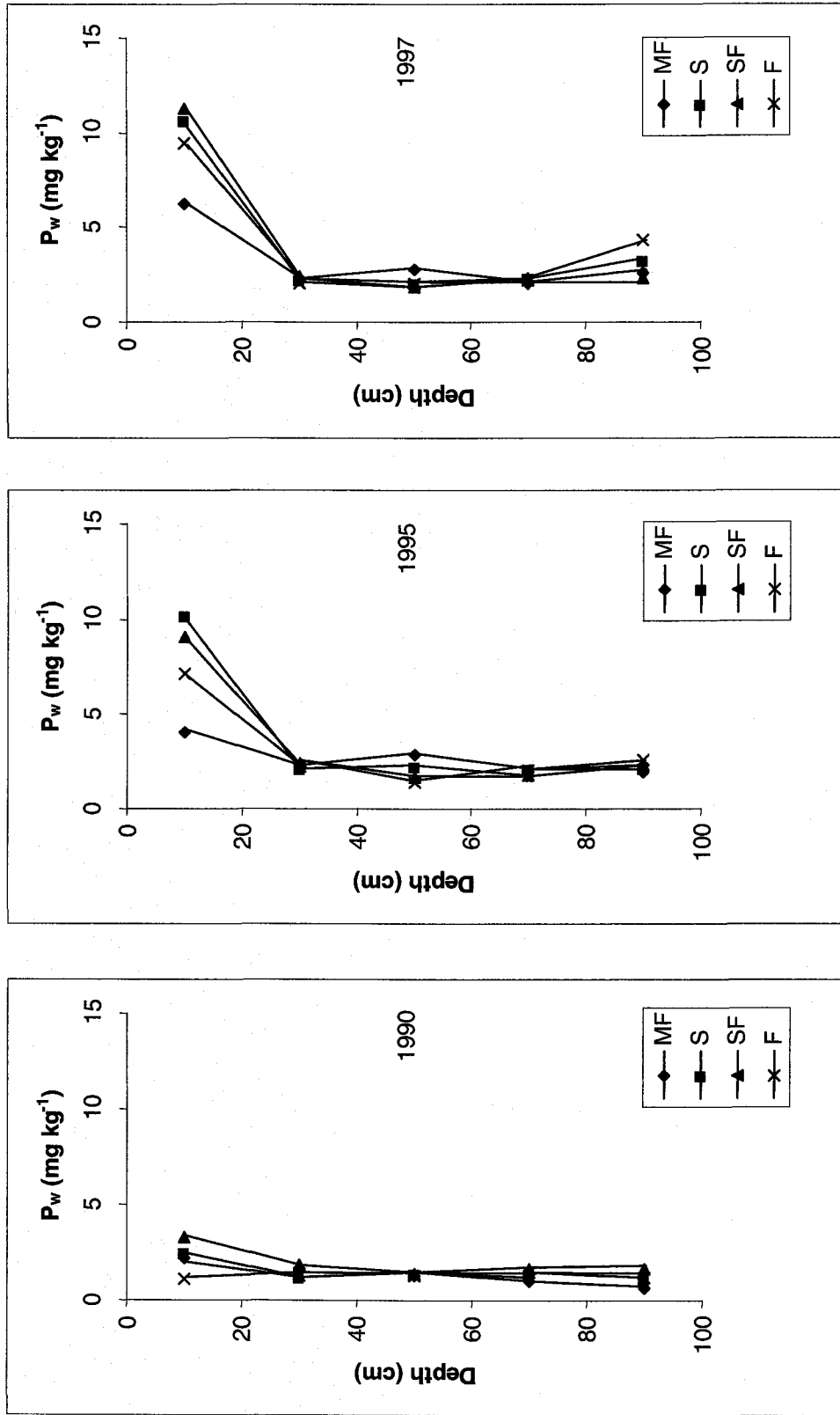
Figure Captions

Fig. 1. The effect of treatments on P_w contents in soil profiles of a Coaticook silt loam under corn in 1990, 1995 and 1997 (MF, mineral fertilizer; S, LHM applied in the spring; SF, 50% of LHM applied in the spring and 50% applied in the fall; F, LHM applied in the fall).

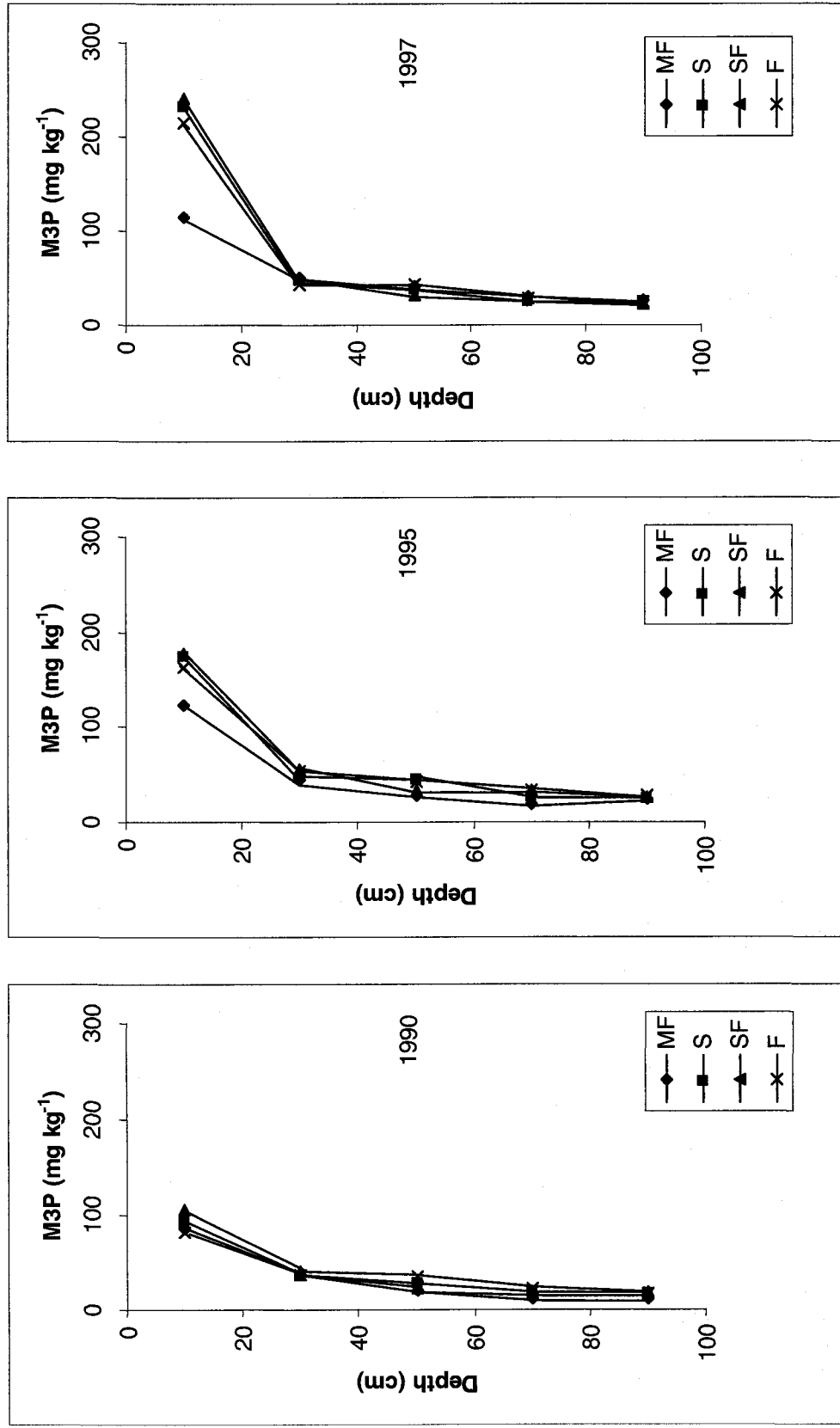
Fig. 2. The effect of treatments on M3P contents in soil profiles of a Coaticook silt loam under corn in 1990, 1995 and 1997 (MF, mineral fertilizer; S, LHM applied in the spring; SF, 50% of LHM applied in the spring and 50% applied in the fall; F, LHM applied in the fall).

Fig. 3. The effect of treatments on Total P contents in soil profiles of a Coaticook silt loam under corn in 1990 and 1997 (MF, mineral fertilizer; S, LHM applied in the spring; SF, 50% of LHM applied in the spring and 50% applied in the fall; F, LHM applied in the fall).

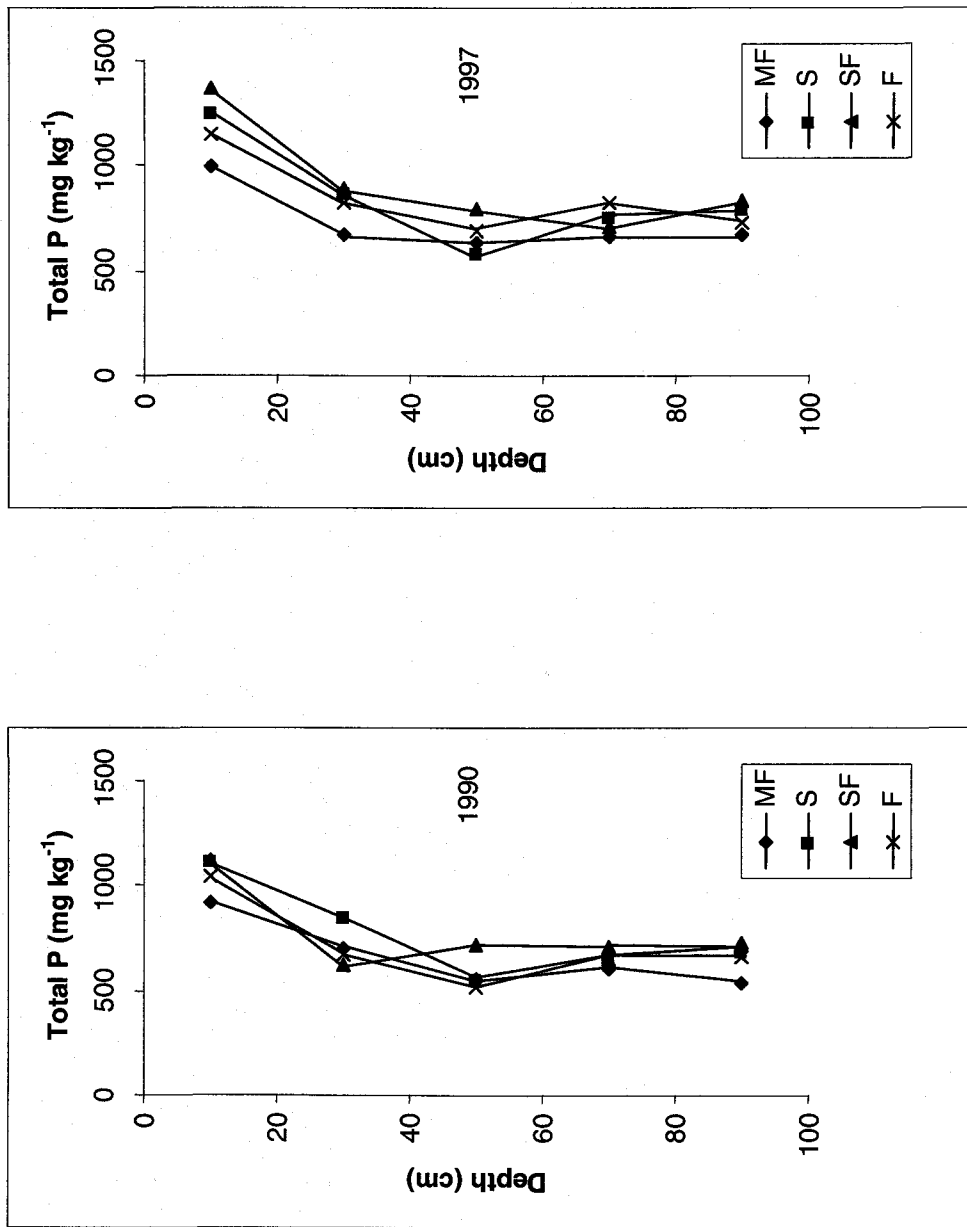
Fig. 4. The effect of treatments on $DSPS_{ox}$ values in soil profiles of a Coaticook silt loam under corn in 1990, 1995 and 1997 (MF, mineral fertilizer; S, LHM applied in the spring; SF, 50% of LHM applied in the spring and 50% applied in the fall; F, LHM applied in the fall).



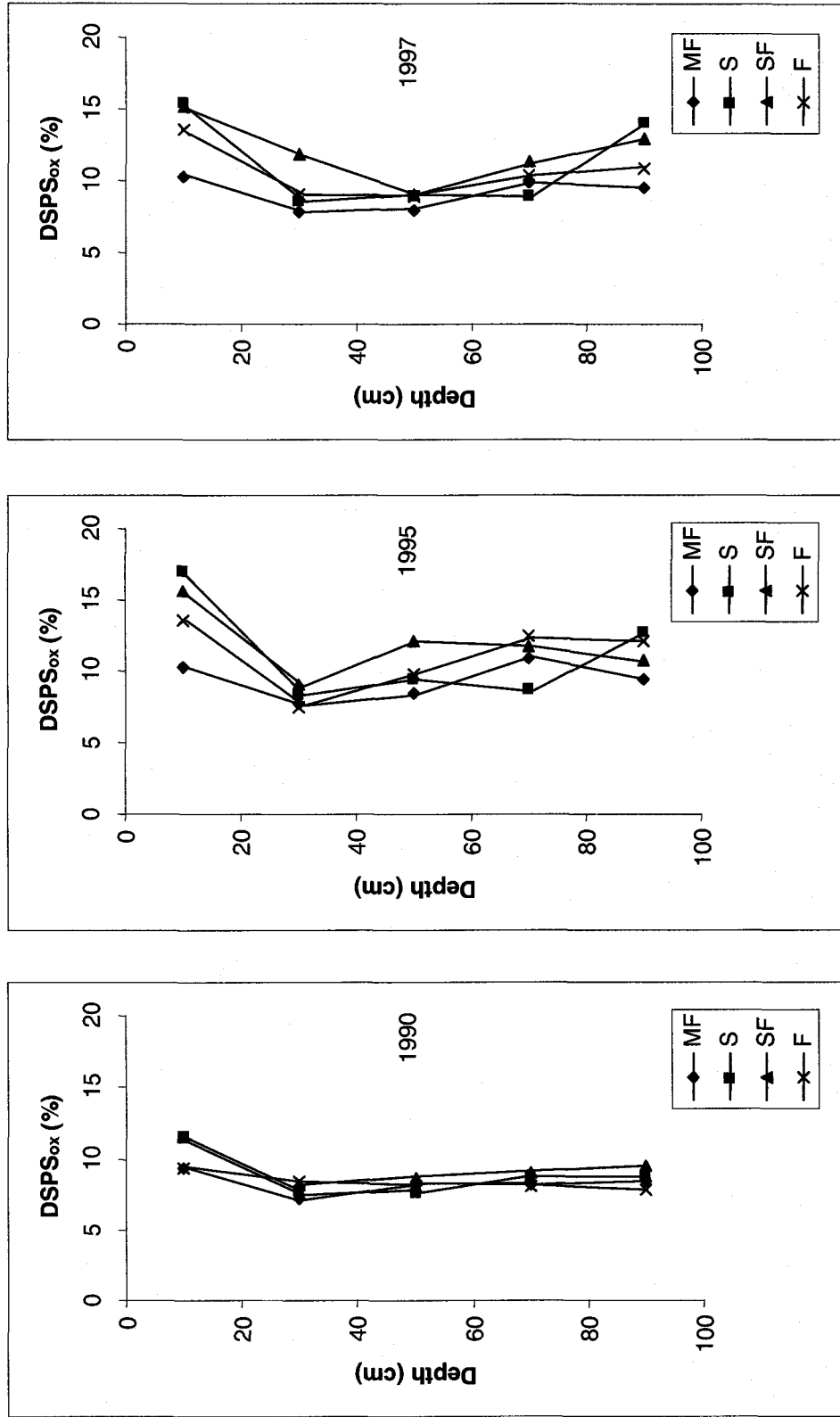
Royer et al. 2003, Fig.1



Royer et al. 2003, Fig.2



Royer et al. 2003, Fig.3



Royer et al. 2003, Fig.4



**Copper and Zinc Fractions in a Soil Profile after 9 yr of
Liquid Hog Manure Application**

I. Royer^{1,2}, R. R. Simard^{1†}, D. A. Angers¹, G. M. Barnett³ and D. Cluis²

¹Soils and Crops Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food
Canada, 2560 Hochelaga Blvd., Sainte-Foy, Québec, Canada
G1V 2J3 (e-mail: royeri@agr.gc.ca)

²INRS-Eau, Université du Québec, 2800 Einstein, P.O. Box 7500, Sainte-Foy,
Québec, Canada G1V 4C7

³Dairy and Swine Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food
Canada, P.O. Box 90 2000 route 108 East, Lennoxville, Québec, Canada J1M 1Z3

[†]Deceased

En préparation pour être soumis au Can. J. Soil Sci.

Résumé

L'application de lisier de porc sur les terres agricoles peut améliorer la fertilité du sol mais puisque que le lisier contient également de grandes quantités de Cu et de Zn, il est primordial d'étudier son effet sur l'accumulation de ces métaux. L'objectif de ce travail était d'évaluer l'effet de l'application à long terme (9 années) de lisier de porc (LHM) sur les fractions chimiques du Cu et du Zn dans le profil de sol d'un loam limoneux (Podzol Humo-Ferrique). Des applications de LHM à taux élevé effectuées au printemps (LHM-S) ou à l'automne (LHM-F) étaient comparées aux taux d'application recommandés pour l'engrais minéral (MF) dans une monoculture de maïs ou dans une culture de plantes fourragères pérennes. L'application totale de Cu et de Zn dans les parcelles de maïs a varié entre 1,0 à 3,3 kg Cu ha⁻¹ an⁻¹ et de 4,0 à 6,5 kg Zn ha⁻¹ an⁻¹, et sous les parcelles de fourrages, entre 0,3 à 1,0 kg Cu ha⁻¹ an⁻¹ et 1,2 à 2,0 kg Zn ha⁻¹ an⁻¹. Le sol a été échantillonné jusqu'à une profondeur de 60 cm. Une extraction séquentielle a été utilisée pour fractionner le Cu et le Zn dans le sol selon des formes désignées comme étant échangeables, liées aux carbonates, aux oxydes de Fe-Mn, liées à la matière organique ou les formes résiduelles. Les résultats ont démontré que l'application de LHM a augmenté les teneurs en Cu et en Zn totales du sol pour les deux cultures. La fraction résiduelle a été la forme la plus importante pour le Cu et le Zn représentant jusqu'à 85 et 90 % du Cu total et du Zn total, respectivement. Les fractions organiques et oxydes ont également été des fractions importantes pour le Cu et le Zn, respectivement. Dans la couche 0-5 cm, la teneur en Cu échangeable qui représente la fraction disponible aux plantes était faible sous maïs (0,70 mg kg⁻¹) et sous fourrages (0,40 mg kg⁻¹). Cependant, des concentrations élevées en Zn échangeable ont été trouvées dans la couche 0-5 cm (7,3 et 5,6 mg kg⁻¹ pour le maïs et les fourrages, respectivement). Des accumulations de Cu et de Zn ont également été trouvées à une profondeur inférieure à 20 cm dans des fractions résiduelles mais aussi dans des fractions labiles et modérément labiles et ce, pour les deux cultures. Les résultats de cette étude indiquent qu'une application à long terme de LHM à taux élevé peut conduire à des accumulations de Cu et de Zn dans la couche d'incorporation mais aussi en profondeur dans ce sol limoneux.

Abstract

Land application of **liquid hog manure (LHM)** can improve soil fertility but, since LHM may also contain high amounts of **copper (Cu)** and **zinc (Zn)**, its effect on the accumulation of these metals must be studied. The objective of this work was to evaluate the long-term (9 yr) effect of liquid hog manure (LHM) applied at high rates on the chemical partitioning of Cu and Zn in the soil profile of a silt loam (Humo Ferric Podzol). Spring (**LHM-S**) and fall (**LHM-F**) applications of LHM at high rates were compared to recommended application rates of **mineral fertilizer (MF)** in a continuous corn system or under perennial forages. Total Cu and Zn applied in corn plots ranged from 1.0 to 3.3 kg Cu ha⁻¹ yr⁻¹ and from 4.0 to 6.5 kg Zn ha⁻¹ yr⁻¹, and in forages plots from 0.3 to 1.0 kg Cu ha⁻¹ yr⁻¹ and 1.2 to 2.0 kg Zn ha⁻¹ yr⁻¹. Soil samples were collected to 60 cm depth. A sequential extraction procedure was used to fractionate Cu and Zn in soil into the designated forms of exchangeable, carbonate, Fe-Mn oxide, organically bound, and residual. The results show that the application of LHM increased the total soil Cu and Zn contents under both crops. The residual fraction was the most abundant one for both Cu and Zn with proportions up to 85 and 90% of total Cu and Zn, respectively. The organic and the oxides fractions were the second most important one for Cu and Zn, respectively. In the 0-5 cm depth, the exchangeable Cu fraction, which is believed to be the most available form to plants, was present in low concentration under both corn (0.70 mg kg⁻¹) and forages (0.40 mg kg⁻¹). On the other hand, relatively high concentrations of Zn were found in the exchangeable fraction in the 0-5 cm depth (7.3 and 5.6 mg kg⁻¹ for corn and forage, respectively). Accumulation of Cu and to a lesser extent Zn, were also found in layers below 20 cm in fractions not readily available to plants (residual) but also in labile and moderately labile fractions (exchangeable, carbonate, oxide and organic) under both crops. The results indicate that application of LHM at high rates may induce Cu and Zn accumulation below the LHM incorporation depth in this silt loam soil.

Key words: Cu, Zn, hog manure, sequential extraction

INTRODUCTION

Intensive livestock production generates large volumes of manure that are often applied to limited land areas. More than 9 million m³ of LHM are produced each year in Québec (Comité de Références Économiques en Agriculture du Québec 1999). The most common practice for hog manure disposal is land application. Animal manures are well recognized to improve chemical, biological and physical soil conditions (N'dayegamiye and Côté 1989; N'dayegamiye and Angers 1990), but they also contain components that when released into the environment may have both short and long-term impacts. LHM is a potential source of metals in agricultural soils to which it is applied (Miller et al. 1986; Mullins et al. 1982; Payne et al. 1988; L'Herroux et al. 1997). There is a growing concern about the effects of animal manure on dissolved heavy metal concentrations and on potential contamination of surface and groundwater via runoff and leaching (Japenga et al. 1992; Han et al. 2000).

Copper and Zn are added to hog diets to improve weight gains, feed conversion, and to prevent diseases (Miller et al. 1986; Mullins et al. 1982; Payne et al. 1988). It was also reported that 80-95% of dietary Cu and Zn is excreted (Unwin 1977 reported by Parkinson and Yells 1985). Repeated use of liquid hog manure can lead to an accumulation of Cu and Zn in the soil and possibly contamination of water (L'Herroux et al. 1997). Repeated applications of LHM to grassland may result in Cu-induced phytotoxicity. It may also lead to toxicity to grazing livestock and sheep are particularly at risk (Klessa et al. 1985; Parkinson and Yells 1985). Sutton et al. (1983) have observed that available Cu concentrations increased in the top soil (0-15 cm) after 3 years of application of swine manure. Soils receiving repeated applications of poultry litter for several years have exhibited high concentrations of extractable Cu and Zn (Kingery et al. 1994; van der Watt et al. 1994). Increases in moderately labile Cu and Zn fractions were observed in treatments with large amounts of liquid swine manure applied annually for several years in both field crop and grassland (Qian et al. 2003). Consequently, concern exists regarding the

effects that long-term applications of these metals may have on soil productivity and the environment.

Studies have shown that forms of metals, rather than the total concentration, are more important in determining metal leachability, bioavailability and toxicity in the environment (Beckett 1989). Determining the forms under which metals accumulate in soil is important, since their migration through soils greatly depends on their speciation (L'Herroux et al. 1997). Extraction procedures are operationally defined and useful as indicators of bioavailability of heavy metals. Attempts have been made to partition solid phase metals into chemically similar forms through the use of sequential extractions with selective chemical reagents. Different chemical fractionation procedures have been proposed as a means to identify plant available forms for heavy metals in soils (Emmerich et al. 1982; Lake et al. 1984; Li and Shuman 1996; Silveira and Sommers 1977).

Only few studies have looked at metal concentration in the whole soil profile and information on the downward mobility of metals are scarce. Japenga et al. (1992) reported that dissolved organic matter plays an important role in the solubilization of Cu in the soil after application of liquid animal manure. L'Herroux et al. (1997) reported Cu enrichment in the 20-40 cm following pig slurry application which resulted from regular ploughing of the field to a depth of 30 cm. Sludge-born Cu and Zn in a silt-loam soil were reported to have moved into the 16-30 cm soil layer, directly below the zone of incorporation of sludge, after 10 years of application (Dowdy et al. 1984 cited by Han et al. 2000).

Information is needed about the behaviour of Cu and Zn in the soil profile (0-60 cm) after LHM application in a humid climate of eastern Canada. The objective of this study was to investigate the chemical partitioning of Cu and Zn in the soil profile of a silt loam cropped to corn or forage that received repeated applications of LHM at high rates.

MATERIALS AND METHODS

Site Characteristics

This study was performed during the fall of 1998 and is part of a larger project that was initiated in 1989 at the Agriculture and Agri-Food Canada Research Centre in Lennoxville, Québec, Canada (45° 21' N, 71° 51' W), on a Coaticook silt loam (Humo- Ferric Podzol) with a 6% slope. This soil was developed on lacustrine material and has high crop productivity potential if drainage is improved (Cann and Lajoie 1943). Mean annual air temperature in the area is 6.2°C, with an average annual precipitation of 1017 mm (data collected from a meteorological station located 200 m from the plots). Prior to the experiment, the site was a meadow composed of timothy (*Phleum pratense* L.) and red clover (*Trifolium pratense* L.).

Selected chemical and physical properties of the soil profile at the beginning of the experiment are given in Table 1. Only the 0-20 cm soil surface layer was sampled in 1989. In this soil, the silt fraction (50–2µm) is mainly composed of quartz, illite, chlorite and feldspath whereas for clay (< 2µm), illite, chlorite, vermiculite and interstratified minerals are the most commonly found minerals (Simard et al. 1990). Soil pH was measured in 0.01 M CaCl₂ with a soil:solution ratio of 1:2. Organic C content was determined by wet oxidation (Tiessen and Moir 1993). Particle-size separation was done using the hydrometer method (Sheldrick and Wang 1993). Cation-exchange capacity was evaluated by the BaCl₂ method (Hendershot et al. 1993). Total soil Cu and Zn contents were obtained after digestion of soil samples with H₂SO₄ + H₂SeO₃ + H₂O₂ (Rowland and Grimshaw 1985) and the concentrations of Cu and Zn in the extracts were determined by atomic absorption spectroscopy (Perkin-Elmer, 3300, Überlingen, Germany). The Mehlich-III extractable Cu and Zn were determined as described by Tran and Simard (1993).

Field Experiment

Two cropping systems were studied: continuous grain corn (*Zea mays* L.) and a perennial forage (mixture of timothy, red and white clovers). The experimental plots were each 3 m wide by 15 m long and included three treatments replicated

twice in a completely randomized design. The treatments were: 1) mineral fertilizer (MF) applied in the spring, or LHM applied in either 2) spring (LHM-S), or 3) fall (LHM-F) each year. Mineral fertilizer was applied in the spring (May 20) at the recommended rates of 180 kg N ha^{-1} and 55 kg N ha^{-1} for corn and forages, respectively (Association des fabricants d'engrais du Québec 1987). Application rate of LHM was based on total manure N content and supplied twice the recommended rate for corn and forage (360 and 110 kg N ha^{-1} for corn and forage, respectively).

The hog manure was obtained from a commercial farm, and the chemical and physical characteristics of the manure were variable among years. On average, since 1989, the application rates was $98 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ for corn and $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ for forage. The total Cu and Zn applied for each treatment is presented in Table 2. Total Cu and Zn content of the manure was obtained after digestion of the sample with $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (Rowland and Grimshaw 1985). The LHM was surface-applied according to two different schedules: all in the spring (LHM-S) (May 20), or all in the fall (LHM-F) (October 26). The MF and LHM applied in the spring were broadcast 12 to 48 h prior to seeding. The LHM was incorporated in the top 10 cm of soil by rototilling within 1 h in the spring along with MF and within a day for fall application for corn, but LHM was left on the surface in forage plots.

Soil Sampling and Characterization

The soils in each plot were sampled to a depth of 60 cm in 1998 after nine consecutive years of MF and LHM applications. Samples were taken 4 weeks after the fall manure application. Soil sampling was done with a tractor-mounted (Giddings, Fort Collins, Colorado, USA) soil probe, (27-mm inside diameter) and three cores were taken randomly from each plot and mixed thoroughly to form a composite sample. Soil samples were taken from the 0-5, 5-20, 20-40 and 40-60 cm depths. Samples were air-dried and subsequently sieved to 2 mm prior to chemical analysis.

Fractionation of Cu and Zn

The procedure of Tessier et al. (1979) was used in this study to separate heavy metals. This procedure was used in soils that received long-term poultry litter (Han et al. 2000) and in contaminated soils (Ma and Rao 1997). One gram of air-dried soil was weighed into a 50 mL polypropylene centrifuge tube and extracted into five operationally defined fractions: exchangeable, carbonate bound, Fe-Mn oxides bound, organic bound, and residual fractions (Table 3). All extractions were conducted in triplicate. Concentrations of Cu and Zn from each step were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) (Perkin-Elmer, 3300, Überlingen, Germany) equipped with a graphite furnace atomic absorption (GFAA, model As-60). The graphite furnace was used to determine metal concentrations when they were too low to be accurately detected by AAS. Standards (Fisher Scientific) for Cu and Zn were prepared for each extraction step in the same matrix as the extracting reagents to minimize matrix effects. Blanks were used for background correction and other sources of errors.

After each successive extraction, separation was done by centrifugation (Sorval RC 5C, Mandel Scientific Co. Ltd.) at 10 000 rpm (12 000 g) for 30 min. The supernatant was removed with a pipette and analyzed for Cu and Zn. The residue was washed with 8 mL of deionized water followed by vigorous hand shaking, and then followed by 30 min of centrifugation before the next extraction.

Glassware used for the experiments was previously soaked in 15% HNO₃ (v/v) and rinsed with deionized water. Double deionized water, from a Barnsted NANOpure II water system was used for preparing stock solution and in each step of the extractions.

Statistical Analysis

The normality of distribution was first checked for each variable. Differences in metal fractions were examined using analysis of variance (ANOVA). The treatments were tested for significant differences using orthogonal contrasts. A

probability level of ≤ 0.10 was considered significant because of limited degrees of freedom. All statistical analyses were performed using the Statistical Analysis System (SAS Institute Inc. 1999). All analyses were performed for each crop separately since the application rates of LHM and fertilizer were different as well as agronomic practices. The analyses were also performed for each depth separately.

RESULTS AND DISCUSSION

Total Cu

The average total Cu content at the beginning of the experiment (1989) was 12.9 mg kg^{-1} . This is in the low range of values reported by Giroux et al. (1992) ($19.1 \pm 9.5 \text{ mg Cu kg}^{-1}$) from a survey of 76 Ap horizon of Québec soils from different series. The Cu concentration in the 0-5 cm depth for the MF treatment nine yr after initiation of the study stayed the same for corn and forage (12.4 mg kg^{-1}). For LHM treated soils (S and F), total Cu concentrations in the 0-5 cm layer were on average $30.9 \pm 2.6 \text{ mg kg}^{-1}$ under corn and $25.5 \pm 1.7 \text{ mg kg}^{-1}$ under forage (Fig. 1 and 2). Those results show that total soil Cu increased following addition of LHM for nine yr (Table 1). Those values are slightly higher than those from other soils in Québec and Canada after LHM application. Tran et al. (1996) reported values of total Cu of 14.5 and $22.0 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ in soils (0-10 cm) for medium (60 t ha^{-1}) and high (120 t ha^{-1}) rates of LHM application after 16 yr of annual inputs. Qian et al. (2003) reported concentrations of total Cu of 18.0 to 20.3 mg kg^{-1} for annual cropped soils and of 13.6 to 15.4 mg kg^{-1} for grassland soils of Saskatchewan that received 5 and 3 yr of annual applications of swine manure, respectively.

It is noteworthy that even if total Cu added by manure were three times higher under corn than under forage (Table 2), differences in the total Cu concentration in the soil at any soil depth were not proportional. In the 0-5 cm layer, total Cu concentrations in the LHM treatments for corn and forage were 30.9 and 25.5 mg kg^{-1} respectively (Fig. 1 and 2). It is possible that the Cu content of corn leaf or roots may be higher than Cu found in forage. However, we do not have the data to support this assumption but Cu absorption by crops could not account alone for the

differences between the amount of Cu applied and the Cu concentrations found in the soil. Another explanation may be that untilled soils such as forages may have a better network of biopores than cultivated soils (Ehlers 1975) which may have favoured movement of Cu by preferential flow pathways (roots and worm holes). McBride et al. (1999) also reported that substantial fractions of heavy metals applied to soils in sewage sludges could not be accounted for in the topsoil or shallow subsoil from calculations of heavy metal balances.

In Québec, the environmental criteria for total soil Cu concentration permissible is 63 mg kg^{-1} (CCME 2002). Total soil Cu concentrations in our study are below this threshold. However, based on a survey of 76 soils from Québec, Giroux et al. (1992) suggested that this criteria should probably be revised to 40 mg Cu kg^{-1} . The Swiss guidelines prescribe an upper limit of 40 mg kg^{-1} of Cu in soils (Swiss Federal Council 1998).

Cu Fractionation

The sequential extraction used in this study helps to assess the potential mobility and bioavailability of Cu (and Zn) in the soil. Total Cu (and Zn) were divided into five fractions: exchangeable > carbonate > Fe-Mn oxides > organic > residual. The exchangeable fraction may be considered a labile fraction easily assimilated by plants. The carbonate-bound could be considered moderately labile compared to the Fe-Mn oxides and to the organic fractions because it is susceptible to changes of pH (Tessier et al. 1979). Also, the Fe-Mn oxides may become thermodynamically unstable under anoxic conditions whereas the organic matter can be decomposed, and lead to the solubilization of trace metals in the organic fraction under oxidizing conditions. The residual fraction is a fraction neither very removable nor easily assimilated by plants. The percentages of total Cu (sum of all five fractions) in the exchangeable, the carbonate, the Fe-Mn oxides, the organic and the residual fractions for all soil depths for both crops were 0.5-2.3%, 0.4-5.2%, 5.1-23.5%, 0.8-27.4% and 57.2-85.3%, respectively. Those values are similar to the ones reported

in the study of L'Herroux et al. (1997) where they investigated the behaviour of metals following intensive pig slurry applications in a brown silt loam.

In corn plots in the 0-5 cm soil depth, the application of LHM at rates well above the N crop needs significantly ($P \leq 0.10$) increased the concentration of Cu in all fractions compared to the MF treatment adjusted to N crop needs (Table 4; Fig. 1). Payne et al. (1988) also observed increases in Cu concentrations in all soil fractions caused by eight annual application of Cu-enriched swine manure. In the 0-5 cm depth, the average Cu concentrations in the residual fractions under corn were 17.7 and 12.5 mg kg⁻¹ for the LHM and the MF treatments, respectively, which corresponds to percentage of 57% and 75% of the total Cu. Qian et al. (2003) also found a majority of Cu in the residual fraction (46.0-56.8%) for annually cropped soils including one that received 5 yr of annual applications of swine manure. In mineral soils, the residual fraction is usually the dominant one.

Under corn, a high proportion (22%) of Cu was found to be bound to the organic fraction for the LHM treatments. It was the second most important fraction in the 0-5 cm depth after the residual fraction. The organic fraction associated with the MF treatment (2.3 mg kg⁻¹) was only 14% for the same depth and its concentration was significantly lower than that of the F (6.9 mg kg⁻¹) and S (6.6 mg kg⁻¹) treatments (Table 4). It was reported in many studies that Cu introduced by manure additions forms strong organic complexes with organic components in the soil (Hesterberg et al. 1993; Payne et al. 1988).

Under corn, low concentrations of Cu (0.20 mg kg⁻¹ for the MF and 0.70 mg kg⁻¹ for the LHM treatments) were found in the exchangeable fraction in the 0-5 cm depth. The exchangeable fraction is believed to be the most available for plants. As reported by Kabata-Pendias and Pendias (1992), the threshold contents of Cu in soils reported by different sources may not be very accurate because they were often established using different procedures. Swiss guideline value for tolerable soluble Cu concentration in agricultural soils is 0.70 mg kg⁻¹ extracted by 0.1 M

NaNO₃ (Swiss Federal Council 1998). However, Giroux et al. (1992) reported that the upper limit of available Cu concentration (extracted by Mehlich-III) is 8.0 mg kg⁻¹. In our study, we used 1M MgCl₂ to extract the exchangeable fraction which may extract more soluble and exchangeable forms of Cu than NaNO₃ but less than Mehlich-III. Comparison of our results with these threshold values is difficult since different extractants have been used. This points out the need to develop or propose a more universal soil extractant if comparisons are to be made.

Under corn in the 0-5 cm depth, the concentrations of Cu associated with carbonate and Fe-Mn oxides fractions were significantly higher in the LHM plots than in the MF plots; they varied between 1.6 and 4.1 mg Cu kg⁻¹ for the LHM treatments and between 0.3 and 1.4 mg Cu kg⁻¹ for the MF treatment. There are indications that for the Fe-Mn oxides fraction, the Cu concentration was higher in the LHM-F than in the LHM-S (Table 4). This result might be explained by the fact that soil sampling was done in fall 4 weeks after LHM application. It is possible that this fraction was more easily extracted in the freshly applied LHM-F treatment than in the LHM-S. The same observations were made for the exchangeable and the carbonate fractions in the 5-20 cm depth and for the exchangeable and the organic fractions in the 20-40 cm soil depth (Table 4).

Copper accumulation due to heavy rates of LHM application was also observed in layers below 5 cm under corn. The organic fraction was affected by the treatments in the 5-20 and the 20-40 cm depths (Table 4) where significantly higher Cu concentrations were found in the LHM treatments than in the MF treatment. In the 5-20 and 20-40 cm depths, organic Cu concentrations in the LHM treatments were 4.1 and 1.3 mg kg⁻¹ respectively whereas they were 1.6 and 0.8 mg kg⁻¹ for the MF treatment respectively (Fig.1). Animal manure introduces large amounts of organic matter into the soil system and it might act as a carrier for metals like Cu (Japenga et al. 1992). The exchangeable and the carbonate fractions also showed higher Cu concentrations in the 5-20 and the 20-40 cm soil depths for the LHM treatments compared to the MF treatment (Table 4). The exchangeable Cu concentrations in

the 5-20 and 20-40 cm layers were 0.3 and 0.2 mg kg⁻¹ in the LHM treatments respectively and 0.2 and 0.1 mg kg⁻¹ in the MF treatment. For the same layers as above, Cu concentrations in the carbonate fraction were 0.7 and 0.2 mg kg⁻¹ in the LHM treatments and 0.3 and 0.1 mg kg⁻¹ in the MF treatment respectively. The exchangeable and the carbonate fractions are considered labile and moderately labile forms. Those soluble forms may have facilitated Cu accumulation below the LHM incorporation depth. Also, under corn, there were no significant differences between the treatments for the residual fractions for any depth below 5 cm except in the 40-60 cm depth where the Cu concentration for the LHM treatments (15.2 mg Cu kg⁻¹) was significantly higher than the MF treatment (11.0 mg Cu kg⁻¹) (Table 4; Fig. 1). Since the organic and the residual fractions were influenced by LHM application in the 20-40 and in the 40-60 cm soil depths, respectively, those fractions might represent a reservoir of soluble Cu if soil conditions changes. Han et al. (2000) reported that Cu in long-term amended soil is potentially bioavailable and mobile.

Under forage in the 0-5 cm depth, higher Cu concentration was found to be associated with the organic fraction under LHM treatments (6.4 mg Cu kg⁻¹) compared to the MF treatment (2.2 mg Cu kg⁻¹) (Table 5). As previously mentioned, Cu introduced by manure additions forms strong organic complexes with organic components in the soil (Hesterberg et al. 1993; Payne et al. 1988). Higher Cu concentration was also found in the residual fractions of LHM treatments compared to the MF treatment (Table 5).

Under forage in the 5-20 cm depth, the Cu concentrations in the carbonate and in the residual fractions were significantly higher in the LHM treatments (0.30 and 13.4 mg kg⁻¹, respectively) than in the MF treatment (0.10 and 9.4 mg kg⁻¹, respectively) (Table 5; Fig. 2). No treatment effects were observed in the 20-40 cm depth (Table 5). The most striking feature at depth was that significant differences between the treatments were observed in the exchangeable and in the organic fractions in the 40-60 cm depth (Table 5). In those two fractions, higher Cu

concentrations were found in the LHM treatments than in the MF treatment (Table 5; Fig. 2). This might suggest enrichment and mobility of Cu induced by repeated application of heavy rates of LHM. L'Herroux et al. (1997) also observed Cu enrichment in layers below the top-soil in a brown silt loam that received pig slurry for 5 yr. Li and Shuman (1996) reported that particulate organics could complex metals in the topsoil and carry them downward in the profile where they would be in an exchangeable organic form. Copper is also believed to be strongly link to organic matter which might favoured its mobility in the soil profile (Japenga et al. 1992). It was also reported that forage or untilled soils may have a better network of biopores than cultivated soil (Ehlers 1975) which favoured the transport of dissolved organic carbon (Royer et al. unpublished).

Total Zn

Total Zn at the beginning of the experiment was 51.8 mg kg^{-1} which is in the range of values reported by Giroux et al. (1992) ($62.8 \pm 27.0 \text{ mg Zn kg}^{-1}$) from a survey of 76 Ap horizon of Québec soils from different series. The Zn concentration in the 0-5 cm depth for the MF treatment nine yr after initiating the experiment slightly increased to 75.2 mg kg^{-1} for both corn and forage. The average total Zn concentrations in the 0-5 cm layer for both LHM treatments were on average $97.9 \pm 2.3 \text{ mg kg}^{-1}$ for corn and $99.0 \pm 5.8 \text{ mg kg}^{-1}$ under forage (Fig. 3 and 4). Those results showed that soil total Zn increased following the long term addition of LHM compared to the values at the beginning of the experiment (Table 1). Tran et al. (1996) also observed an increase in total Zn concentrations in soils that received 16 yr of LHM application. However, the total Zn concentrations in our study were higher than those reported by Tran et al. (1996). They reported values of total Zn of 54.2 and $65.9 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ in soils (0-10 cm) for medium (60 t ha^{-1}) and high (120 t ha^{-1}) rates of LHM. Qian et al. (2003) also reported total Zn concentrations lower than our study, $68-76 \text{ mg kg}^{-1}$ for annual cropped soils and of $67-75 \text{ mg kg}^{-1}$ for grassland soils of Saskatchewan that received 5 and 3 yr of annual applications of swine manure, respectively.

In Québec, the environmental criteria for total Zn concentration permissible is 200 mg kg⁻¹ (CCME 2002). The total Zn concentrations in this study are below this threshold value. However, according to Giroux et al. (1992), the criteria should probably be revised to 110 mg Zn kg⁻¹. The Swiss guidelines prescribe an upper limit of 150 mg kg⁻¹ of Zn in soils (Swiss Federal Council 1998).

Zn Fractionation

For all soil depths and under both crops, the percentages of total Zn (sum of all five fractions) in the exchangeable, the carbonate, the Fe-Mn oxide, the organic and the residual fractions were 0.5-7.9%, 0.5-2.6%, 5.9-16.0%, 1.7-4.7% and 71.3-90.6% respectively. The residual form was the dominant fraction of this soil followed by the Mn-Fe oxides. Those results are in agreement with those of Qian et al. (2003) who found that percentage of total Zn in the Mn-Fe oxides, the organic and the residual fractions were 2.9-6.1%, 2.4-2.9% and 83-88% for Canadian prairies soils. Ma and Rao (1997) reported that soils from various U.S. locations had percentage of total Zn in the residual fraction between 55.8 to 97.6% and that the Fe-Mn oxide fraction was the second most important fractions for most of the soils studied.

In corn plots in the 0-5 cm depth, the application of LHM significantly ($P \leq 0.10$) increased the concentration of Zn compared to the MF treatment only in the exchangeable fraction (Table 6; Fig. 3). The exchangeable Zn concentration in the LHM treatments was 7.3 mg kg⁻¹ compared to 2.3 mg kg⁻¹ in the MF. The exchangeable fraction is believed to be the one most available for plants and according to Swiss guideline, the value for tolerable Zn concentration in agricultural soil is 0.50 mg kg⁻¹ extracted by 0.1 M NaNO₃ (Swiss Federal Council 1998). However, Giroux et al. (1992) reported that the upper limit of available Zn concentration (extracted by Mehlich-III) is 4.0 mg kg⁻¹. In our study, the exchangeable Zn concentrations in the soils of LHM treatments is greater than both these thresholds.

Under corn, Zn accumulation due to LHM was also found in the 5-20 cm depth. At that depth, the repeated applications of heavy rates of LHM significantly ($P \leq 0.10$) increased the concentration of Zn compared to the MF treatment in the exchangeable, organic and residual fractions (Table 6; Fig. 3). The latter two fractions are considered moderately labile to stable and stable forms not available to plants. The increases of Zn concentration in those fractions might represent a reservoir for Zn that may become available if soil conditions change such as pH. Han et al. (2000) reported that higher Zn accumulation was found in soils amended with poultry manure than non-amended soils, and suggested that Zn in long-term amended soil is potentially soluble and mobile. It was reported that repeated tillage such as rototilling to incorporate LHM might spread the metals laterally (Williams et al. 1987). In our study, the rototilling operation is done to a depth of 10 cm which might also affect the vertical distribution of metals such as Zn and favours its accumulation at that depth. Under corn, no difference between the treatments was observed below 20 cm depth and no significant difference was observed between the LHM-F and the LHM-S in any fractions and at any soil depths (Table 6).

In the 0-5 cm depth of the forage plots, the Zn concentrations of the LHM treatments for the exchangeable and the residual fractions were significantly ($P \leq 0.10$) higher than those of the MF treatment (Table 7; Fig. 4). They were 5.7 and 1.2 mg kg⁻¹ in the LHM and MF treatments respectively for the exchangeable fraction and 72.2 and 60.5 mg kg⁻¹ for the residual fraction. In the 5-20 cm depth, the repeated applications of heavy rates of LHM resulted in significantly higher Zn concentrations than in the MF treatment for the exchangeable and the carbonate fractions (Table 7). Those two fractions represent the most labile and moderately labile fractions and therefore the most soluble ones of this fractionation scheme.

Under forage, Zn accumulation due to LHM application was also found in the 20-40 cm depth. Higher Zn concentrations were found in the exchangeable and the residual fractions in the LHM plots than in the MF plots (0.9 and 0.6 mg kg⁻¹ for LHM and MF respectively for the exchangeable fraction and 75.6 and 57.9 mg kg⁻¹

respectively for the residual fraction; Table 7; Fig. 4). LHM usually contains high amounts of organic acids (Chantigny et al. 2002). Worthington and Evans (1990) cited by Li and Shuman (1996) found that organic acids in the topsoil can solubilize metals in the Mn and Fe oxides fractions, and favour metal migration down in the profile with subsequent readsorption on the exchange complex. The results also suggest that forage tends to favour soluble forms more than corn and therefore, downward Zn movement may occur even if the application rates of LHM were much higher under corn than under forage. Another explanation is preferential flow through root and worm holes may also have occurred favouring Zn accumulation in depths. No significant differences between the treatments were observed below 40 cm depth under forage.

CONCLUSION

Overall, long term application of LHM at high rates resulted in accumulation of Cu and Zn mostly in the 0-5 cm depth. Copper was present mostly in the residual and in the organic fractions whereas Zn was found mostly in the residual and the Fe-Mn oxides fractions. Accumulation in labile, moderately labile and stable fractions were also observed at deeper soil depth for Cu (40-60 cm) and also for Zn (20-40 cm) especially in the forage system. Forages may favour more soluble forms than corn and biopores are also more important than under corn. The accumulation of Cu and Zn in various forms at depth deserves further attention since those forms might be a source of soluble Cu and Zn if soil conditions change with time. Also, timing of LHM application (LHM-F vs LHM-S) had very small impacts on the soil Cu and Zn concentrations.

REFERENCES

- Association des fabricants d'engrais du Québec. 1987.** Guide de fertilisation. Montréal, Qc. 128 pp.
- Beckett, P. H. T. 1989.** The use of extractants in sludges on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. *in* Advances in Soil Sci. Stewart, B. A. (ed), 9:143-176.

Cann, D. B. and Lajoie, P. 1943. Étude des sols des comtés de Stanstead, Richmond, Sherbrooke et Compton. Service des Fermes expérimentales, Ministère Fédéral de l'Agriculture. Publication 742, Bulletin technique 45.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2002. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Summary tables. Updated in: Canadian environmental quality guidelines, 1999. Winnipeg, MN. 6 pp.

Chantigny, M. H., Angers, D. A. and Rochette, P. 2002. Fate of carbon and nitrogen from animal manure and crop residues in wet and cold soils. *Soil Biol. Biochem.* **34**:509-517.

Comité de Références Économiques en Agriculture du Québec. 1999. Fumier de ferme - Production. Agdex 538/400.27. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Québec.

Ehlers, W. 1975. Observations on earthworm channels and infiltration on tilled and untilled loess soil. *Soil Sci.* **119**:242-249.

Emmerich, W. E., Lund, L. J., Page, A. L. and Chang, A. C. 1982. Movement of heavy metals in sewage sludge treated soils. *J. Environ. Qual.* **11**:174-178.

Giroux, M., Rompré, M., Carrier, D., Audesse, P. and Lemieux, M. 1992. Caractérisation de la teneur en métaux lourds totaux et disponibles des sols du Québec. *Agrosol.* **5**:46-55.

Han, F. X., Kingery, W. L., Selim, M. and Gerard, P. D. 2000. Accumulation of heavy metals in long-term poultry waste-amended soil. *Soil Sci.* **165**:260-268.

Hendershot, W. H., Lalonde, H. and Duquette, M. 1993. Ion exchange and exchangeable cations. Pages 167-176 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Hesterberg, D., Bril, J. and del Castilho, P. 1993. Thermodynamic modeling of zinc, cadmium, and copper solubilities in a manured, acidic loamy-sand topsoil. *J. Environ. Qual.* **22**:681-688.

Japenga, J., Dalenberg, J. W., Wiersma, D., Scheltens, S. D., Hesterberg, D. and Salomons, W. 1992. Effect of liquid animal manure application on the solubilization of heavy metals from soil. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **46**:25-39.

- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 1992.** Trace elements in soils and plants, 2nd ed., CEC Press, Boca Raton, Fl. 365 pp.
- Kingery, W. L., Wood, C. W., Delaney, D. P., Williams, J. C. and Mullins, G. L. 1994.** Impact of long-term land application of broiler litter on environmentally related soil properties. *J. Environ. Qual.* **23**:139-147.
- Klessa, D. A., Golightly, R. D., Dixon, J. and Voss, R. C. 1985.** The effects upon soil and herbage Cu and Zn of applying pig slurry to grassland. *Res. Dev. Agr.* **2**:135-141.
- Lake, D. L., Kirk, P. W. W. and Lester, J. N. 1984.** Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils: A review. *J. Environ. Qual.* **13**:175-183.
- L'Herroux, L., Le Roux, S., Appriou, P. and Martinez, J. 1997.** Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environ. Pollut.* **97**:119-130.
- Li Z. and Shuman, L. M. 1996.** Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Sci.* **161**:656-666.
- Ma, L. Q. and Rao, G. N. 1997.** Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* **26**:259-264.
- McBride, M. B., Richards, B. K., Steenhuis, T. and Spiers, G. 1999.** Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Sci.* **164**:613-623.
- Miller, W. P., Martens, D. C., Zelzny, L. W. and Kornegay, E. T. 1986.** Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure. *J. Environ. Qual.* **15**:69-72.
- Mullins, G. L., Martens, D. C., Miller, W. P., Kornegay, E. T. and Hallock, D. L. 1982.** Copper availability, form, and mobility in soils from three annual copper-enriched hog manure applications. *J. Environ. Qual.* **11**:316-320.
- N'dayegamiye, A. and Angers, D. A. 1990.** Effets de l'apport prolongé de fumier de bovins sur quelques propriétés physiques et biologiques d'un loam limoneux Neubois sous culture de maïs. *Can. J. Soil Sci.* **70**:259-262.

- N'dayegamiye, A. and Côté, D. 1989.** Effect of long-term pig slurry and solid cattle manure application on soil chemical and biological properties. *Can. J. Soil Sci.* **69**:39-47.
- Parkinson, R. J. and Yells, R. 1985.** Copper content of soil and herbage following pig slurry application to grassland. *J. Agric. Sci. Camb.* **105**:183-185.
- Payne, G. G., Martens, D. C., Kornegay, E. T. and Lindemann, M. D. 1988.** Availability and form of copper in three soils following eight annual application of copper-enriched swine manure. *J. Environ. Qual.* **17**:740-746.
- Qian, P., Schoenau, J. J., Wu, T. and Mooleki, S. P. 2003.** Copper and zinc amounts and distribution in soil as influenced by application of animal manure in east-central Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* **83** :197-202.
- Rowland, A. P. and Grimshaw, H. M. 1985.** A wet oxidation procedure suitable for total nitrogen and phosphorus in soil. *Comun. Soil Sci. Plant Anal.* **16**: 551-560.
- SAS Institute, Inc. 1999.** SAS/STAT® user's guide. Vol. 2. Version 8. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Sheldrick, B. H. and Wang, C. 1993.** Particle size analysis. Pages 499-517 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Silviera D. J. and Sommers, L. E. 1977.** Extractability of Copper, Zinc, Cadmium, and Lead in Soils Incubated with Sewage Sludge. *J. Environ. Qual.* **6**:47-52.
- Simard, R. R., Zizka, J. and De Kimpe C. R. 1990.** Le prélèvement du K par la luzerne (*Medicago sativa* L.) et sa dynamique dans 30 sols du Québec. *Can. J. Soil. Sci.* **70**: 379-393.
- Sutton, A. L., Nelson, D. W., Mayrose, V. B. and Kelly, D. T. 1983.** Effect of copper levels in swine manure on corn and soil. *J. Environ. Qual.* **12**:198-203.
- Swiss Federal Council. 1998.** Swiss ordinance concerning soil pollution. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape. Updated in 2000. Berne, Switzerland. 110 pp.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**:844-851.

-
- Tiessen, H. and Moir, J. O. 1993.** Total and organic carbon. Pages 187-199 *in* M.R. Carter, ed. Soil sampling and methods of analysis. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Tran, T. S. and Simard, R. R. 1993.** Mehlich III-extractable elements. Pages 43-49 *in* M.R. Carter, ed. Soil sampling and methods of analysis. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Tran, T. S., Côté, D. and N'dayegamiye, A. 1996.** Effets des apports prolongés de fumier et de lisier sur l'évolution des teneurs du sol en éléments nutritifs majeurs et mineurs. *Agrosol.* **9**:21-30.
- van der Watt, H. v. H., Sumner, M. E. and Cabrera, M. L. 1994.** Bioavailability of copper, manganese, and zinc in poultry litter. *J. Environ. Qual.* **23**:43-49.
- Williams, D. E., Vlamis, J., Pukite, A. H. and Corey, J. E. 1987.** Metal movement in sludge-amended soils: A nine-year study. *Soil Sci.* **143**:124-131.

Table 1. Chemical and physical characteristics of the Coaticook silt loam prior to the beginning of the experiment (1989)

	Depth (cm)		
	0-20	20-40	40-60
Bulk density (g cm^{-3})	1.43 ± 0.10^z	1.59 ± 0.05	1.76 ± 0.04
$\text{pH}_{(\text{CaCl}_2)}$	4.83 ± 0.01	4.95 ± 0.03	5.21 ± 0.12
Org. C (g kg^{-1})	73.1 ± 2.3	35.3 ± 4.3	17.6 ± 5.1
Sand (g kg^{-1})	183 ± 40	167 ± 42	98 ± 54
Silt (g kg^{-1})	629 ± 62	651 ± 90	715 ± 75
Clay (g kg^{-1})	188 ± 22	182 ± 48	187 ± 35
CEC (cmol (+) kg^{-1})	6.9 ± 0.5	5.0 ± 0.3	7.4 ± 0.4
Total Cu (mg kg^{-1})	12.9 ± 3.6	11.5 ± 2.8	16.2 ± 1.8
Total Zn (mg kg^{-1})	51.8 ± 2.5	58.0 ± 8.5	62.0 ± 17.2
M3-Cu (mg kg^{-1})	1.07 ± 0.05	1.01 ± 0.02	1.48 ± 0.03
M3-Zn (mg kg^{-1})	3.88 ± 0.37	1.56 ± 0.69	1.26 ± 0.14

^zMean \pm standard errors reported.

Org. C: organic carbon content; CEC: cation-exchange capacity; M3Cu and M3Zn: Mehlich-III extractable Cu and Zn respectively.

Table 2. Total Cu and Zn added (fresh material) from LHM under corn and forage from 1990 to 1998 for each treatment on the Coaticook silt loam[†]

Under Corn	Treatment [‡]	1990-1994		1995		1996		1997		1998	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
	LHM-S	N.A.	N.A.	1.04	4.32	1.94	4.59	3.21	6.33	2.93	6.41
	LHM-F	N.A.	N.A.	0.97	4.03	1.88	4.46	3.28	6.45	2.53	5.55
Under Forage											
	LHM-S	N.A.	N.A.	0.32	1.32	0.59	1.40	0.98	1.93	0.89	1.96
	LHM-F	N.A.	N.A.	0.30	1.23	0.58	1.36	1.00	1.97	0.77	1.70

[†]Data available from 1995 to 1998 only.

[‡]LHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall.

N.A. = non available.

Table 3. Sequential extraction method for metals (Tessier et al. 1979)

Step	Fraction	Solution	Conditions
1	Exchangeable	1M MgCl ₂ (pH 7.0)	shake 1h
2	Bound to carbonates	1 M CH ₃ COONa (pH 5.0)	shake 5h
3	Bound to Fe-Mn oxides	0.04 M NH ₂ HCl in 25 % (v/v) CH ₃ COOH	water bath at 96 ± 3 °C for 6 h with occasional agitation
4	Bound to organic matter	0.02 M HNO ₃ + 30 % H ₂ O ₂ (pH 2.0) + 30 % H ₂ O ₂ (pH 2.0) 3.2 M CH ₃ COONH ₄ in 20 % HNO ₃	water bath at 85 ± 2 °C for 1 h water bath at 85 ± 2 °C for 3 h shake 30 min.
5	Residual	HNO ₃ + HClO ₄ + HF + HCl	teflon beakers on a hot plate

Table 4. Analysis of variance for the effects of treatment on the different chemical fractions on the Cu content of various soil depths for corn

	df ^a	ANOVA ($P > F$)					Residual
		Exchangeable	Carbonate	Fe-Mn Oxide	Organic		
Treatment ^b	2	0.0392	0.0096	0.0004	0.0272	0.0072	
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	0.0066	NS	0.0281	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0211	0.0050	0.0002	0.0138	0.0041	
Treatment	2	0.0149	0.0106	5-20 cm 0.1258	0.0424	0.8278	
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	0.0077	0.0055	NS	NS	NS	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	0.0231	NS	
Treatment	2	0.0076	0.0230	20-40 cm 0.1273	0.0164	0.2884	
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	0.0061	NS	NS	0.0393	NS	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0101	0.0185	NS	0.0103	NS	
Treatment	2	0.2319	0.2490	40-60 cm 0.3648	0.4414	0.0609	
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	NS	0.0312	

^adf, degrees of freedom.

^bLHM-S: LHM applied in the spring, LHM-F: LHM applied in the fall; MF: mineral fertilizer.

Table 5. Analysis of variance for the effects of treatment on the different chemical fractions on the Cu content of various soil depths for forage

	df	Exchangeable	Carbonate	Fe-Mn Oxide	Organic	Residual
Treatment ¹	2	0.2000	0.1608	0.1183	0.0225	0.0261
ANOVA ($P > F$)						
Contrast ($P > F$)				0-5 cm		
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	0.0446
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	0.0115	0.0182
Treatment	2	0.4787	0.0076	5-20 cm	0.1508	0.0066
				0.1912		
Contrast ($P > F$)				20-40 cm		
LHM-S vs LHM-F	1	NS	0.0101	NS	NS	0.0059
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	0.0061	NS	NS	0.0074
Treatment	2	0.7347	0.8000	40-60 cm	0.3398	0.1155
				0.2058		
Contrast ($P > F$)						
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	NS	NS
Treatment	2	0.0774	0.2474	40-60 cm	0.0152	0.2530
				0.3587		
Contrast ($P > F$)						
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0406	NS	NS	0.0077	NS

¹df, degrees of freedom.

²LHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall; MF: mineral fertilizer.

Table 6. Analysis of variance for the effects of treatment on the different chemical fractions on the Zn content of various soil depths for corn

	df	Exchangeable	Carbonate	Fe-Mn Oxide	Organic	Residual
Treatment ^y	2	0.0096	0.1236		0.1313	0.1315
ANOVA ($P > F$)						
0-5 cm						
Contrast ($P > F$)						
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0050	NS	NS	NS	NS
Treatment	2	0.0828	0.1522	<u>5-20 cm</u>	0.0274	0.0261
0.1727						
Contrast ($P > F$)						
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0448	NS	NS	0.0151	0.0139
Treatment	2	0.6042	0.5704	<u>20-40 cm</u>	0.2433	0.1867
0.2944						
Contrast ($P > F$)						
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	NS	NS
Treatment	2	0.2640	0.9342	<u>40-60 cm</u>	0.3051	0.1111
0.2814						
Contrast ($P > F$)						
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	NS	NS

^ydf, degrees of freedom.

^zLHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall; MF: mineral fertilizer.

Table 7. Analysis of variance for the effects of treatment on the different chemical fractions on the Zn content of various soil depths for forage

Treatment ^y	df ^z	Exchangeable	Carbonate	ANOVA ($P > F$)			Residual
				Fe-Mn Oxide	Organic		
				0-5 cm			
				0.2014	0.1134	0.0020	
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	0.0201	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0382	NS	NS	NS	0.0011	
Treatment	2	0.0208	0.0161	5-20 cm	0.1941	0.2618	
				0.2827			
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0146	0.0127	NS	NS	NS	
Treatment	2	0.0383	0.8251	20-40 cm	0.3242	0.0013	
				0.2752			
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	0.0041	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	0.0207	NS	NS	NS	0.0008	
Treatment	2	0.5270	0.5298	40-60 cm	0.2750	0.7603	
				0.5758			
Contrast ($P > F$)							
LHM-S vs LHM-F	1	NS	NS	NS	NS	NS	
LHM-S, LHM-F vs MF	1	NS	NS	NS	NS	NS	

^zdf, degrees of freedom.

^yLHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall; MF: mineral fertilizer.

Figure Captions

Fig. 1. Concentrations of Cu under corn of the five fractions in soil profiles (0-5, 5-20, 20-40 and 40-60 cm depth) of a Coaticook silt loam. (MF: mineral fertilizer; LHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall).

Fig. 2. Concentrations of Cu under forage of the five fractions in soil profiles (0-5, 5-20, 20-40 and 40-60 cm depth) of a Coaticook silt loam. (MF: mineral fertilizer; LHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall).

Fig. 3. Concentrations of Zn under corn of the five fractions in soil profiles (0-5, 5-20, 20-40 and 40-60 cm depth) of a Coaticook silt loam. (MF: mineral fertilizer; LHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall).

Fig. 4. Concentrations of Zn under forage of the five fractions in soil profiles (0-5, 5-20, 20-40 and 40-60 cm depth) of a Coaticook silt loam. (MF: mineral fertilizer; LHM-S: LHM applied in the spring; LHM-F: LHM applied in the fall).

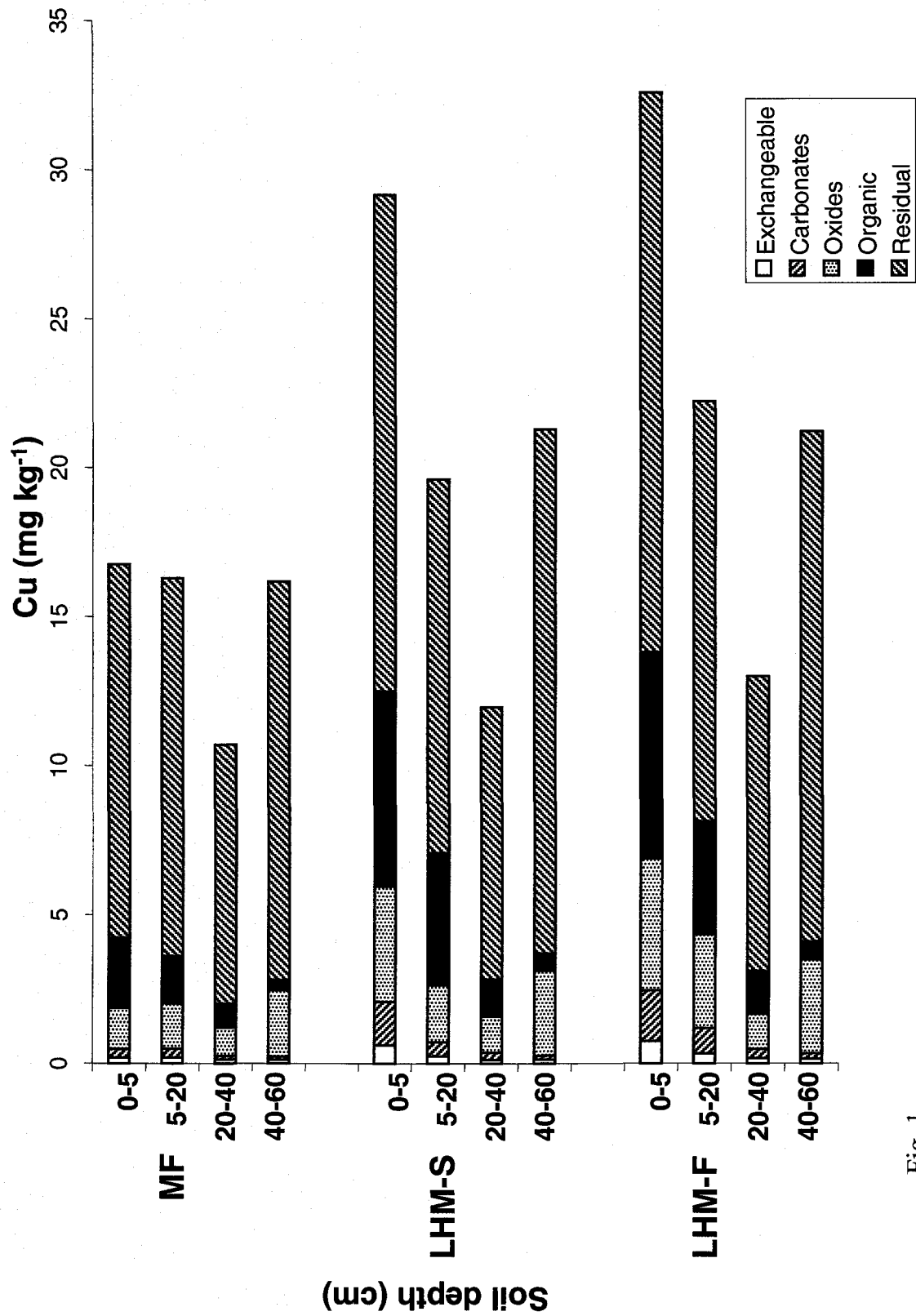


Fig. 1

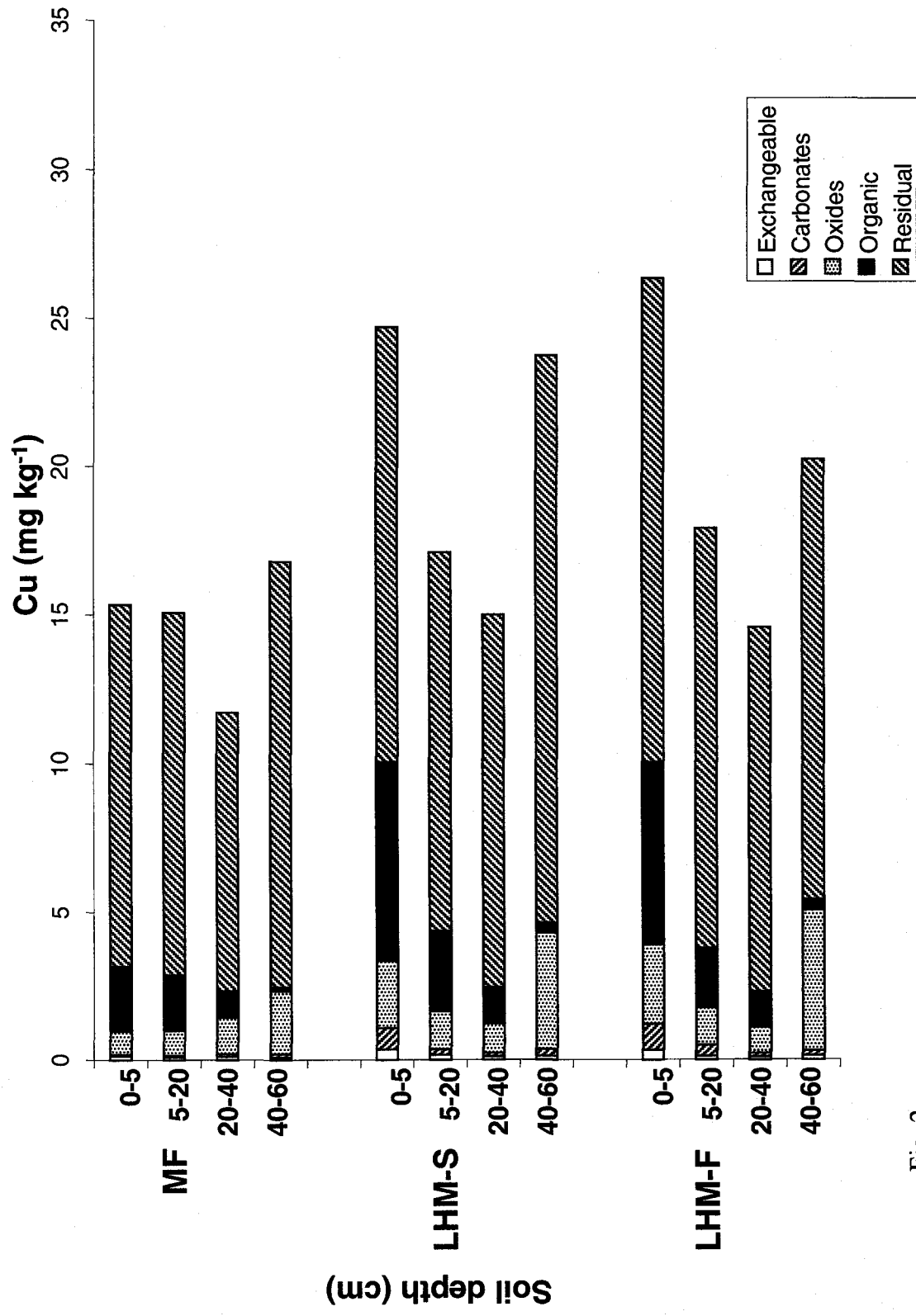


Fig. 2

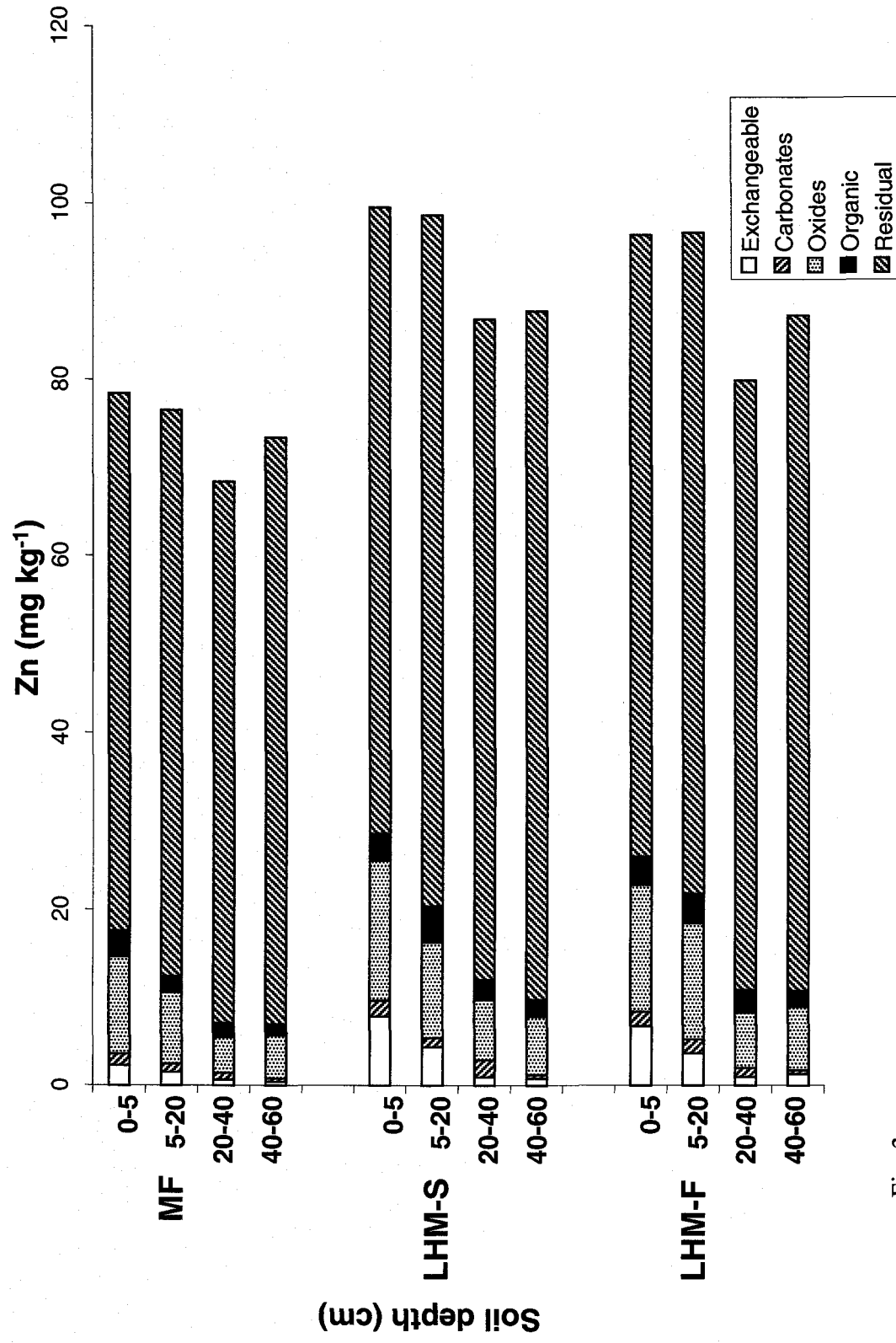


Fig. 3

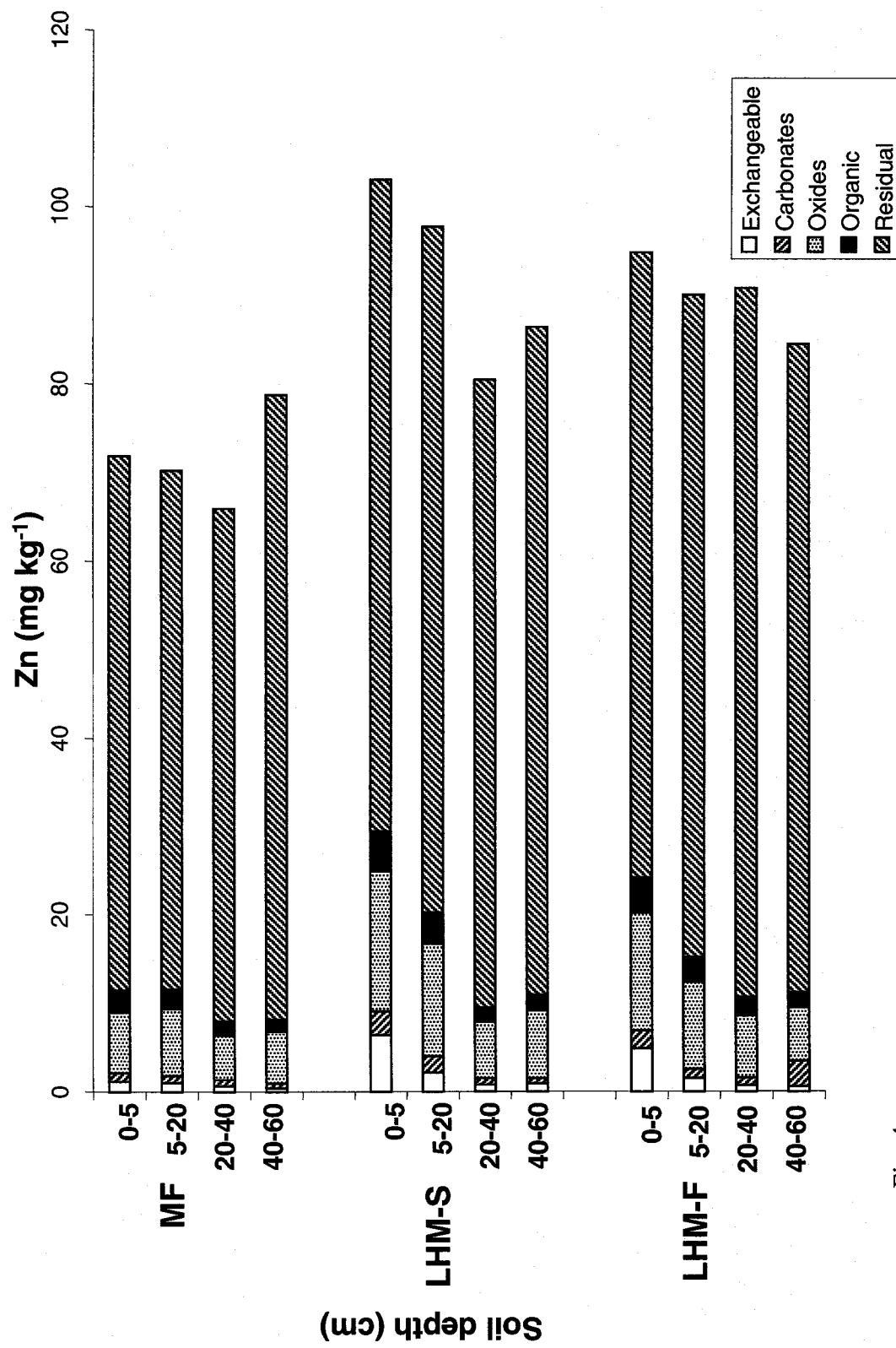


Fig. 4



Chapitre 10.

Dissolved Organic Carbon in Surface Runoff and Tile-Drainage Water under Corn and Forage

I. Royer^{1,2}, D. A. Angers¹, R. R. Simard^{1†}, L. Delprat³, G. M. Barnett⁴ and D. Cluis²

¹Soils and Crops Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food
Canada, 2560 Hochelaga Blvd., Sainte-Foy, Québec, Canada
G1V 2J3 (e-mail: royeri@agr.gc.ca)

²INRS-Eau, Université du Québec, 2800 Einstein, P.O. Box 7500, Sainte-Foy,
Québec, Canada G1V 4C7

³INRA, Department of Agronomy, BP 81, 33 883 Villenave, France

⁴Dairy and Swine Research and Development Centre, Agriculture and Agri-Food
Canada, P.O. Box 90 2000 route 108 East, Lennoxville, Québec, Canada J1M 1Z3

[†]Deceased

En préparation pour être soumis au Journal of Environmental Quality

RÉSUMÉ

L'application de lisier de porc et de résidus de culture peut influencer les concentrations en carbone organique dissous (COD) dans les sols et conséquemment dans les eaux de ruissellement et de drainage. L'objectif de cette étude était (i) d'évaluer l'effet à long terme (9 années) de l'application annuelle de lisier de porc (LHM) à taux élevé sur les concentrations en COD dans les eaux de ruissellement et de drainage sous maïs et sous fourrages; (ii) de caractériser le COD dans les eaux de ruissellement et de drainage en utilisant la méthode d'ultrafiltration tangentielle. Des applications de lisier de porc à taux élevé au printemps (LHM-S) ou à l'automne (LHM-F) étaient comparées aux taux d'application recommandés pour l'engrais minéral (MF) dans une monoculture de maïs ou dans une culture de plantes fourragères pérennes. Chaque parcelle était équipée d'un système de récolte des eaux permettant de mesurer les volumes d'eaux de ruissellement et de drainage. La campagne d'échantillonnage s'est déroulée du mois d'octobre à décembre 1998. La caractérisation qualitative du COD a été effectuée par ultrafiltration tangentielle en utilisant des seuils de coupure à 3 et 100 kD. Les résultats ont indiqué que le broyage et l'incorporation des résidus de culture ont provoqué une augmentation importante (6 à 17 fois) des concentrations en COD dans l'eau de ruissellement. Cependant, cet effet a été de courte durée. Les concentrations en COD dans les traitements LHM-S et LHM-F n'étaient pas différentes de celles du MF dans l'eau de ruissellement sous maïs, alors que sous fourrages les concentrations en COD ont faiblement augmenté pour le traitement LHM-F. Les concentrations moyennes de COD dans l'eau de ruissellement ($19,5 \text{ mg COD L}^{-1}$) ont été généralement plus élevées que celles dans l'eau de drainage ($6,4 \text{ mg COD L}^{-1}$). Les concentrations en COD dans l'eau de drainage étaient légèrement supérieures sous fourrages ($7,5 \text{ mg COD L}^{-1}$) que sous maïs ($5,4 \text{ mg COD L}^{-1}$) même si le taux d'application de LHM était plus élevé sous maïs que sous fourrages. Dans l'ensemble, suite aux applications de résidus de culture et de LHM, une majorité de molécules de taille moyenne (MM) (3-100 kD) ont été retrouvées dans l'eau de ruissellement alors que des petites molécules (SM) ($< 3 \text{ kD}$) étaient plus abondantes avant ces traitements. Le COD dans l'eau de drainage était principalement composé de SM sous maïs et de MM sous fourrages. En résumé, cette étude a démontré que les concentrations et les caractéristiques du COD dans l'eau de ruissellement et de drainage ont été affectées par les amendements organiques. Par contre, ces effets ont été de courte durée.

ABSTRACT

Crop management factors such as animal manure and crop residue application can influence **dissolved organic carbon (DOC)** in soils and consequently in runoff and drainage water. The objectives of this study were to (i) evaluate the long-term (9 yr) effect of **liquid hog manure (LHM)** applied yearly at high rates on DOC concentrations in runoff and tile-drainage water under corn and forage; and (ii) characterize the DOC in runoff and tile-drainage water by the tangential ultrafiltration method. Spring (**LHM-S**) or fall (**LHM-F**) applications of LHM at high rates on a silt loam (Humo Ferric Podzol) were compared to recommended application rates of **mineral fertilizer (MF)** in plots under continuous corn (*Zea mays* L.) or under perennial forages. Each plot was equipped to collect runoff and tile-drainage water separately. Water samples were collected during a two month period (October to December 1998). Qualitative characterization of DOC was performed using tangential ultrafiltration with nominal cut-offs at 3 and 100 kD. Results indicated that chopping and incorporation of corn residues following harvest greatly increased (6 to 17 fold) the DOC concentration in surface runoff. However, the effect lasted only a few days. The DOC concentrations in LHM-S and LHM-F were not different from the MF in runoff water under corn, whereas under forage LHM-F slightly increased DOC concentration. Mean concentrations of DOC in runoff water (19.5 mg DOC L⁻¹) were generally higher than those in tile-drain water (6.4 mg DOC L⁻¹). The concentrations of DOC in drainage water were slightly higher under forage (7.5 mg DOC L⁻¹) than under corn (5.4 mg DOC L⁻¹) even if the application rates of LHM were higher in the latter than in the former. Overall, management practices (application of corn residues and LHM) generated mostly medium-sized molecules (MM) (3-100 kD) in runoff water compared to small molecules (SM) (< 3 kD) which were more abundant prior to the application of LHM and residues. Tile-drain water DOC contained mostly SM under corn as opposed to forage where MM were found in greater proportions. This study showed that DOC concentration and characteristics in runoff and drainage water are influenced by organic amendments. However, these effects appeared to be generally short-lived in our study.

INTRODUCTION

Dissolved organic carbon (DOC) can influence the dynamics and the transport of P and heavy metals in runoff and drainage water, therefore its content and characteristics must be determined. Dissolved organic matter is defined operationally as a continuum of organic molecules of different size and structure that pass through a filter pore size of 0.45 μm (Kalbitz et al., 2000). The dissolved fraction represents only a small proportion of soil organic matter but is the most mobile and therefore plays an important role in many soil and stream ecosystem processes (Qualls and Haines, 1991; Chantigny, 2003). Dissolved organic carbon (DOC) is a common constituent of both soil and surface water consisting primarily of organic substances derived from various biological processes. The proportion of DOC in soil is usually less than 1% of the total organic C (Riffaldi et al., 1998). The concentrations of DOC in groundwater and in streams range from 2 to 50 mg L^{-1} (Spiteller, 1987; Moore and Dalva, 2001).

Forest soils have received much attention regarding the dynamics of DOC. Many studies have been carried out where the DOC fractions in forest floor are usually collected using lysimeters (McDowell et al., 1998; Qualls et al., 2000) or by piezometers (Glatzel et al., 2003). Although DOC concentration can be measured directly in the soil solution (Simard, 1987) in agricultural soils, it is most often measured as water-extractable C (WEOC) (Chantigny, 2003). Many studies have shown that the application of organic materials onto agricultural soils can cause an increase in WEOC (Riffaldi et al., 1998). McCarty and Bremner (1992) and Franchini et al. (2001) have shown that the maintenance or amendment of residues of radish, blue lupine, black oat, soybean, wheat and corn on the soil surface releases WEOC. When higher crop residue inputs were applied, increases in WEOC were found in soils fertilized with N, but not in unfertilized soils (Campbell et al., 1999a,b). The incorporation of animal manure has also been shown to increase the amount of WEOC in soils (Zsolnay and Görlitz, 1994). Application of hog and dairy cattle manure increased significantly the content of WEOC (extracted with K_2SO_4) in eastern Canadian soils (Rochette and Gregorich, 1998; Chantigny et al., 2002).

Characterization of DOC may help to highlight the impact that management practices have on the nature of DOC. Dissolved organic carbon can be characterized using different analytical techniques. Nuclear magnetic resonance (NMR) or infrared spectroscopy are used to characterize functional groups (Guggenberger and Zech, 1993). Specific molecules such as organic acids can be identified by HPLC (Wu, 1994). Fractionation using XAD resins or molecular weight distribution can also be used to identify groups of molecules (Qualls and Haines, 1991). A number of analytical techniques exist for measuring the molecular weight distributions of aquatic organic colloids and humic substances. They include size exclusion chromatography, size and density fractionation, ultrafiltration, and gel permeation chromatography. The study of the molecular size distribution of soluble organic matter is important for a deeper understanding of its physico-chemical behaviour in soils (Kuiters and Mulder, 1992).

Buffle et al. (1978) and many others have used tangential ultrafiltration for the separation and fractionation of organic molecules in fresh and natural waters. Fractionation of DOC by molecular weight is performed using membranes of different pore size. Ultrafiltration has been selected for our experiments because it is fast, easy to operate (Küchler et al., 1994) and this method gives an insight in the general nature of DOC. It was also reported that there is a link between molecular weight and relative biodegradability (Thurman, 1985). Also, organic compounds of distinct molecular weight may have different binding capacities to metal ions, which may have an important influence on their mobility and transport (Kuiters and Mulder, 1992; Eyrolle and Benaim, 1999). The molecular weight of DOC may also have an impact on its availability to bacteria in natural waters. Meyer et al. (1987) reported that low molecular weight fractions (< 10 kD) enriched of DOC supported the greatest amount of bacterial growth compared to high molecular weight (> 10 kD) in Blackwater river.

Many studies have investigated the role of manure and/or organic residues on the chemical, biological and physical properties of soils including the dynamic of DOC

or WEOC, but little information is available on the concentrations of DOC in surface runoff and in tile-drain water in agricultural soils. Also, even less is known about the characterization of DOC in waters following corn residues and liquid hog manure application. The objectives of the present study were: (i) to evaluate the concentrations of DOC in surface and tile-drainage water during a two-month period under two different crops, corn or forage, in long-term plots and (ii) to characterize the DOC in surface and tile-drainage waters by the tangential ultrafiltration method.

MATERIALS AND METHODS

Site Characteristics

This current study was done during the fall of 1998 and is part of a larger project that was initiated in 1989 at the Agriculture and Agri-Food Canada Research Centre in Lennoxville, Québec, Canada (45° 21' N, 71° 51' W), on a Coaticook silt loam (Humo- Ferric Podzol, Aquic Haplorthod) with a 6% slope. This soil was developed on lacustrine materials and has high crop productivity potential if drainage is improved (Cann and Lajoie, 1943). Mean annual air temperature in the area is 6.2°C, with an average annual precipitation of 1017 mm (data collected from a meteorological station located 200 m from the plots). Prior to the experiment, the site was a meadow composed of timothy (*Phleum pratense* L.) and red clover (*Trifolium pratense* L.).

Selected chemical and physical properties of the soil profile at the beginning of the experiment are given in Table 1. In this soil, the silt fraction (50–2µm) is mainly composed of quartz, illite, chlorite and feldspath whereas for clay (< 2µm), illite, chlorite, vermiculite and interstratified minerals are the most commonly found minerals (Simard et al., 1990). Particle-size separation was done using the hydrometer method (Sheldrick and Wang, 1993). Soil pH was measured in 0.01 M CaCl₂ with a soil:solution ratio of 1:2. Organic C content was determined by wet oxidation (Tiessen and Moir, 1993).

Field Experiment

The experiment was performed on soils cropped to either continuous corn (*Zea mays* L.) or a mixture of timothy, red clover and white clover (*Trifolium repens* L.). The treatments were: 1) mineral fertilizer (MF) applied in the spring, or LHM applied in either 2) spring (LHM-S) or 3) fall (LHM-F). In 1998, MF was applied on May 20th at the recommended rates of 180 kg N ha⁻¹ and 55 kg N ha⁻¹ for corn and forages, respectively (Association des fabricants d'engrais du Québec 1987). Application rate of LHM was based on total manure N content and supplied 360 and 110 kg N ha⁻¹ for corn and forage respectively. The hog manure was obtained from a commercial farm, and the chemical and physical characteristics of the manure were variable among years. The average composition of the manure used in our experiment (1998) is presented in Table 2. On average since 1989, the application rate was 98 m³ ha⁻¹ yr⁻¹ for corn and 30 m³ ha⁻¹ yr⁻¹ for forage. The LHM plots also received mineral fertilizer (N and P) at the same rate and same date as the MF treatment. The LHM was surface-applied according to two different schedules: all in the spring (LHM-S) (May 20, 1998) or all in the fall (LHM-F) (October 26, 1998). Grain corn was harvested on October 17. Residues were chopped and returned to the soil and incorporated at 10 cm in the same day using a rototiller. The MF and LHM applied in the spring were broadcast 12 to 48 h prior to seeding. The LHM was incorporated in the top 10 cm of soil by rototilling within 1 h in the spring along with MF and within a day for fall application for corn, but LHM was left on the surface in forage plots.

The treatments were replicated twice for a total of 12 plots, (6 plots for each crop) arranged in a completely randomized design. Each plot was 3 m wide by 15 m long and was equipped to collect runoff water and drainage water separately. At the soil surface, plots were separated from each other by a sodded dike (50 cm wide by 25 cm high) along both sides and at the top, and a trough was installed at the bottom of each plot to collect runoff. Each plot was also isolated at depth by a black polyethylene plastic sheet installed at 1.2 m on both sides and top, and a perforated plastic drain was installed at 0.90 m depth (normal drain depth for hilly regions) at

the center of each plot to capture drainage water. This system isolates plots from each other and prevents runoff and leaching contamination from other sources. Both the runoff and drainage systems were connected by pipes to individual barrels permitting water volume measurement and sampling.

Water sampling

The starting date of water sampling was on October 15, 1998. The precipitation pattern during the fall of 1998 (from October 15 to December 12) is illustrated in Fig. 1. Because of the large quantity of rainfall on October 15 and November 2, 11, 27 and 30, more than one sampling was done during the same day. Overall, 12 sampling dates were collected for surface runoff, and 32 and 33 under forage and corn, respectively, for tile-drainage water. Some drains in the plots under corn with LHM and those under forage with MF treatment were clogged at the beginning of experiment, and water samples were not collected from those drains during the first few days.

Analysis and Characterization of Dissolved Organic Carbon

Samples of surface water were first filtered through a 3.0 μm pore size filter (Filter MF-Millipore, mixed cellulose esters) before being filtered at 0.45 μm (Standard MF-Millipore membranes, mixed cellulose esters). All tile-drainage water samples were filtered through a 0.45 μm pore size filter. Blank samples were included to correct for possible background release of DOC from cellulose filters. All water samples were filtered on the day of sampling and the samples were refrigerated at 4°C prior to analysis within 2 days for DOC. Dissolved organic C was quantified by UV-persulfate oxidation using an automated C analyser (Model DC-180, Dohrmann Co., Santa Clara, CA).

The characterization of DOC was performed by molecular weight fractionation using tangential ultrafiltration (Amicon TCF10) with nominal cut-offs at 3 kD and 100 kD. This fractionation was performed only at water sampling dates for which enough water was available. The three molecular weight fractions obtained were

defined as: small molecules < 3 kD (SM), medium molecules 3-100 kD (MM) and large molecules > 100 kD (LM). Ultracel Amicon YM3 and YM100 regenerated cellulose ultrafiltration membranes were used. Blank samples were included to correct for possible background release of DOC from cellulose filters. The hydrophilic tight microstructure of these membranes ensures the highest possible retention with the lowest possible adsorption of macromolecules. They also exhibit sharp cut-off characteristics and have resistance to most common solvents. For each ultrafiltration step, approximately 90% of the samples were allowed to pass the membrane; the remaining retentate was discarded in order to prevent clogging of the membrane pores (Hartlieb et al., 2001). The ultrafiltration technique of tangential flow fractionation using spiral wound filters limits the problem of concentration polarization and results in faster filtration times.

Statistical Analysis

The normality of distribution was first checked for each variable. An analysis of variance with repeated measures was performed to test differences between treatments over sampling dates. The MIXED procedure with the repeated statement on dates was used (SAS Institute Inc., 1999). The treatments were tested for significant differences using least squares means (LSM). A probability level of ≤ 0.10 was considered significant because of limited degrees of freedom. All statistical analyses were performed using the Statistical Analysis System (SAS Institute Inc., 1999). All analyses were performed for each crop separately since the application rates of LHM and fertilizer were different as well as agronomic practices.

RESULTS AND DISCUSSION

Runoff Water Under Corn

The DOC concentration of runoff water under corn was similar ($P = 0.96$) between the MF and LHM-S and LHM-F treatments at any dates. There were no interaction ($P = 0.99$) between sampling date and treatments either. However, DOC concentrations varied significantly ($P < 0.001$) among sampling dates (Fig. 2). The mean concentrations of DOC for the first three sampling dates for LHM-F, LHM-S and MF treatments were 24 ± 12 , 22 ± 8 and 14 ± 4 mg DOC L⁻¹, respectively (Fig. 2). Those values are in the range of those observed in other studies from soil solutions collected from cups placed at 5 cm below the soil surface from an Orthic Ferro-Humic Podzol (Raastad and Mulder, 1999) or by ceramic lysimeters installed at 20 cm depth of Cambisols to Podzols (Michalzik and Matzner, 1999). Cronan et al. (1999) reported lower DOC concentrations for surface water of agricultural watersheds (3.6-7.9 mg DOC L⁻¹). The concentrations increased by 6 to 17 fold (171 ± 35 , 153 ± 78 and 205 ± 77 mg DOC L⁻¹) for the corresponding treatments five days after the residues were chopped and returned to the soil (Fig. 2). As observed by Moore and Dalva (2001), DOC can be released through leaching of organic matter and crop residues when they decompose in the soil. Similar results were observed by McCarty and Bremner (1992) for WEOC. They have shown that the application of corn residues on the soil surface released WEOC very rapidly and noted that this effect was short-lived and could not be detected after a few days. The same phenomenon was observed in our case, DOC concentration came back to background level just a few days after residue incorporation (Fig. 2).

As mentioned earlier, application of LHM (October 26) had no significant effect on DOC concentrations in runoff water under corn (Fig. 2). The peak observed at the 7th sampling date (November 2) was probably not related to LHM application since it was observed in all treatments. Those results are in disagreement with many studies where concentrations of WEOC were found to be greater when animal manure was applied to the soil (Gregorich et al., 1998; Chantigny et al., 2002). A possible explanation is that organic C was adsorbed in the first centimetres of the

soil following incorporation making it difficult to detect it in the runoff water sample. Chantigny (2003) observed that volatile fatty acids coming from LHM contributed to soil DOC, but were metabolized within 5 days on a silty clay loam and did not move below 3 cm depth. The peak observed in all treatments on November 2 could be related to rainfall because 12 mm of rain (Fig. 1) were received just prior to sampling. This was the first significant rainfall that occurred in the last seven days. The soil was likely dry at this time and it has been reported that flush of DOC is known to occur after soil rewetting (Kalbitz et al., 2000). The subsequent rainfall did not seem to have enhanced DOC concentrations possibly due to colder temperatures but also because the soil was not as dry on November 2 when rainfall occurred.

Runoff Water Under Forage

The concentration of DOC varied temporally under forage ($P < 0.001$). However, the overall effect of LHM treatments and the interaction between sampling date x treatment were not significant ($P = 0.95$ and $P = 0.25$, respectively) (Fig. 3). The DOC concentration was higher in the LHM-F treatment on November 2, which is seven days after LHM application, than in the LHM-S treatment (separate ANOVA on November 2 sampling showed that this effect was significant at 0.059). The mean concentrations of DOC on November 2 was 32 ± 2 mg DOC L⁻¹ for the LHM-F treatment, 21 ± 3 mg DOC L⁻¹ for the LHM-S treatment and 23 ± 4 mg DOC L⁻¹ for the MF (Fig. 3). The rainfall that occurred on October 29 and 31 and on November 2 after LHM application increased the runoff DOC concentration under forage where it was not incorporated in the soil as opposed to corn where it is incorporated.

It is noteworthy that after the peak on November 2, the concentrations decreased (Fig. 3). As suggested by McCarty and Bremner (1992) and Jensen et al. (1997), soluble material coming from organic amendments (crop residues or manure) is generally rapidly decomposed in soil, and WEOC concentrations return to background level rapidly.

Also, we can observe that the average DOC concentration in runoff water under forage for all sampling dates (12.8 mg DOC L⁻¹) is similar to the one reported under corn when disregarding the fourth sampling date (12.5 mg DOC L⁻¹). Even at lower rates of LHM application under forage than under corn, DOC concentrations in surface water under forage were as high as those observed for corn. We hypothesize that this is due to the fact that LHM was incorporated in the soil in the corn plots. The LHM left at the surface of the soil under forage was more prone to surface runoff.

Drainage Water Under Corn

Concentrations of DOC from tile-drainage water varied from 1.6 to 6.0 mg DOC L⁻¹ in 43 soils mostly under grain corn/soybean rotation located in the St. Lawrence Lowlands, in eastern Canada (Beauchemin et al., 2003). In our study, mean concentrations of DOC in tile-drainage water varied from 2.2 to 7.4 mg DOC L⁻¹ for the LHM-S, from 3.1 to 10.0 mg DOC L⁻¹ for the MF and from 3.0 to 20.7 mg DOC L⁻¹ for the LHM-F. Those results are in the same range than the ones reported by Siemens et al. (2003) from fine sandy to loamy sand soils crop to a rotation of maize, cereals and grass and fertilized with manure. They observed mean DOC concentrations of 9 mg C L⁻¹ at 90 cm below the soil surface. On the contrary, McCarty and Bremner (1992) reported that samples of drainage water from tile drains installed at a depth of 120 cm under continuous corn plots contained only trace amounts of organic C (< 0.3 to 2.9 mg C L⁻¹).

There was a significant ($P < 0.001$) treatment x date interaction for DOC concentrations in tile-drainage water under corn. Significantly ($P \leq 0.10$) higher DOC values were found in the LHM-F than in the LHM-S at 10 out of 19 sampling dates and at 6 sampling dates for the MF treatment after November 9 (Fig. 4). Also, significantly higher DOC concentrations were found in the MF than in the LHM-S at October 16 and 22 and also at seven sampling dates after November 9. The high DOC concentrations measured at the November 11 sampling date for the LHM-F treatment indicates that some organic C was not retained by the soil and reached the

tile-drains (90 cm depth) 15 days after LHM application on the soil surface. The increase in DOC content was only observed on the LHM-F treatment, suggesting that DOC present in drainage water was coming from the recently applied LHM.

The concentrations of DOC observed in tile-drainage water under corn were lower (average of 5.6 mg DOC L⁻¹) than those reported for runoff water (average of 19.8 mg DOC L⁻¹) from the same plots. The same observations were made on watersheds in North Carolina where DOC concentration in subsurface water seeps was lower than DOC concentration in streamwater collected by lysimeters at 30 cm depth (Meyer and Tate, 1983). Adsorption of DOC by the soil before it reached the drains may have occurred. Several studies have shown DOC concentrations to decrease with depth in mineral soils (Jardine et al., 1989; Raastad and Mulder, 1999). It was reported that DOC may be adsorbed by Fe and Al oxides and hydroxides present in the B horizon of mineral soils (McDowell and Wood, 1984; Riffaldi et al., 1998). Increased microbiological activity of the soil could have promoted decomposition of DOM thereby reducing the DOC concentration in the tile-drains water (Siemens et al., 2003). In addition, DOC in surface runoff is in contact with the A horizon, which is rich in organic C and organic debris. By contrast, DOC from tile-drain is in contact with the C horizon which is less rich in organic C than the former.

The very high peak observed on October 22 in runoff water following corn residues chopping and incorporation was not observed in tile-drains (Fig. 4). McCarty and Bremner (1992) have shown that WEOC derived from corn residues was decomposed very rapidly in surface soils and that very little of this C was leached into the subsoils. The DOC could have also been sorbed to mineral surfaces of the soil and did not reach the drains.

Drainage Water Under Forage

Mean concentrations of DOC in tile-drainage water varied from 5.9 to 9.6 mg DOC L⁻¹ for the LHM-S, from 3.4 to 9.5 mg DOC L⁻¹ for the MF and from 2.6 to 12.5 mg DOC L⁻¹ for the LHM-F. These values are lower than those reported by Brye et al.

(2001) who reported that DOC concentrations from lysimeters (1.4 m depth) for prairie and maize ecosystems varied between 5 to 20 mg DOC L⁻¹. There was a significant treatment x date interaction ($P < 0.001$) for DOC concentrations in tile-drainage water under forage. Significantly ($P \leq 0.10$) higher DOC concentrations were found in the LHM-F than in the LHM-S treatment (17 sampling dates out of 19 after November 9) (Fig. 5). Also, DOC content in the LHM-F significantly ($P \leq 0.10$) increased after November 9 and remained higher than other treatments until the end of experiment (Fig. 5). No significant difference were found between the MF and the LHM-S at any date. The LHM-F treatment under forage seemed to also have a longer lasting effect on drainage water DOC compared to corn.

The average DOC concentrations of drainage water under forage for all sampling dates (7.1 mg DOC L⁻¹) was slightly higher than that reported under corn (5.6 mg DOC L⁻¹). In our study, forage received lower rates (about the third) of LHM application compared to corn. Moreover LHM was left on the surface of forage plots, whereas it was incorporated in corn plots. Soils under no-till row crops or in perennial forage production usually present a network of vertical incorporated biopores (Ehlers, 1975) that may enhance preferential flow. As mentioned by Clay et al. (1995), the potential for leaching of DOC may be high since it can be transported by macropore water flow.

DOC Characterization in Runoff Water

The molecular size distribution of DOC in runoff water at the first sampling date (October 15) showed a dominance of SM (< 3 kDa) for both crops and for all treatments (Fig. 6). The proportions of SM based on the sum of all fractions varied between 50 to 63% under corn and between 40 to 54% under forage. SM fraction is comprised of fulvic acids and small molecules such as fatty acids, amino acids, carbohydrates and hydrophilic acids (Thurman, 1985). Those small molecules are believed to be more biodegradable than larger ones (Qualls and Haines, 1991). The proportions of MM (3-100 kD) and LM (> 100 kD) varied between 7 and 33% under corn and between 11 and 35% under forage. Other studies have found that

molecules of size range ~ 1 kD were dominant in surface runoff (Haygarth et al., 1997) and in farmland stream waters (Cronan et al., 1999).

A change in the distribution of molecules occurred after incorporation of corn residues when MM became the dominant molecules with an average proportion for all three treatments of 61% (Fig. 7). Delprat et al. (1997) reported that cultivation of maize intensified decomposition of the initial organic matter leading to an increase in the quantity of DOC mostly in the MM fractions. According to Thurman (1985) this fraction would include polysaccharides, humic and some fulvic acids.

As opposed to the dominant SM fractions prior to LHM application (Fig. 6), the MM fraction was dominant three days after LHM application (Fig. 8). The LHM-derived DOC was mainly composed of SM (Table 2). The dominance of MM in runoff water a few days after LHM addition suggest that SM coming from the LHM were preferentially biodegraded or adsorbed to soil as opposed to MM.

DOC Characterization in Drainage Water

DOC concentrations of two tile-drain water events were characterized for their distribution in molecular size fractions. The events sampled were the November 11 and the November 26. They correspond to events that took place sixteen and thirty days after LHM application. The sampling was done 0 and 24 hours after the beginning of each rainfall. On average, SM was the dominant fraction under corn followed by MM (Fig. 9). Very small proportions of LM were generally observed.

Under forage, as opposed to corn, the largest proportions of molecules were found in the MM fraction for both events (Fig. 10). Their proportions varied between 39 and 66%. Small molecules (SM) were the second most important fractions with proportions varying between 27 and 52%. These results agree with Haygarth et al. (1997) who showed that DOC from leachate (135 cm deep) of grassland soil was predominantly in the 1-10 kD fraction rather than the < 1 kD fraction.

Overall, our results showed that in drainage water, SM (< 3 kD) was the dominant fraction under corn whereas MM (3-100 kD) was dominant under forage. According to Thurman (1985), both these molecular size fractions are composed of fulvic acids, small molecules, polysaccharides and some humic acids. These compounds are believed to be the carriers for most metals (Küchler et al., 1994) and may also be involved in P transport (Haygarth et al., 1997).

CONCLUSION

The results of this study showed that chopping and incorporation of corn residues greatly increased the DOC concentrations in runoff water. It also showed that the release of DOC was very short-lived. Application of LHM had no significant effect on DOC concentrations in surface water under corn. A possible explanation is that organic C was adsorbed in the first centimetres of the soil following incorporation. The DOC concentrations in runoff water were similar under forage and corn despite greater application rates of LHM under corn. This is also probably explained by incorporation of LHM in soils under corn. Following LHM application to both crops, runoff water DOC was mainly composed of medium sized molecules (3-100 kD) as opposed to smaller molecules (< 3 kD) prior to the application of LHM. Since LHM-derived DOC was mostly present as SM, this suggests that these SM were biodegraded more rapidly in runoff water than LHM-derived MM. The same observations were made after incorporation of corn residues.

DOC concentrations in tile-drainage water under forage were higher under the LHM-F treatment than under the LHM-S and the MF treatments. The average DOC concentrations in drainage water under forage were slightly higher than the ones measured under corn despite smaller application rate. This could be due to enhanced preferential flow under forage than corn cropping, since the soil macropore network is better developed under the less disturbed forage system. It might also be due to higher root activity and organic acid release from perennial crops than for corn. Overall, DOC in tile-drainage water was mainly composed of SM under corn and of MM under forage.

This study showed that DOC concentration and characterization in runoff and drainage water vary according to management practices. More studies are required to elucidate the possible impact of these changes on environmental quality as DOC can influence water acidity, productivity of aquatic organisms, and mobility and transport of pollutants.

REFERENCES

- Association des fabricants d'engrais du Québec. 1987. Guide de fertilisation. Montréal, Qc. 128 pp.
- Beauchemin, S., R. R. Simard, M. A. Bolinder, M. C. Nolin, and D. Cluis. 2003. Prediction of phosphorus concentration in tile-drainage water from the Montreal Lowlands soils. *Can. J. Soil Sci.* 83:73-87.
- Brye, K. R., J. M. Norman, L. G. Bundy, and S. T. Gower. 2001. Nitrogen and carbon leaching in agroecosystems and their role in denitrification potential. *J. Environ. Qual.* 30:58-70.
- Buffle, J., P. Deladoey, and W. Haerdi. 1978. The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters. *Anal. Chem. Acta.* 101:339-357.
- Campbell, C. A., V. O. Biederbeck, G. Wen, R. P. Zentner, J. Schoenau, and D. Hahn. 1999a. Seasonal trends in selected soil biochemical attributes: Effects of crop rotation in the semiarid prairie. *Can. J. Soil Sci.* 79:73-84.
- Campbell, C. A., Lafond, G. P., Biederbeck, V. O., Wen, G., Schoenau, J., and Hahn, D. 1999b. Seasonal trends in soil biochemical attributes: Effects of crop management on a Black Chernozem. *Can. J. Soil Sci.* 79:85-97.
- Cann, D. B., and P. Lajoie. 1943. Étude des sols des comtés de Stanstead, Richmond, Sherbrooke et Compton. Service des Fermes expérimentales, Ministère Fédéral de l'Agriculture. Publication 742, Bulletin technique 45.
- Chantigny, M. H. 2003. Dissolved and water-extractable organic matter in soils : a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma* 113:357-380.

- Chantigny, M. H., D. A. Angers, and P. Rochette. 2002. Fate of carbon and nitrogen from animal manure and crop residues in wet and cold soils. *Soil Biol. Biochem.* 34:509-517.
- Clay, D. E., S. A. Clay, Z. Liu, and S. S. Harper. 1995. Leaching of dissolved organic carbon in soil following anhydrous ammonia application. *Biol. Fertil. Soils* 19:10-14.
- Cronan, C. S., J. T. Piampiano, and H. H. Patterson. 1999. Influence of land use and hydrology on exports of carbon and nitrogen in a Maine river basin. *J. Environ. Qual.* 28:953-961.
- Delprat, L., P. Chassin, M. Linères, and C. Jambert. 1997. Characterization of dissolved organic carbon in cleared forest soils converted to maize cultivation. *Eur. J. Agron.* 7:201-210.
- Ehlers, W. 1975. Observations on earthworm channels and infiltration on tilled and untilled loess soil. *Soil Sci.* 119:242-249.
- Eyrolle, F., and J. Y. Benaim. 1999. Metal available sites on colloidal organic compounds in surface waters (Brazil). *Wat. Res.* 33:995-1004.
- Franchini, J. C., F. J. Gonzalez-Vila, F. Cabrera, M. Miyazawa, and P. A. Pavan. 2001. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. *Plant Soil* 231:55-63.
- Glatzel, S., K. Kalbitz, M. Dalva, and T. Moore. 2003. Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma* 113:397-411.
- Gregorich, E. G., P. Rochette, S. McGuire, B. C. Liang, and R. Lessard. 1998. Soluble organic carbon and carbon dioxide fluxes in maize fields receiving spring-applied manure. *J. Environ. Qual.* 27:209-214.
- Guggenberger G., and W. Zech. 1993. Dissolved organic carbon control in acid forest soils of the Fichtelgebire (Germany) as revealed by distribution patterns and structural composition analyses. *Geoderma* 59:109-129.
- Hartlieb, N., B. Marschner, and W. Klein. 2001. Transformation of dissolved organic matter (DOM) and ¹⁴C-labelled organic contaminants during composting of municipal biowaste. *Sci. Total Environ.* 278:1-10.

- Haygarth, P. M., M. S. Warwick, and W. A. House. 1997. Size distribution of colloidal molybdate reactive phosphorus in river waters and soil solution. *Wat. Res.* 31:439-448.
- Jardine, P. M., N. L. Weber, and J. F. McCarthy. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1378-1385.
- Jensen, L. S., T. Mueller, J. Magid, and N. E. Nielsen. 1997. Temporal variation of C and N mineralization, microbial biomass and extractable organic pools in soil after oilseed rape straw incorporation in the field. *Soil Biol. Biochem.* 29:1043-1055.
- Kalbitz, K., S. Solinger, J.-H. Park, B. Michalzik, and E. Matzner. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Sci.* 165:277-304.
- Küchler, I. L., N. Miekeley, and B. R. Forsberg. 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. *Sci. Total Environ.* 156:207-216.
- Kuiters, A. T., and W. Mulder. 1992. Gel permeation chromatography and Cu-binding of water-soluble organic substances from litter and humus layers of forest soils. *Geoderma* 52:1-15.
- McCarty, G. W., and J. M. Bremner. 1992. Availability of organic carbon for denitrification of nitrate in subsoils. *Biol. Fertil. Soils* 14:219-222.
- McDowell, W. H., W. S. Currie, J. D. Aber, and Y. Yano. 1998. Effects of chronic nitrogen amendments on production of dissolved organic carbon and nitrogen in forest soils. *Water Air Soil Pollut.* 105:175-182.
- McDowell, W. H., and T. Wood. 1984. Podzolization: Soil processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. *Soil Sci.* 137:23-33.
- Meyer, J. L., and C. M. Tate. 1983. The effects of watershed disturbance on dissolved organic carbon dynamics of a stream. *Ecology* 64:33-44.
- Meyer, J. L., R. T. Edwards, and R. Risley. 1987. Bacterial growth on dissolved organic carbon from a blackwater river. *Microb. Ecol.* 13:13-29.

- Michalzik, B., and E. Matzner. 1999. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a central European Norway spruce ecosystem. *Eur. J. Soil Sci.* 50:579-590.
- Moore, T. R., and M. Dalva. 2001. Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils. *Soil Sci.* 166:38-47.
- Qualls, R. G., B. L. Haines, W. T. Swank, and S. W. Tyler. 2000. Soluble organic and inorganic nutrient fluxes in clearcut and mature deciduous forests. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:1068-1077.
- Qualls, R. G., and B. L. Haines. 1991. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1112-1123.
- Raastad, I. A., and J. Mulder. 1999. Dissolved organic matter (DOM) in acid forest soils at Gårdsjön (Sweden): Natural variabilities and effects of increased input of nitrogen and of reversal of acidification. *Water Air Soil Pollut.* 114:199-219.
- Riffaldi, R., R. Levi-Minzi, A. Saviozzi, and A. Benetti. 1998. Adsorption on soil of dissolved organic carbon from farmyard manure. *Agric. Ecosyst. Environ.* 69:113-119.
- Rochette, P., and E. G. Gregorich. 1998. Dynamics of soil microbial biomass C, soluble organic C and CO₂ evolution after three years of manure application. *Can. J. Soil Sci.* 78:283-290.
- Royer, I., R. R. Simard, G. M. Barnett, D. Cluis, and D. A. Angers. 2003. Long-term effects of liquid hog manure on the phosphorus status of a silt loam cropped to corn. *Can. J. Soil Sci.* 83:589-600.
- SAS Institute, Inc. 1999. SAS/STAT[®] user's guide. Vol. 2. Version 8. SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Sheldrick, B. H., and C. Wang. 1993. Particle size analysis. Pages 499-517 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Siemens, J., M. Haas, and M. Kaupenjohann. 2003. Dissolved organic matter induced denitrification in subsoils and aquifers? *Geoderma* 113:253-271.

- Simard, R. R. 1987. Effects of CaCO₃ and P additions on soil chemical characteristics and corn growth on a podzolic soil. Ph. D. thesis. Guelph University, ON. 166 pp.
- Simard, R. R., J. Zizka, and C. R. De Kimpe. 1990. Le prélèvement du K par la luzerne (*Medicago sativa* L.) et sa dynamique dans 30 sols du Québec. *Can. J. Soil. Sci.* 70:379-393.
- Spiteller, M. 1987. Isolation and characterisation of dissolved organic carbon from natural and lysimeter waters by ultrafiltration. *Sci. Total Environ.* 62:47-54.
- Tiessen, H., and J. O. Moir. 1993. Total and organic carbon. Pages 187-199 in M.R. Carter, ed. *Soil sampling and methods of analysis*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Thurman, E. M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Nijoff/Junk Publisher, Dordrecht, The Netherlands. 497 pp.
- Wu, Y. V. 1994. Determination of neutral sugars in corn distillers' dried grains, corn distillers' dried solubles, and corn distillers' dried grains with solubles. *J. Agric. Food Chem.* 42:723-726.
- Zsolnay, A., and H. Görlitz. 1994. Water extractable organic matter in arable soils: Effects of drought and long-term fertilization. *Soil Biol. Biochem.* 26:1257-1261.

Table 1. Chemical and physical characteristics of the Coaticook silt loam prior to the beginning of the experiment (1989)^z.

	Depth (cm)				
	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
Bulk density (g cm ⁻³)	1.43 ± 0.10 ^y	1.59 ± 0.05	1.76 ± 0.04	1.73 ± 0.01	1.55 ± 0.05
pH _(CaCl₂)	4.83 ± 0.01	4.95 ± 0.03	5.21 ± 0.12	5.30 ± 0.14	5.37 ± 0.13
Org. C (g kg ⁻¹)	73.1 ± 2.3	35.3 ± 4.3	17.6 ± 5.1	15.7 ± 1.7	7.02 ± 0.07
Sand (g kg ⁻¹)	183 ± 40	167 ± 42	98 ± 54	52 ± 38	123 ± 45
Silt (g kg ⁻¹)	629 ± 62	651 ± 90	715 ± 75	753 ± 65	691 ± 71
Clay (g kg ⁻¹)	188 ± 22	182 ± 48	187 ± 35	195 ± 43	185 ± 40

^zFrom Royer et al., (2003).^yMean ± standard errors reported.

Org. C: organic carbon content.

Table 2. Selected characteristics of the Liquid Hog Manure (LHM) used in the present study.

		Properties		
				DOC ^z
	pH _(H₂O)	Dry matter (%)	Total C (g kg ⁻¹)	Total DOC (mg kg ⁻¹)
				< 3 kD
				3-100 kD
				> 100 kD
LHM	7.3	5.2	410	7691
				70%
				16%
				14%

^zPercentages based on the sum of all fractions.

Figure Captions

Fig. 1. Precipitation pattern during the fall of 1998 (from October 15 to December 12).

Fig. 2. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) in runoff water under corn. Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 3. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) in runoff water under forage. Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 4. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) in drainage water under corn. Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 5. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) in drainage water under forage. Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 6. Characterization of dissolved organic carbon (DOC) into three molecular fractions obtained by tangential ultrafiltration method in runoff water under corn (a) and under forage (b) at the first runoff water sampling (October 15). Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 7. Characterization of dissolved organic carbon (DOC) into three molecular fractions obtained by tangential ultrafiltration method in runoff water under corn 5 days after crop residue incorporation (October 17). Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 8. Characterization of dissolved organic carbon (DOC) into three molecular fractions obtained by tangential ultrafiltration method in runoff water under corn (a) and under forage (b) 3 days after LHM application (October 26). Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 9. Characterization of dissolved organic carbon (DOC) into three molecular fractions obtained by tangential ultrafiltration method in tile-drainage water under corn at the November 11 event (a) and at the November 26 event (b). Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

Fig. 10. Characterization of dissolved organic carbon (DOC) into three molecular fractions obtained by tangential ultrafiltration method in tile-drainage water under forage at the November 11 event (a) and at the November 26 event (b). Vertical bars represent standard errors. (MF, mineral fertilizer; LHM-S, LHM applied in the spring; LHM-F, LHM applied in the fall).

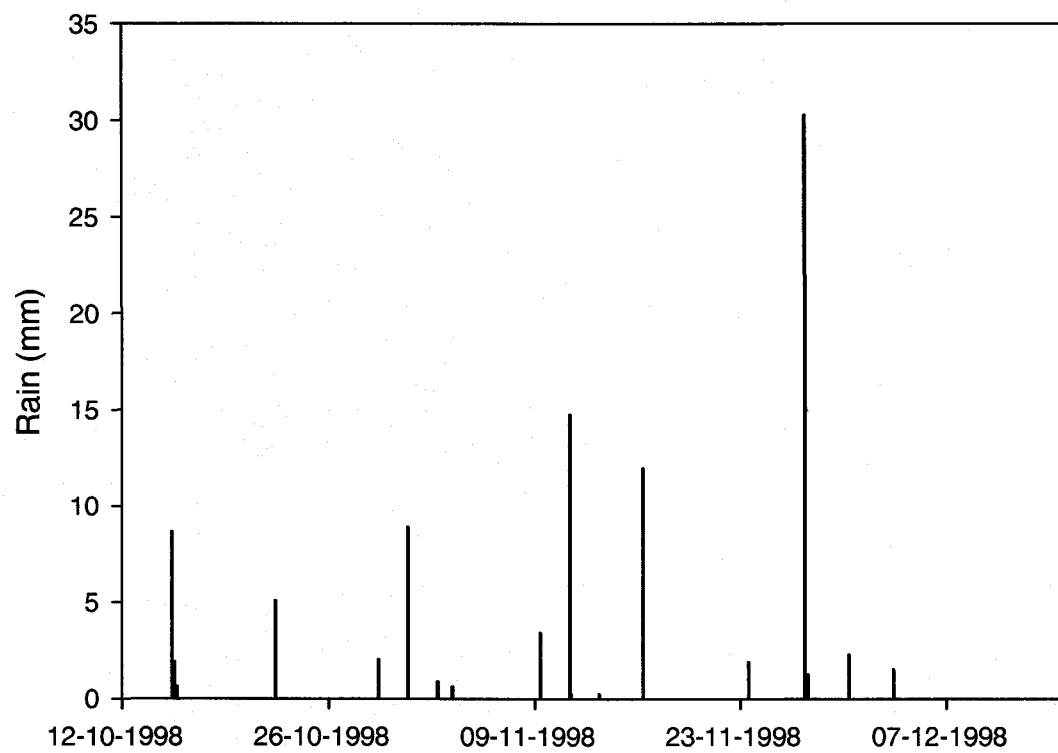


Fig. 1

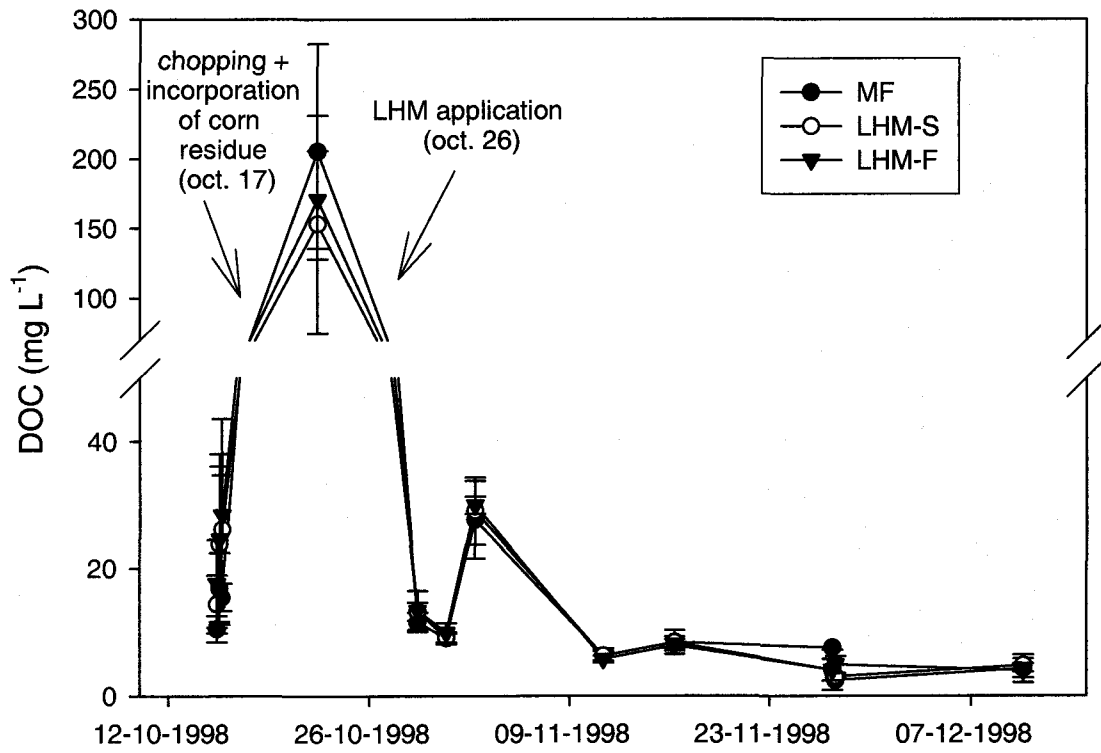


Fig. 2

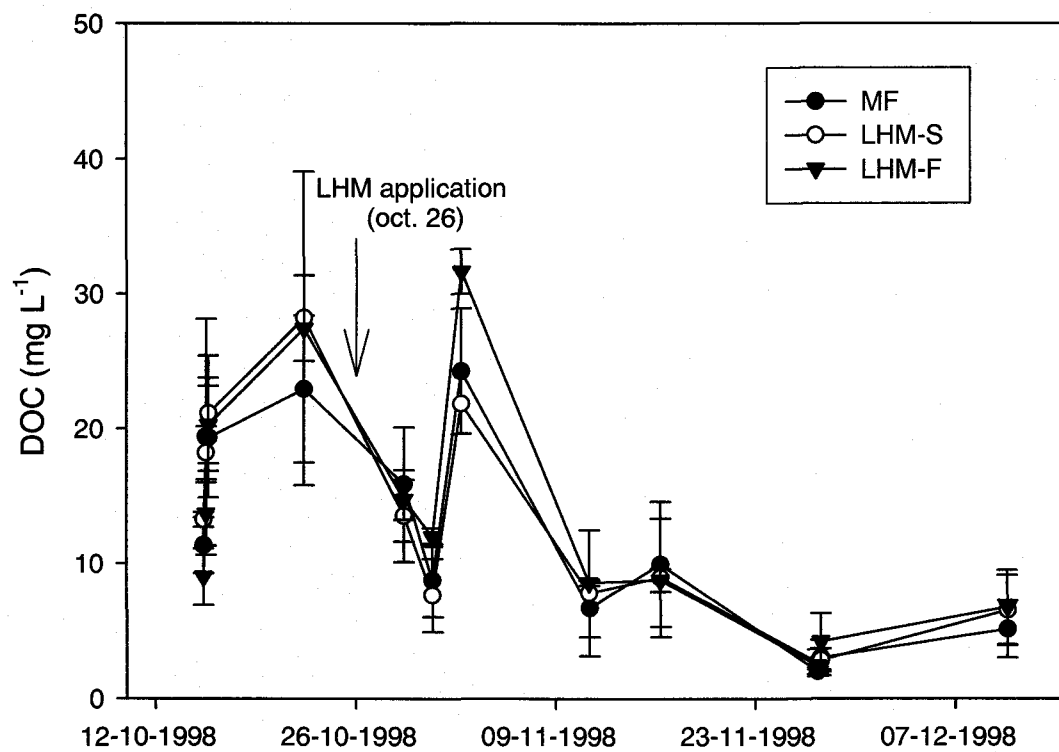


Fig. 3

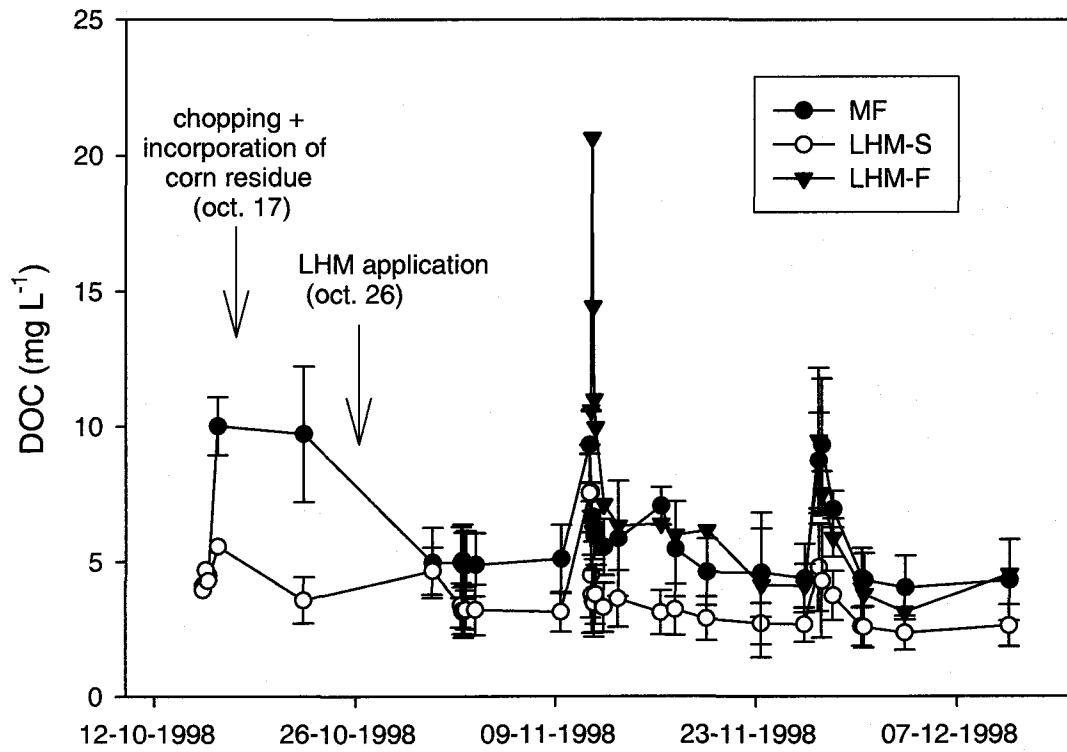


Fig. 4

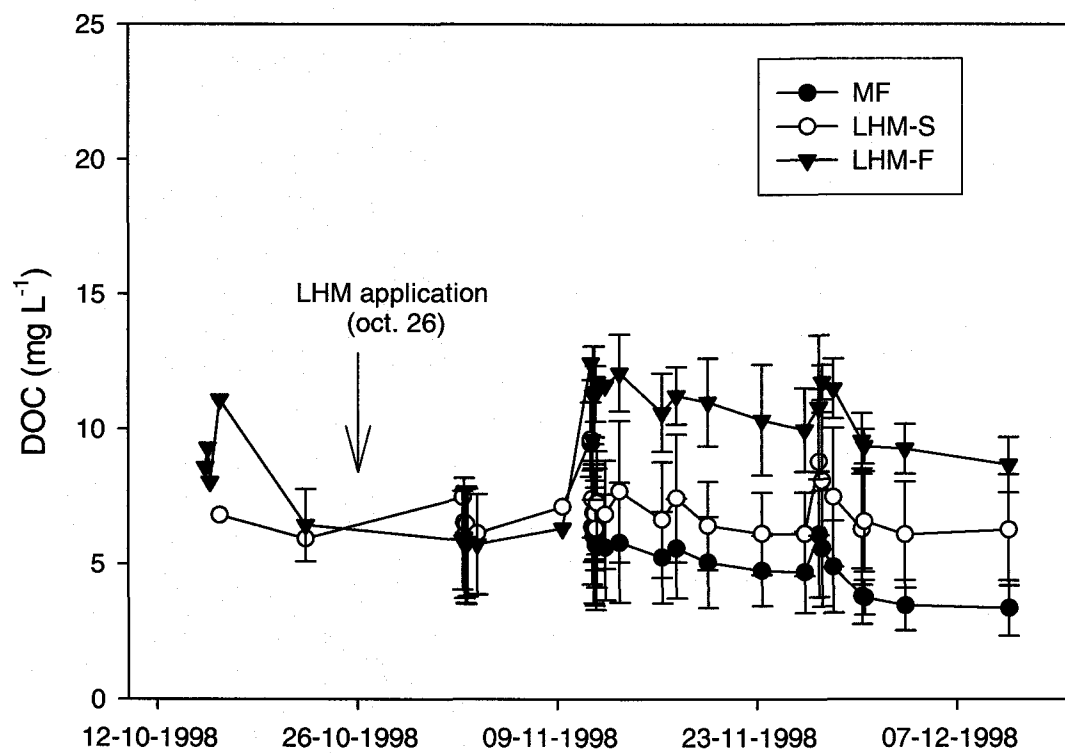


Fig. 5

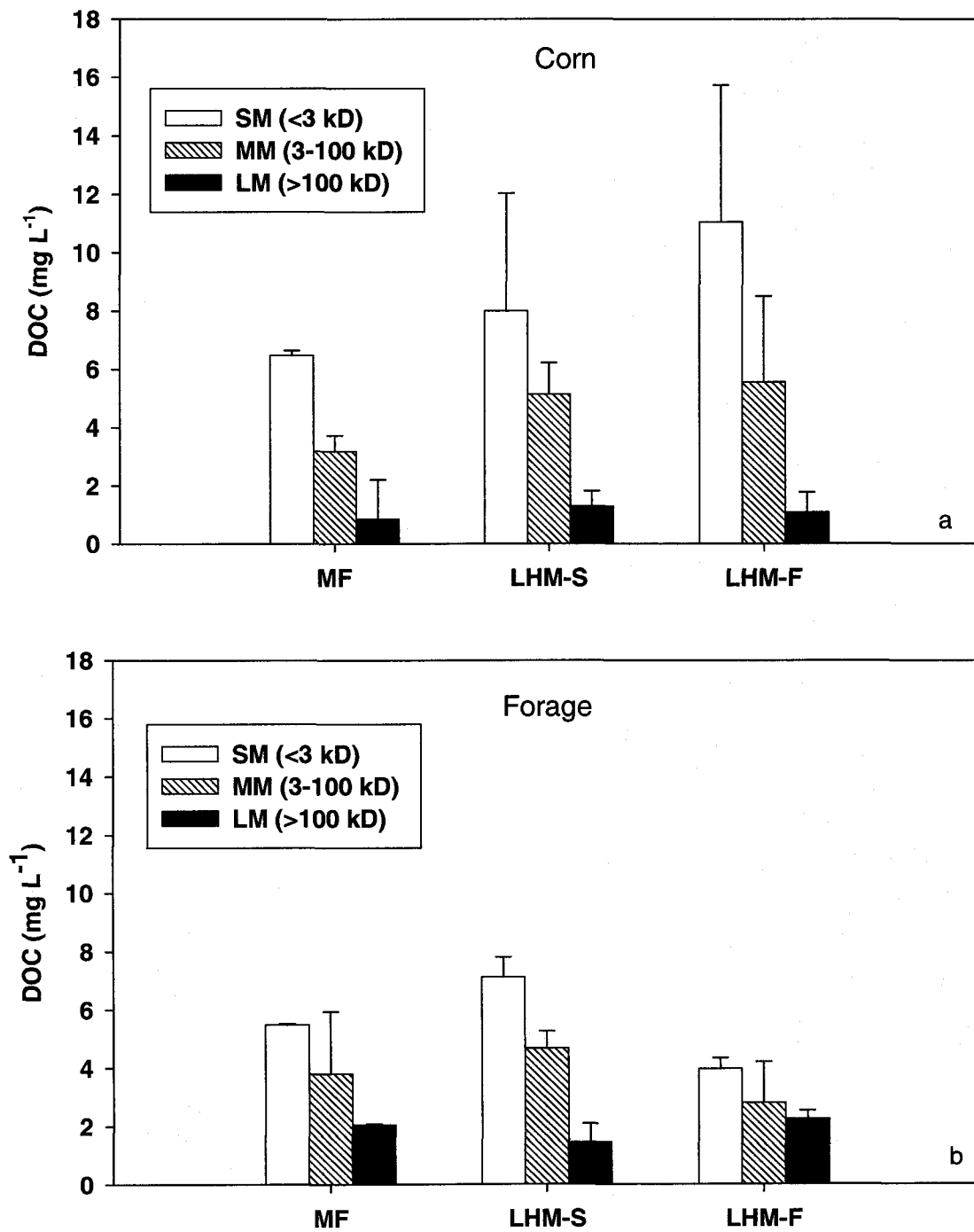


Fig. 6

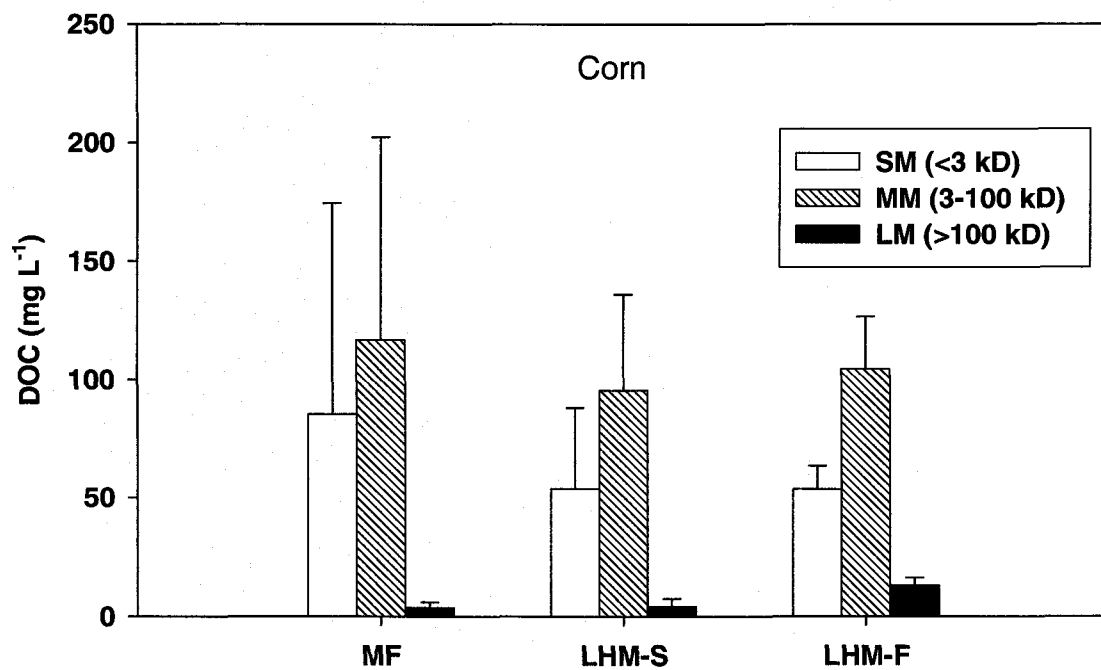


Fig. 7

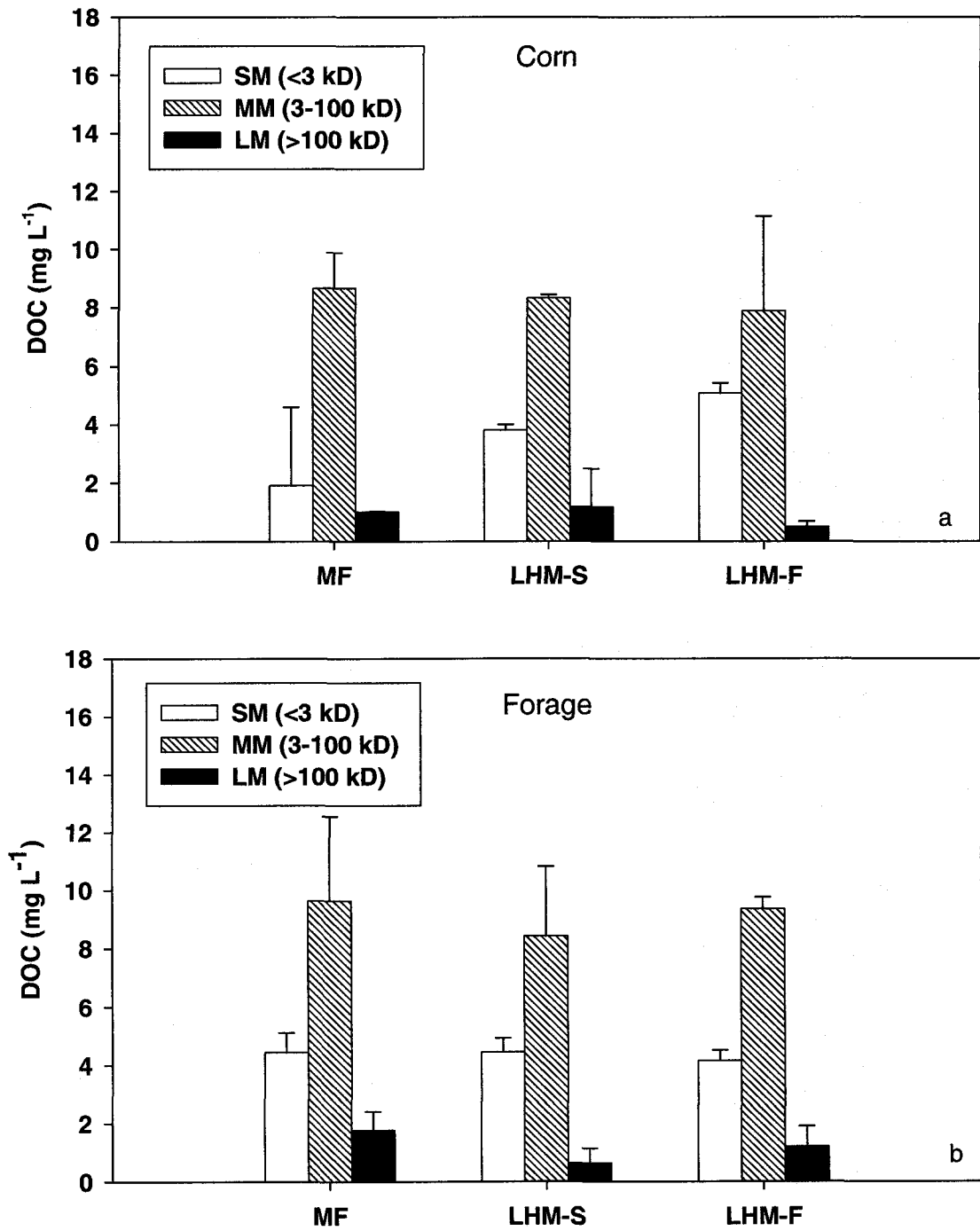


Fig. 8

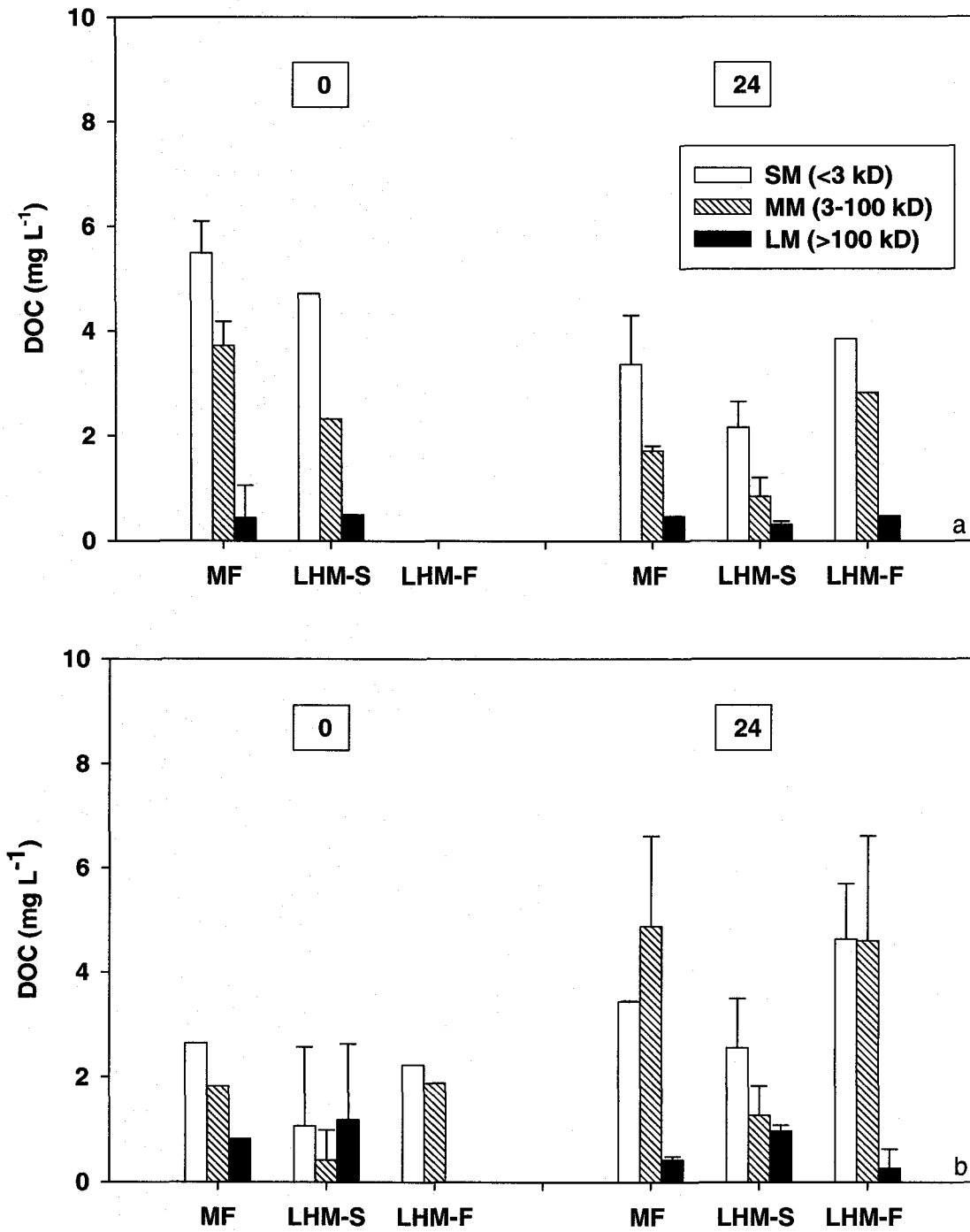


Fig. 9

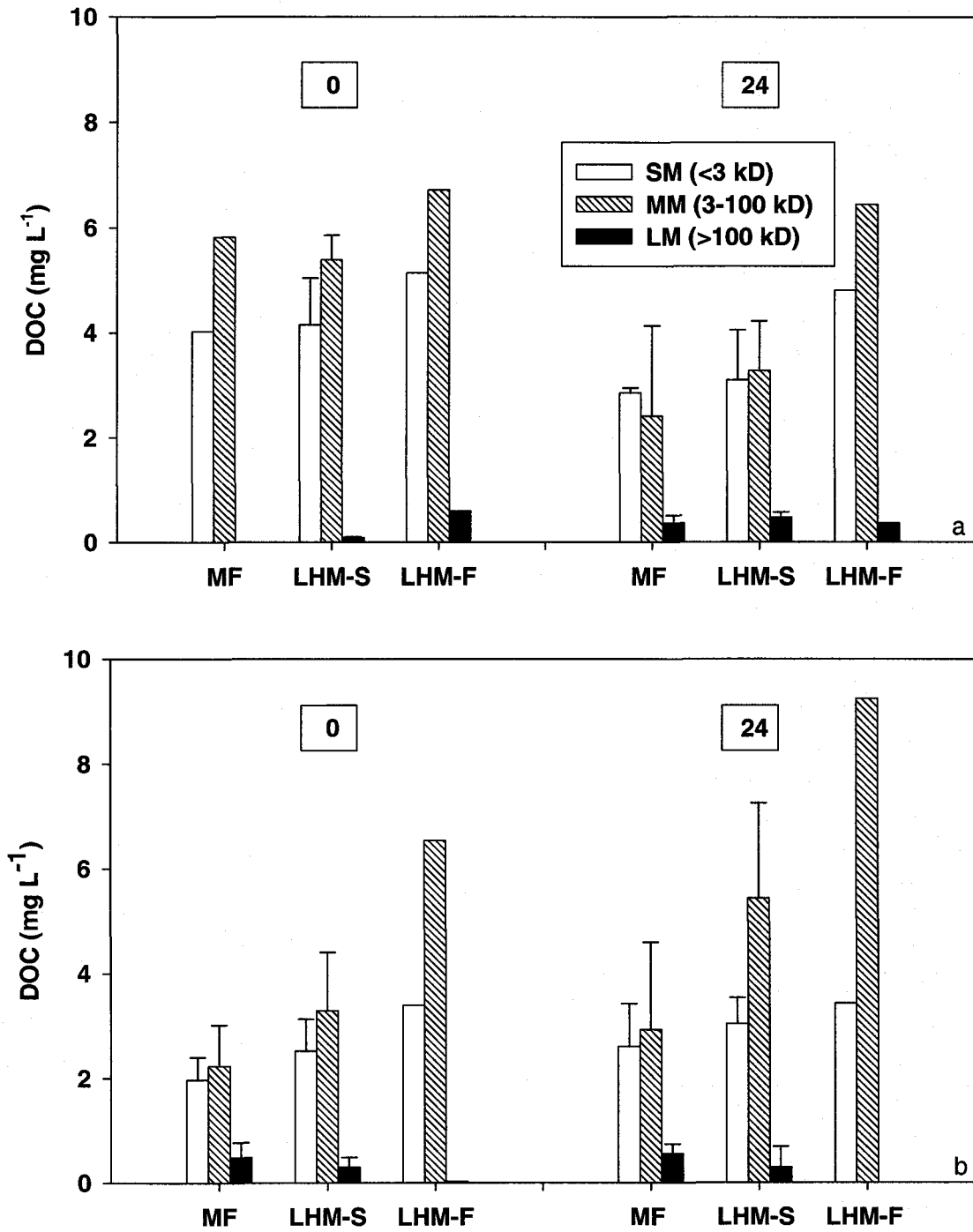


Fig. 10



SECTION III

ANNEXE A

**Effets d'application à long terme de lisier de porc sur
les concentrations et les charges en P dans l'eau
de ruissellement et de drainage**

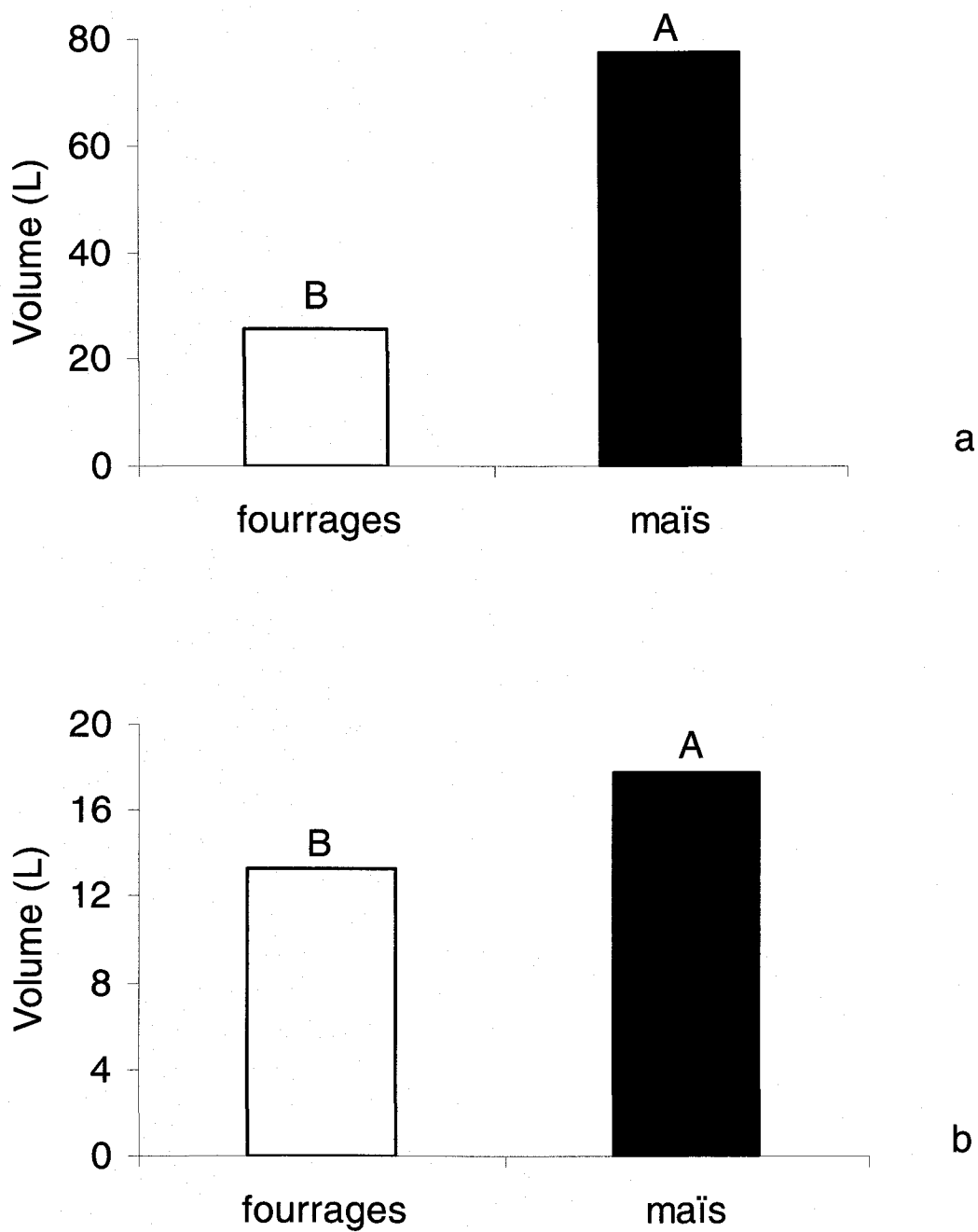


Figure 1. Volume moyen d'eau de ruissellement sous maïs et sous fourrages en 1996 (a) et en 1997 (b).

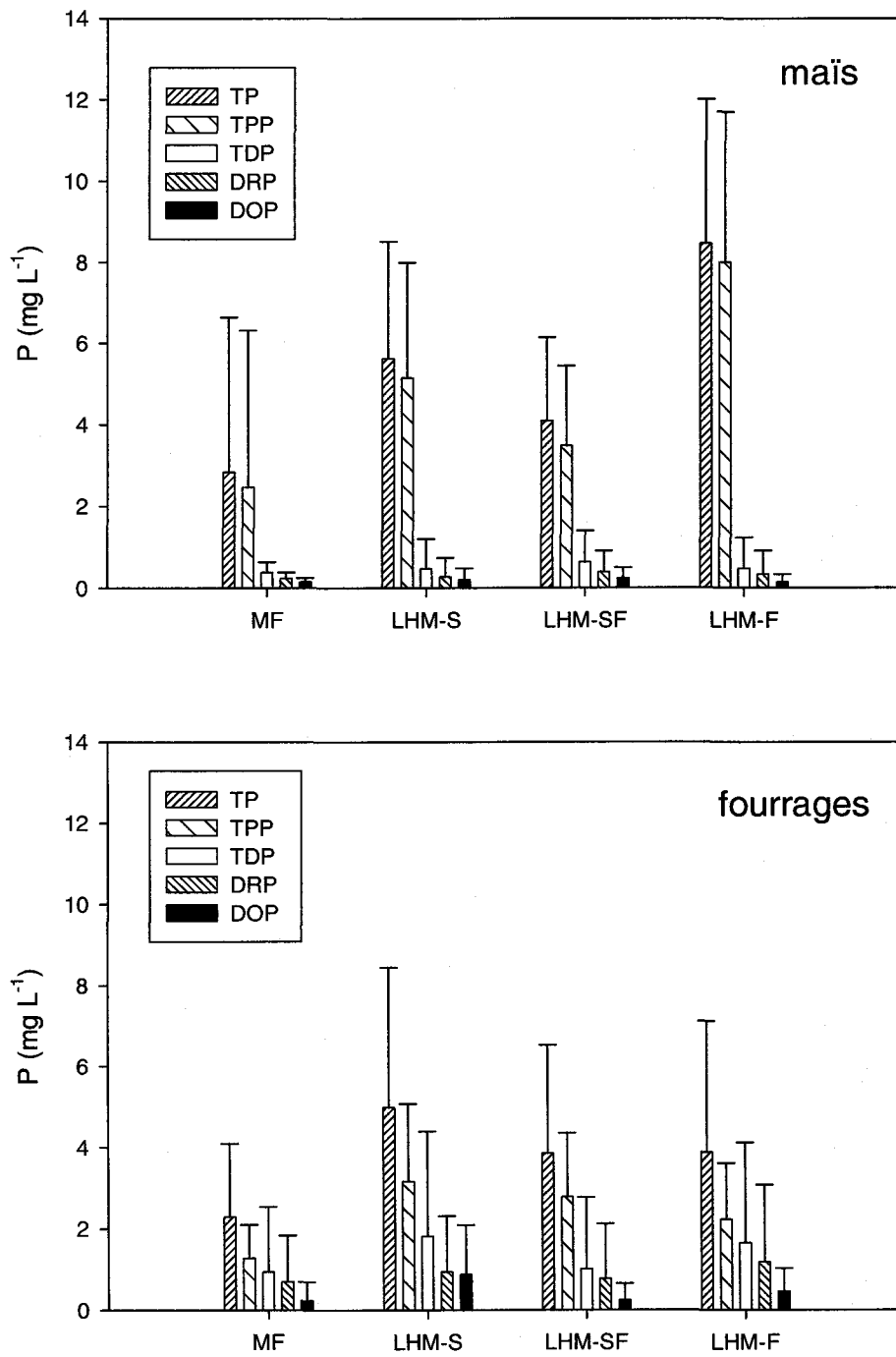


Figure 2. Concentrations des différentes formes de P sous maïs et sous fourrages en 1996 dans l'eau de ruissellement en fonction des traitements.

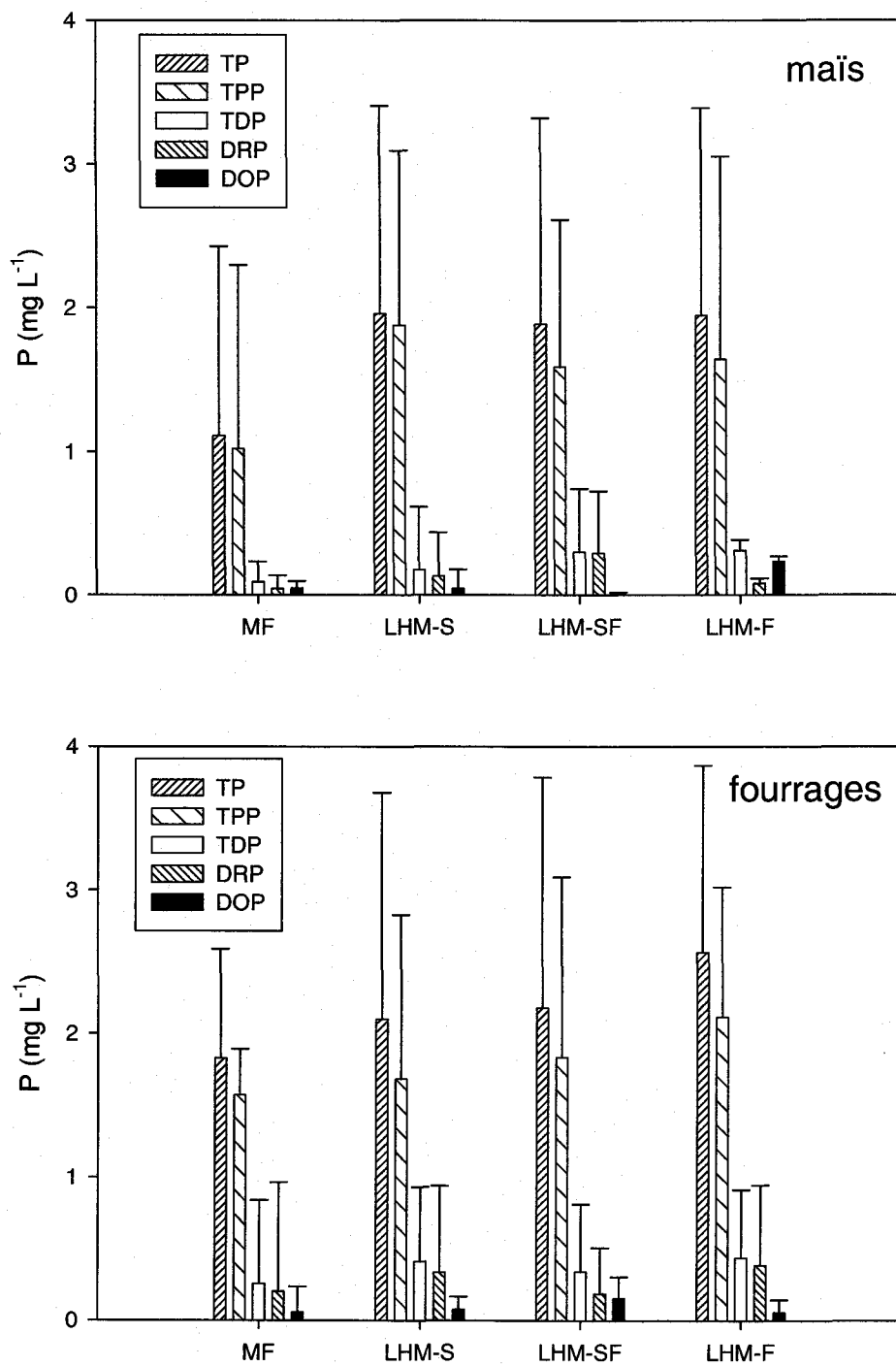


Figure 3. Concentrations des différentes formes de P sous maïs et sous fourrages en 1997 dans l'eau de ruissellement en fonction des traitements.

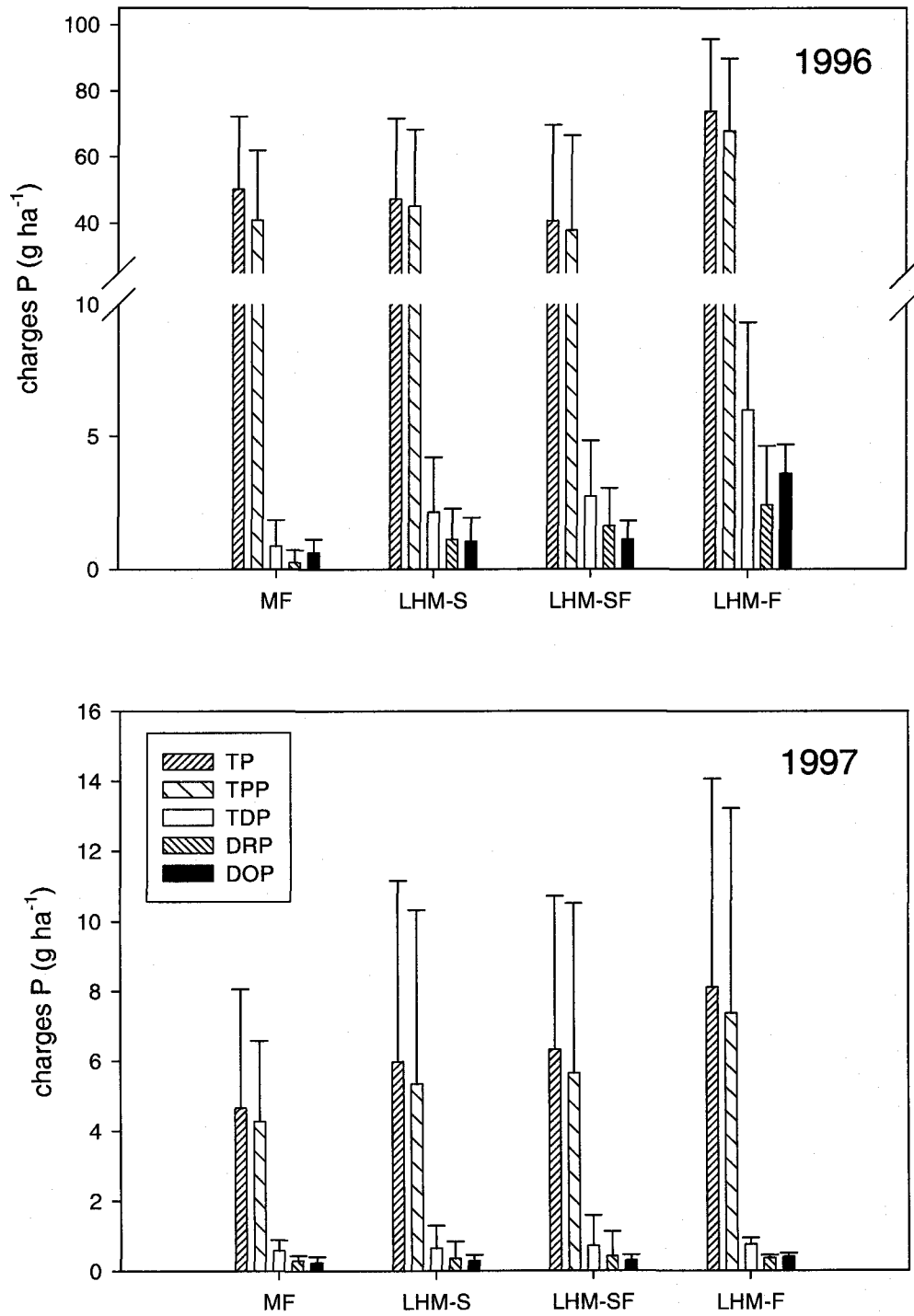


Figure 4. Charges moyennes des différentes formes de P sous maïs en 1996 et 1997 dans l'eau de ruissellement en fonction des traitements.

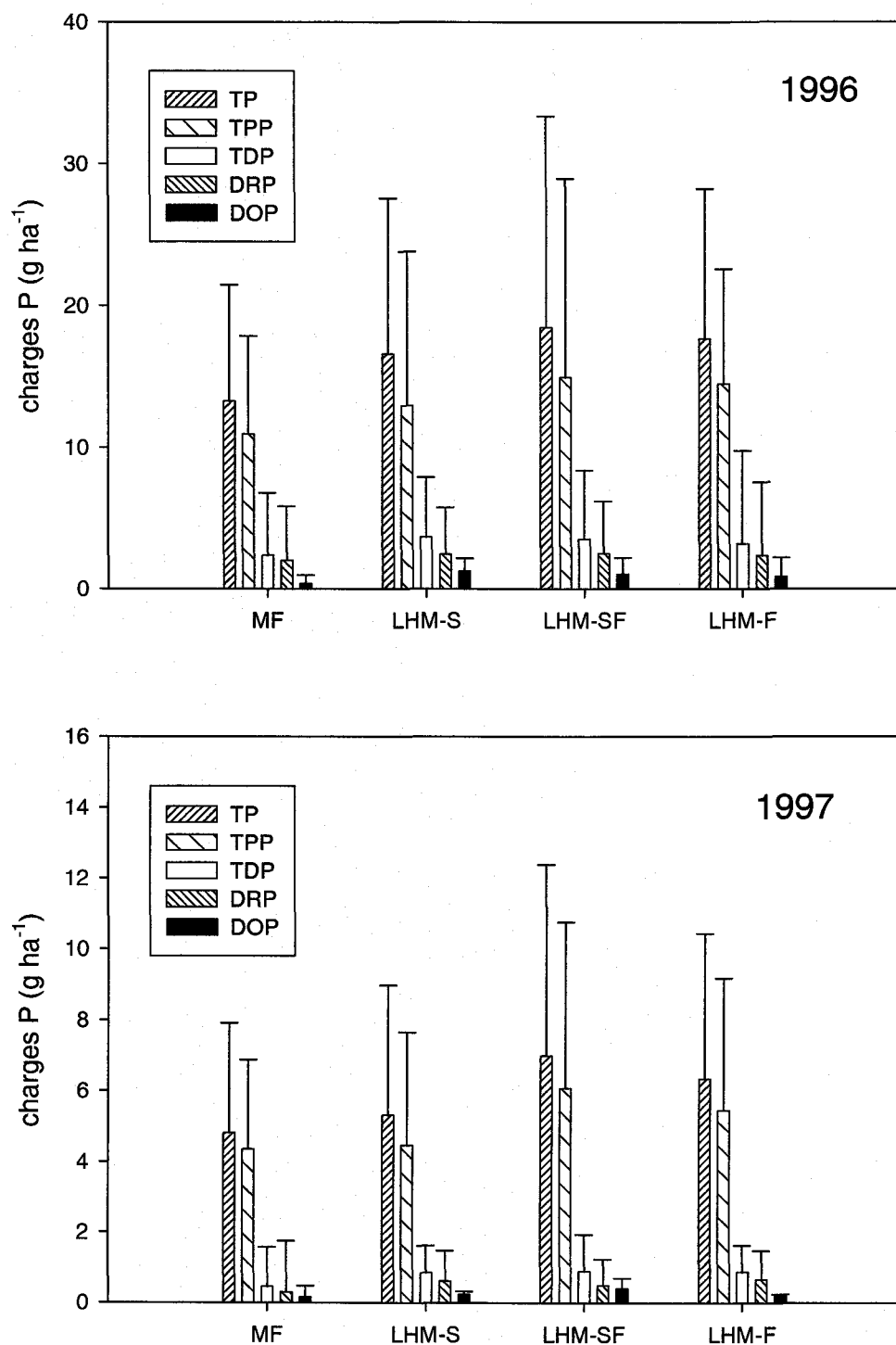


Figure 5. Charges moyennes des différentes formes de P sous fourrages en 1996 et 1997 dans l'eau de ruissellement en fonction des traitements.

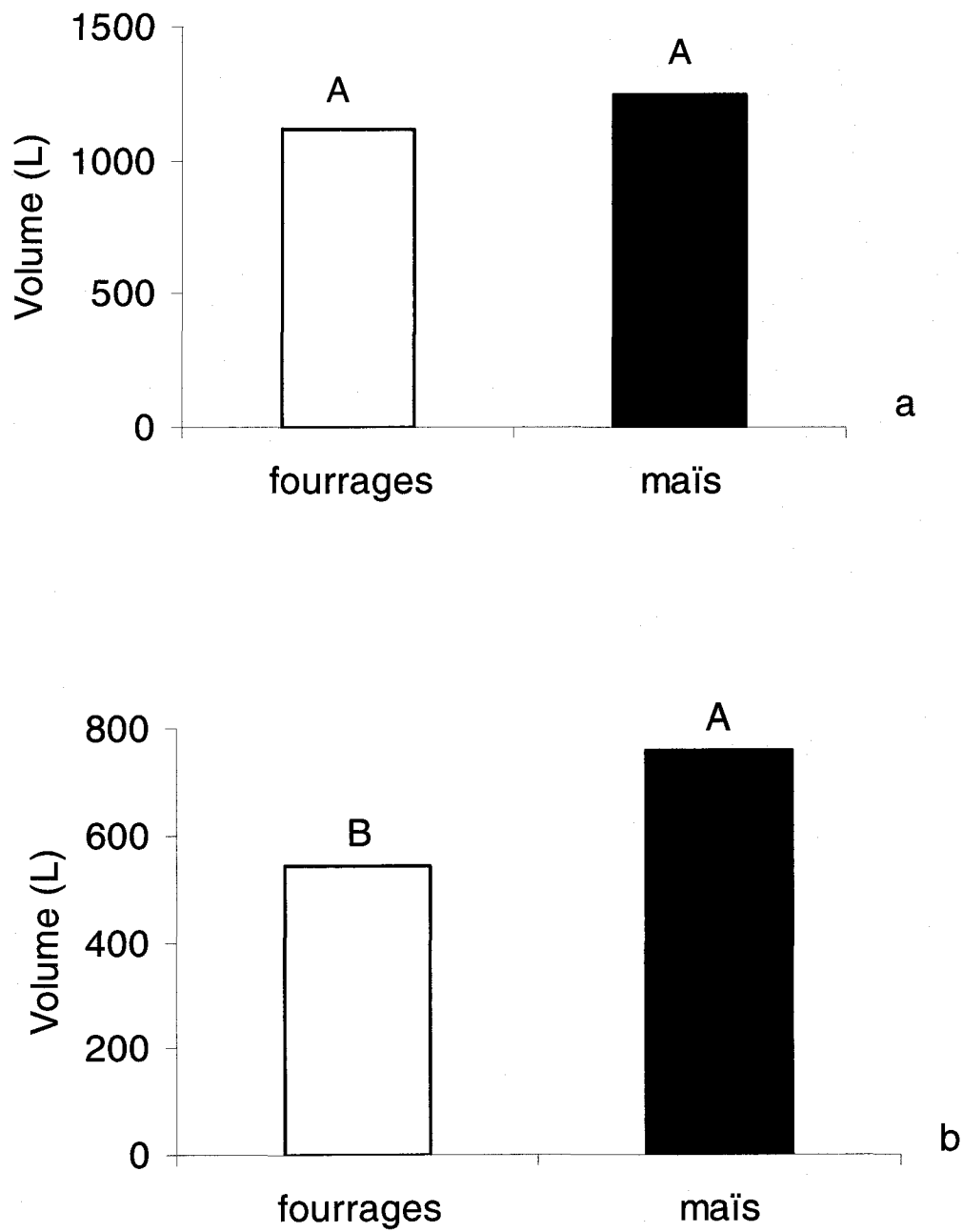


Figure 6. Volume moyen d'eau de drainage sous maïs et sous fourrages en 1996 (a) et en 1997 (b).

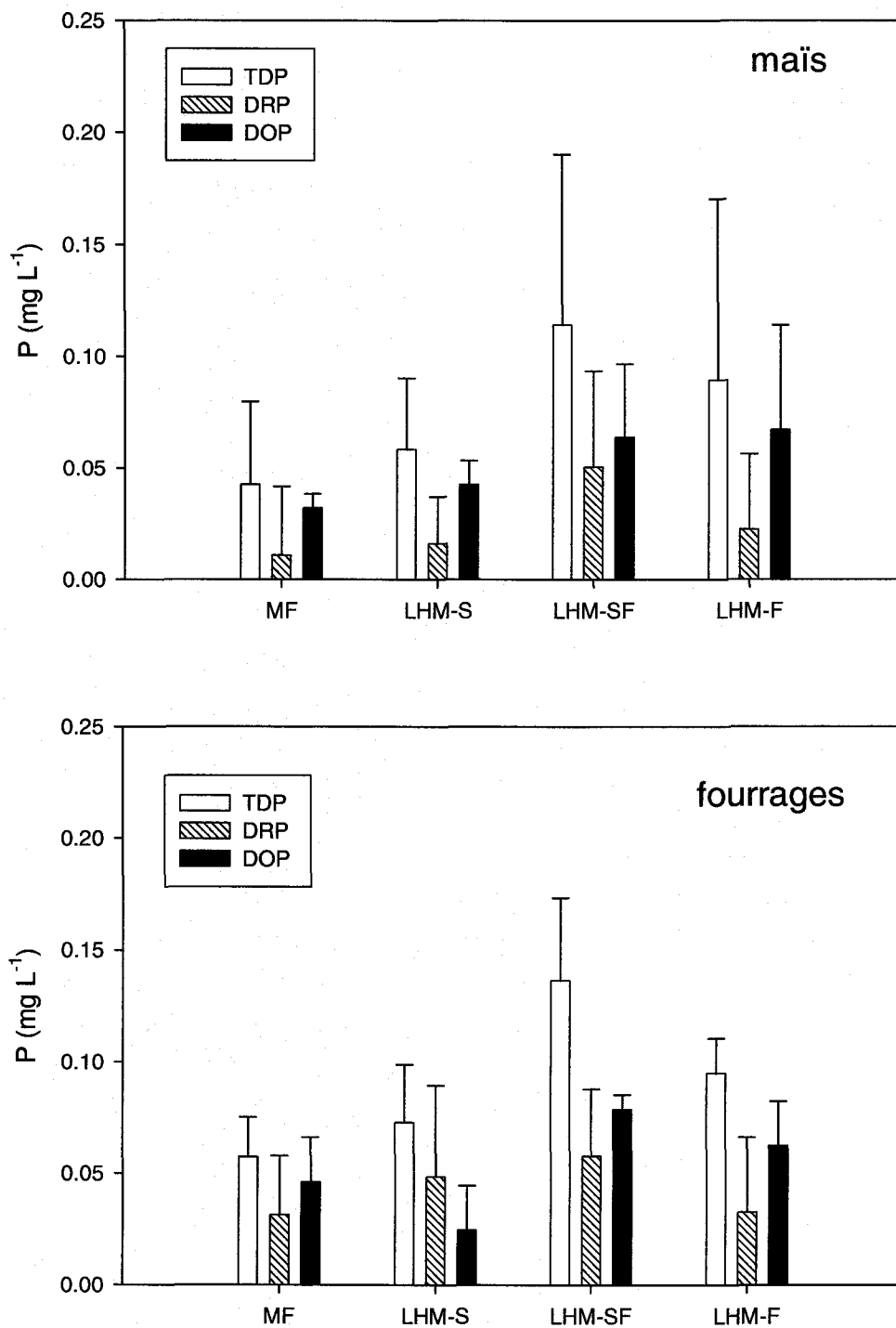


Figure 7. Concentrations des différentes formes de P sous maïs et sous fourrages en 1996 dans l'eau de drainage en fonction des traitements.

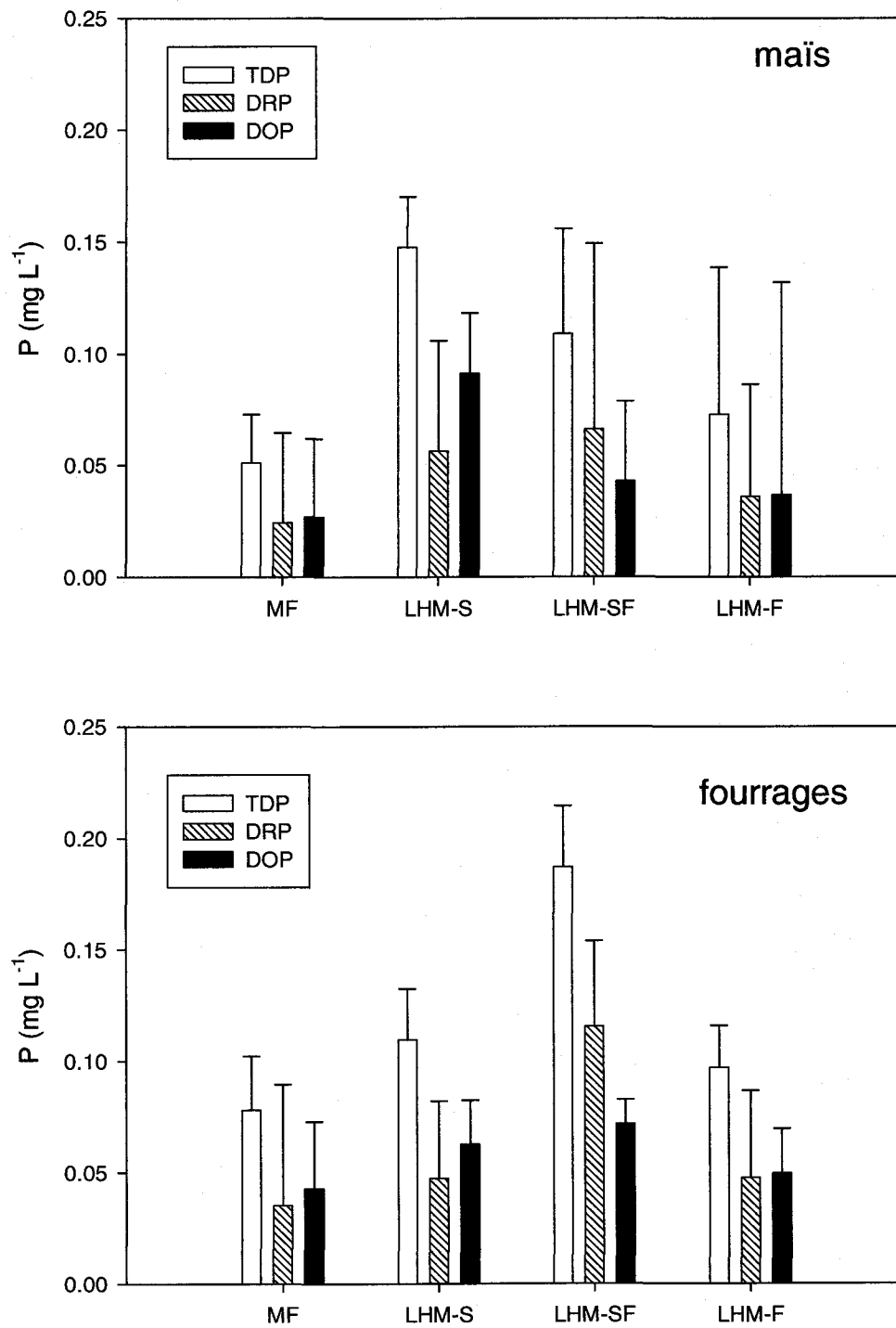


Figure 8. Concentrations des différentes formes de P sous maïs et sous fourrages en 1997 dans l'eau de drainage en fonction des traitements.

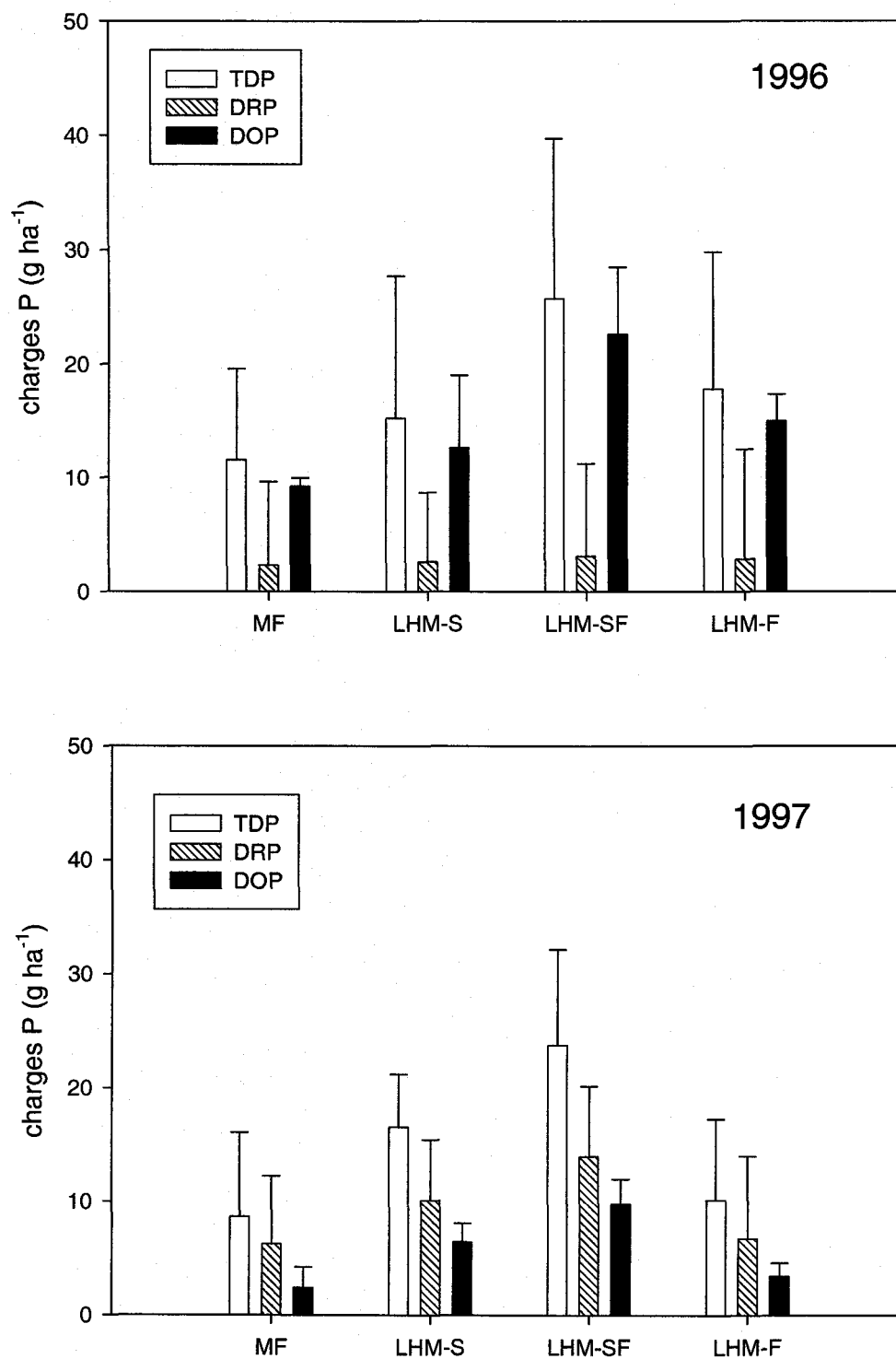


Figure 9. Charges moyennes des différentes formes de P sous maïs en 1996 et 1997 dans l'eau de drainage en fonction des traitements.

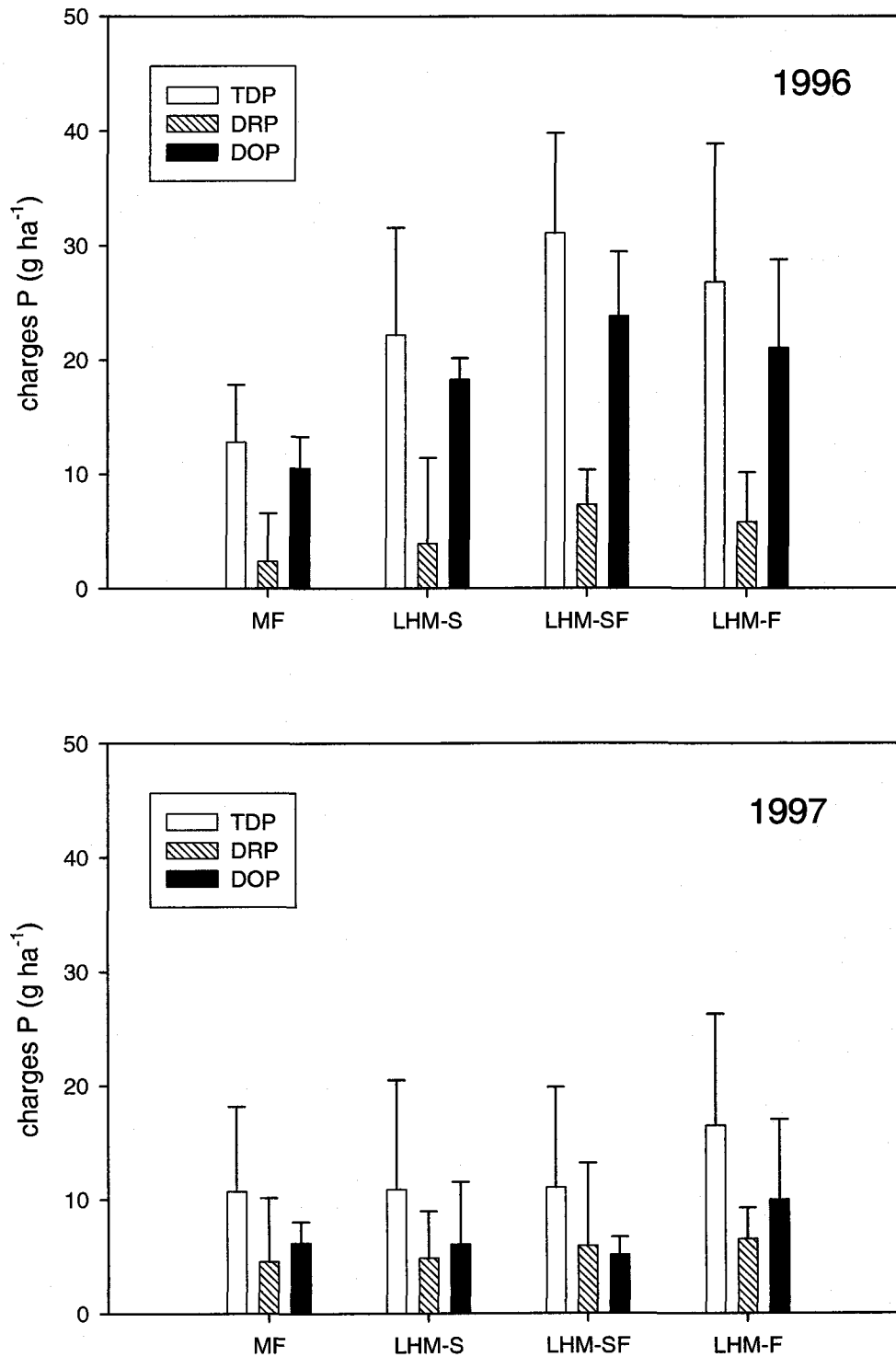


Figure 10. Charges moyennes des différentes formes de P sous fourrages en 1996 et 1997 dans l'eau de drainage en fonction des traitements.

Tableau 1. Corrélations entre les différentes formes de P dans le sol[†] et dans l'eau de ruissellement en 1996 et 1997 sous maïs et sous fourrages

	maïs				fourrages			
	DRP ^z	TDP ^y	TPP ^x	TP ^w	DRP	TDP	TPP	TP
ruissellement - 96								
P _w	0,42	0,48	-0,56	-0,52	NS	NS	0,18	0,45
M3P	0,60*	0,64*	-0,47	-0,41	-0,46	-0,46	0,35	-0,17
PAI	0,55	0,58	-0,36	-0,30	0,62*	0,50	0,40	0,19
DSPS _{ox}	NS	NS	-0,30	-0,30	-0,21	-0,19	NS	NS
ruissellement - 97								
	DRP	TDP	TPP	TP	DRP	TDP	TPP	TP
P _w	0,36	0,42	0,27	NS	-0,52	-0,34	-0,24	-0,19
M3P	0,22	0,28	0,29	0,17	-0,55	-0,34	-0,19	-0,24
PAI	0,27	0,32	0,35	0,22	-0,48	-0,29	-0,20	-0,24
DSPS _{ox}	NS	NS	0,16	0,14	-0,17	-0,37	NS	NS

[†]P_w : P soluble à l'eau; M3P : P extractible au Mehlich-III; PAI : degré de saturation exprimé par le ratio M3P/M3Al (PAI); DSPS_{ox} : degré de saturation exprimé par le rapport : P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox}).

^zDRP : phosphore dissous réactif au molybdate

^yTDP : phosphore total dissous.

^xTPP : phosphore total particulaire.

^wTP : phosphore total.

*, **, *** significatif à P < 0,10, 0,05, et 0,01 respectivement.

NS, non significatif.

Tableau 2. Corrélations entre les différentes formes de P dans le sol¹ et dans l'eau de drainage en 1996 et 1997 sous maïs et sous fourrages

drainage - 96	maïs		fourrages	
	DRP ²	TDP ^y	DRP	TDP
P _w	0,18	NS	0,91***	0,92***
M3P	0,16	NS	0,54	0,50
PAI	0,31	0,22	0,37	0,32
DSPS _{ox}	0,77**	0,69*	0,78**	0,73**
		DOP ^x		DOP
		NS		0,93***
		NS		0,46
		0,11		0,27
		0,57		0,68*

drainage - 97	maïs		fourrages	
	DRP	TDP	DRP	TDP
P _w	0,10	-0,11	0,39	0,30
M3P	0,13	NS	0,46	0,34
PAI	NS	NS	0,33	0,24
DSPS _{ox}	0,54	0,27	0,16	0,31
		DOP		DOP
		-0,29		NS
		-0,16		NS
		NS		NS
		NS		0,55

¹P_w : P soluble à l'eau; M3P : P extractible au Mehlich-III; PAI : degré de saturation exprimé par le ratio M3P/M3Al (PAI); DSPS_{ox} : degré de saturation exprimé par le rapport : P_{ox}/(Fe_{ox}+Al_{ox}).

²DRP : phosphore dissous réactif au molybdate

^yTDP : phosphore total dissous.

^xDOP : phosphore organique dissous.

*, **, *** significatif à P < 0,10, 0,05, et 0,01 respectivement.

NS, non significatif.

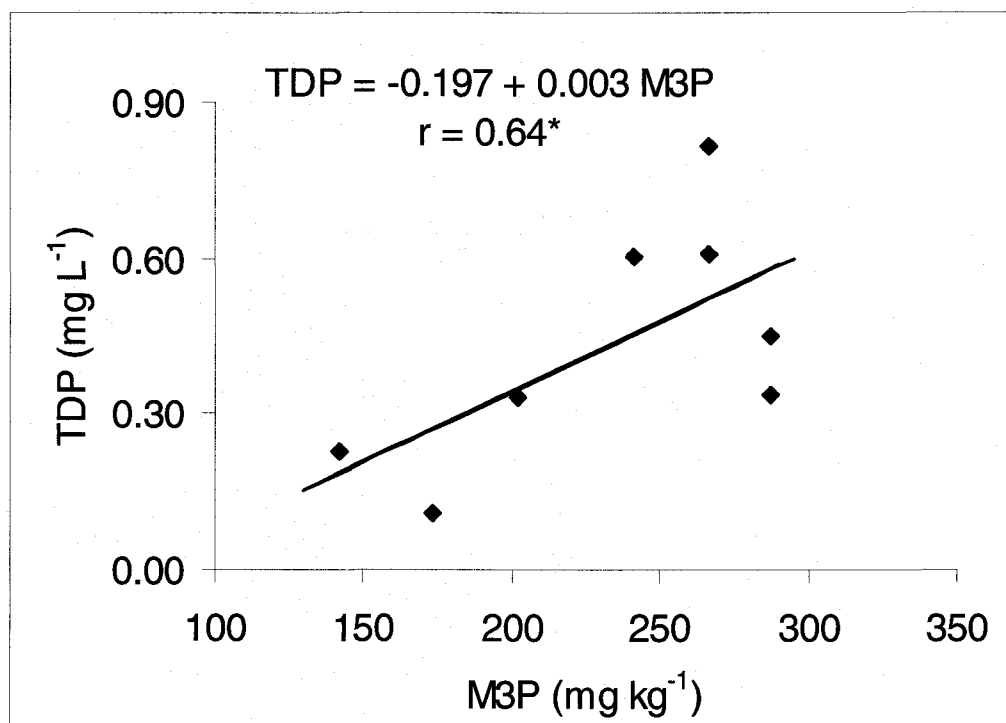
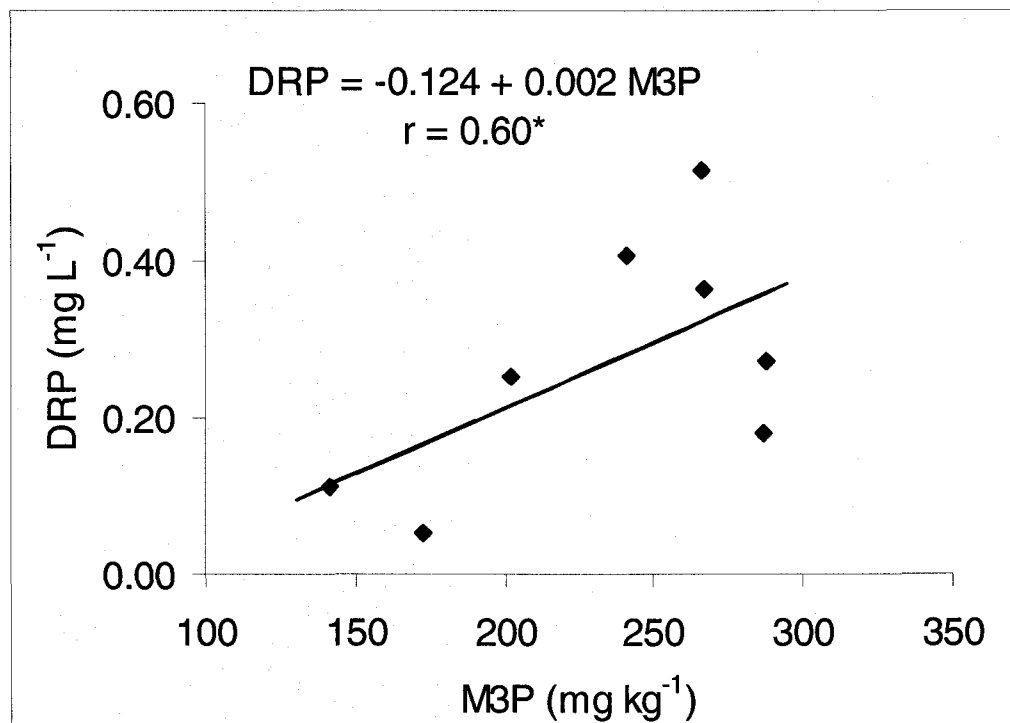


Figure 11. Corrélations entre les concentrations des formes DRP et TDP avec les concentrations en M3P sous maïs dans l'eau de ruissellement en 1996.

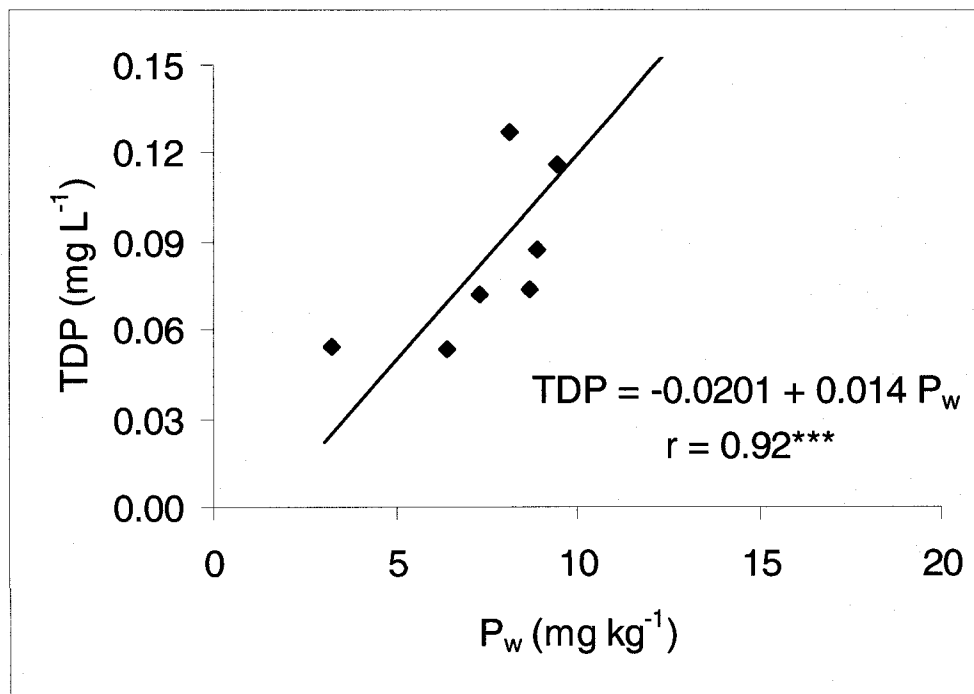
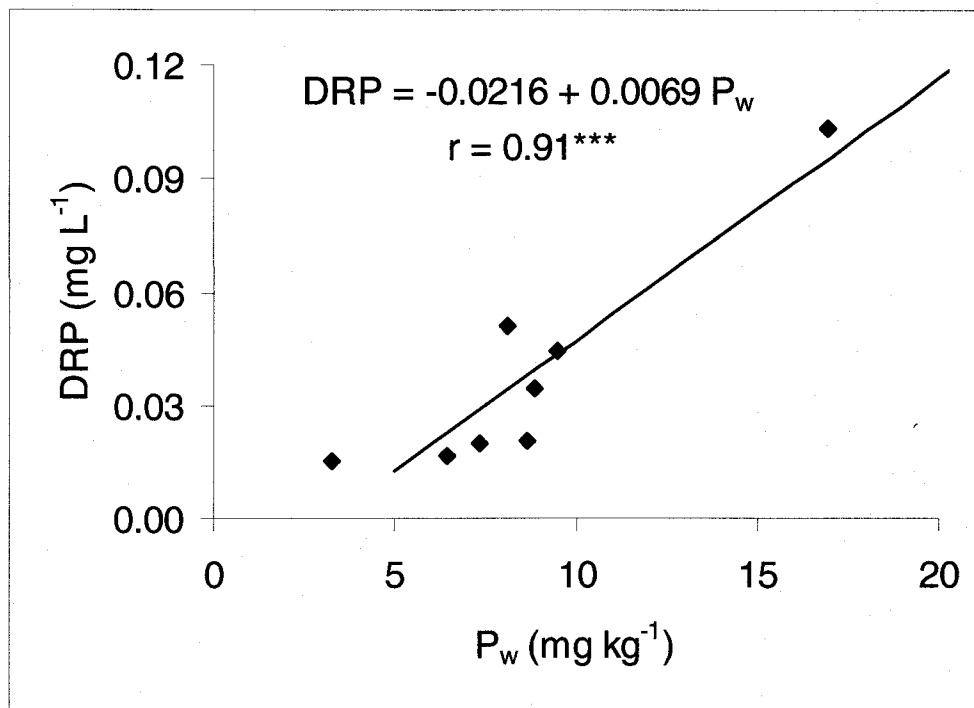


Figure 12. Corrélations entre les concentrations des formes DRP et TDP avec les concentrations en P_w sous fourrages dans l'eau de drainage en 1996.



ANNEXE B

**Relations entre les différentes formes de P, de Cu et le COD
dans l'eau de ruissellement et de drainage**

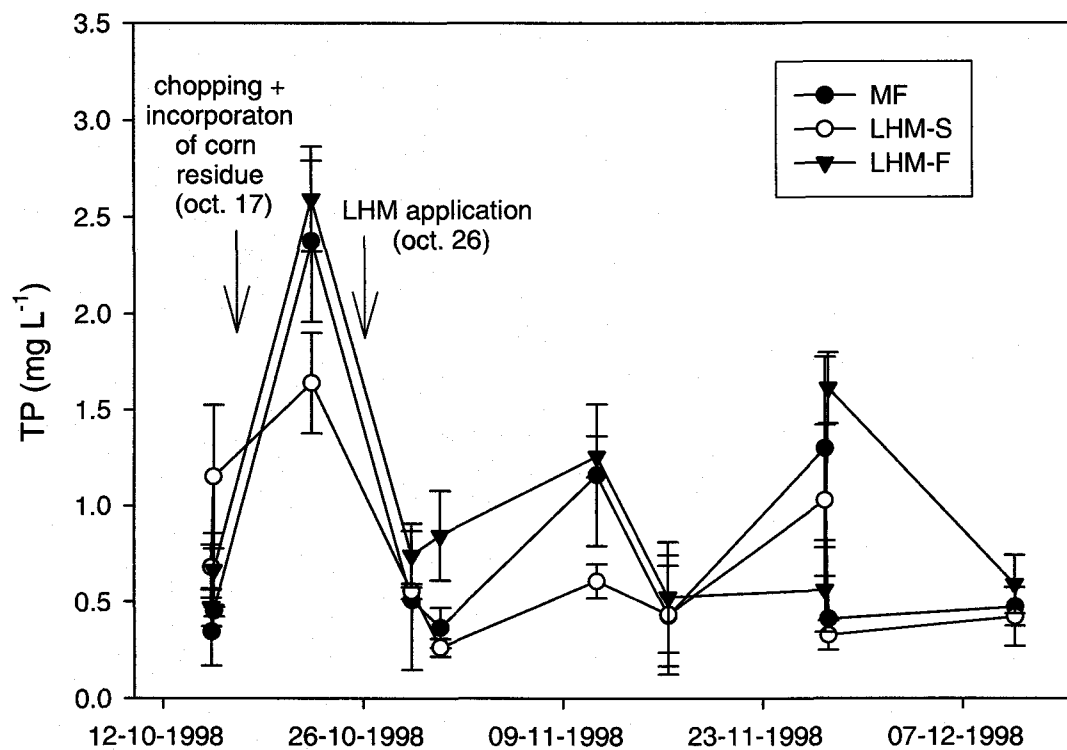


Figure 1. Variations des concentrations de TP dans l'eau de ruissellement sous maïs durant l'automne 1998.

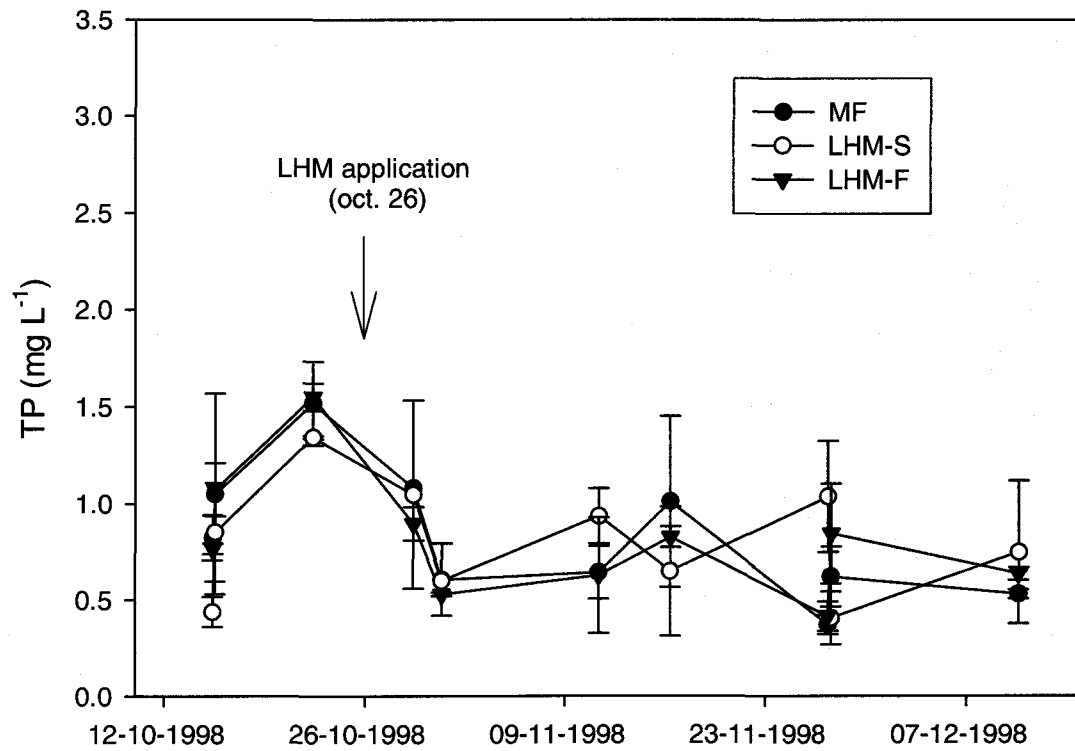


Figure 2. Variations des concentrations de TP dans l'eau de ruissellement sous fourrages durant l'automne 1998.

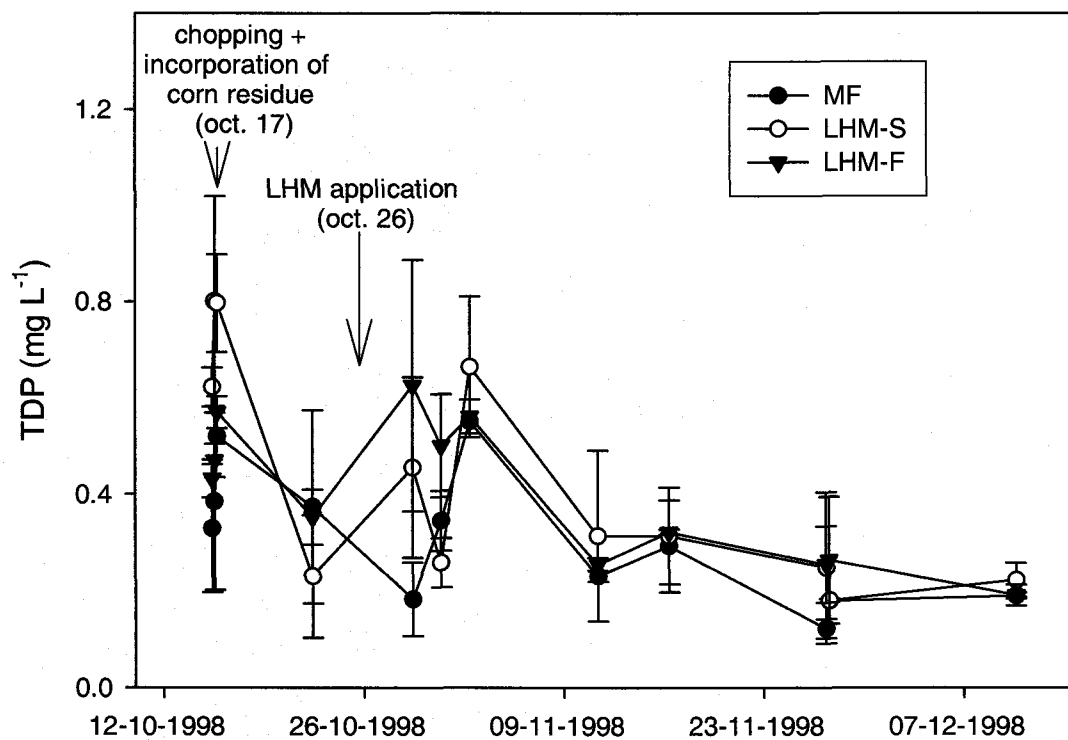


Figure 3. Variations des concentrations de TDP dans l'eau de ruissellement sous maïs durant l'automne 1998.

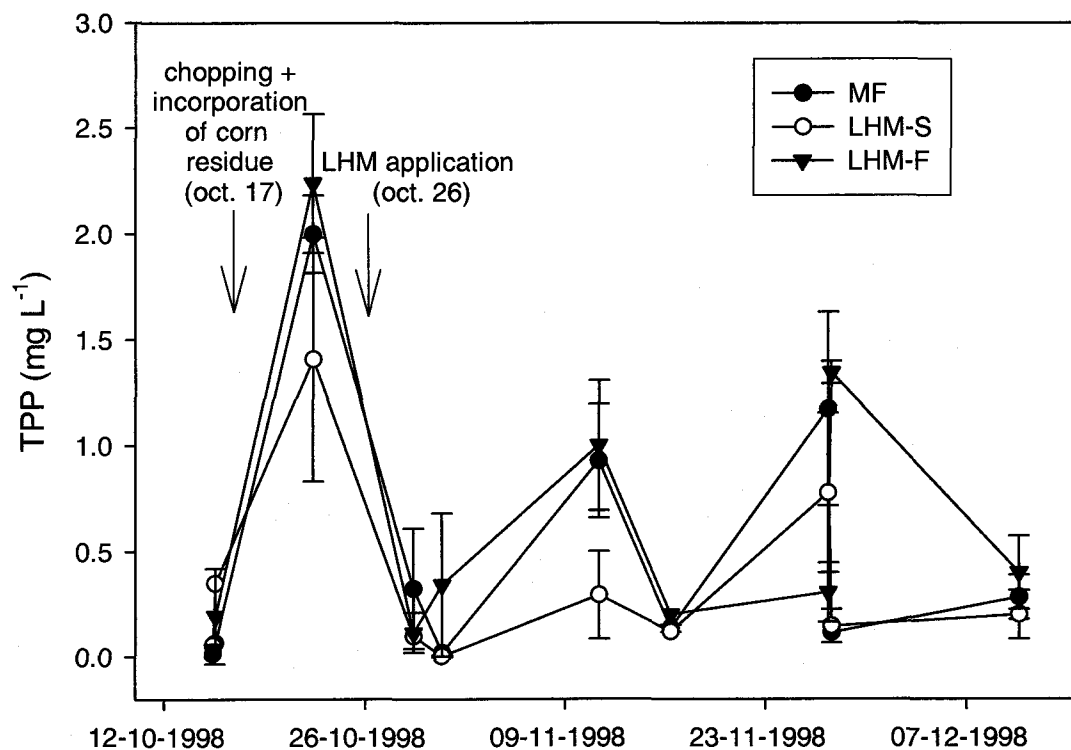


Figure 4. Variations des concentrations de TPP dans l'eau de ruissellement sous maïs durant l'automne 1998.

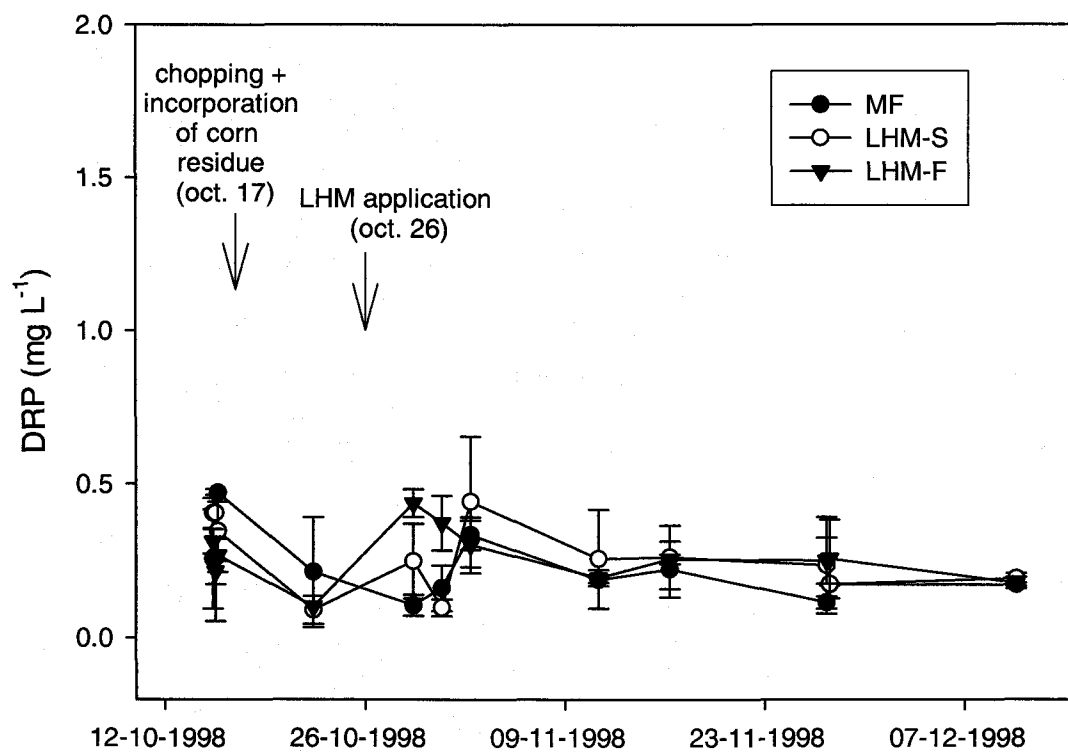


Figure 5. Variations des concentrations de DRP dans l'eau de ruissellement sous maïs durant l'automne 1998.

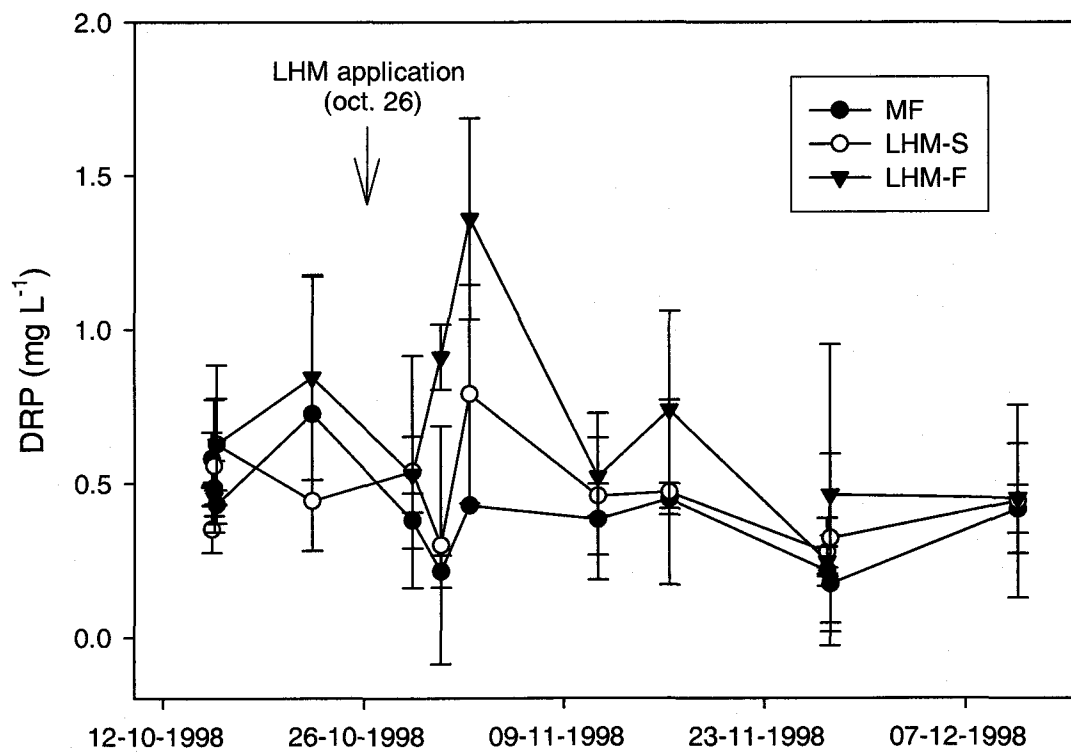


Figure 6. Variations des concentrations de DRP dans l'eau de ruissellement sous fourrages durant l'automne 1998.

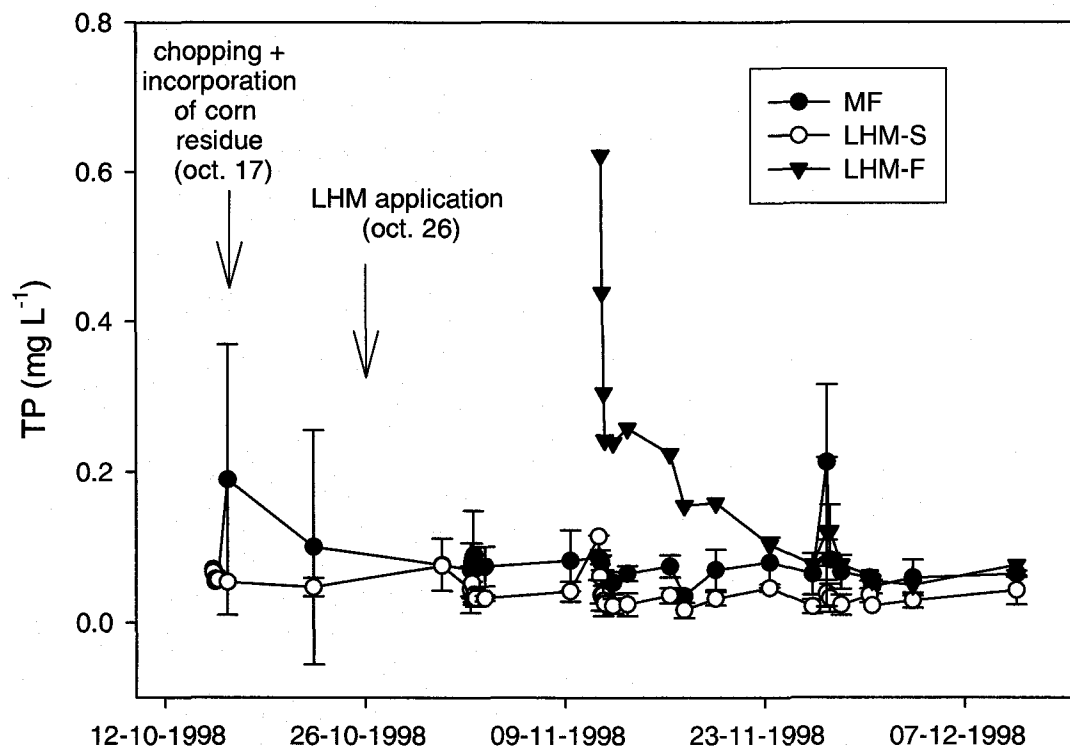


Figure 7. Variations des concentrations de TP dans l'eau de drainage sous maïs durant l'automne 1998.

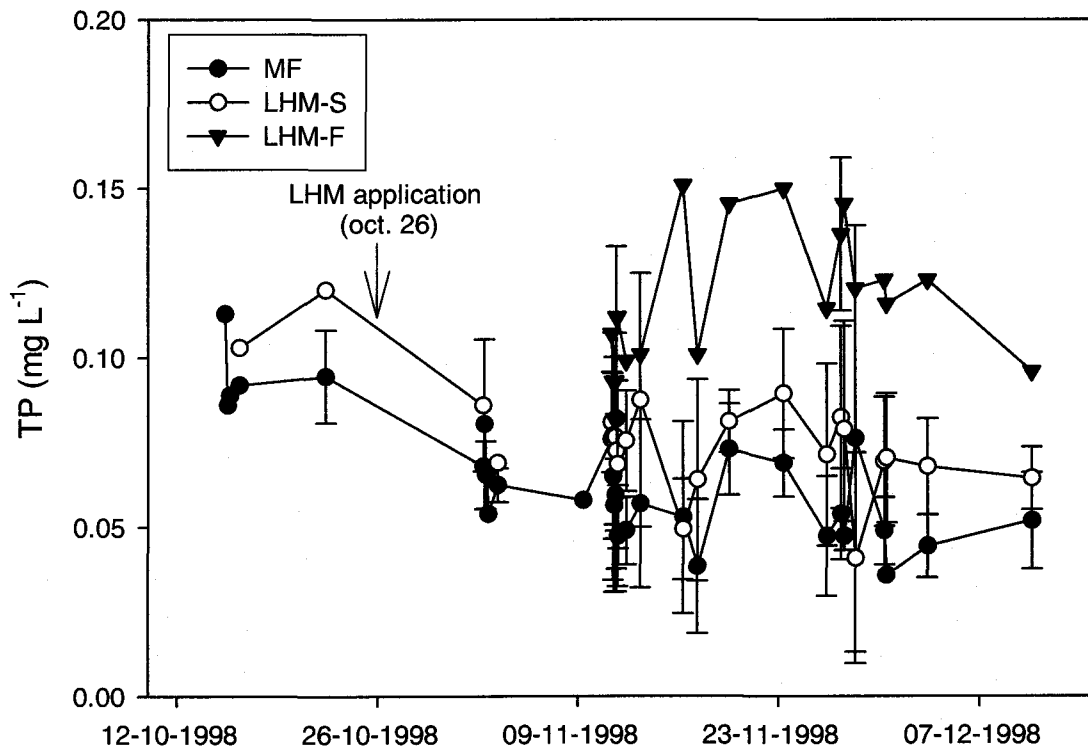


Figure 8. Variations des concentrations de TP dans l'eau de drainage sous fourrages durant l'automne 1998.

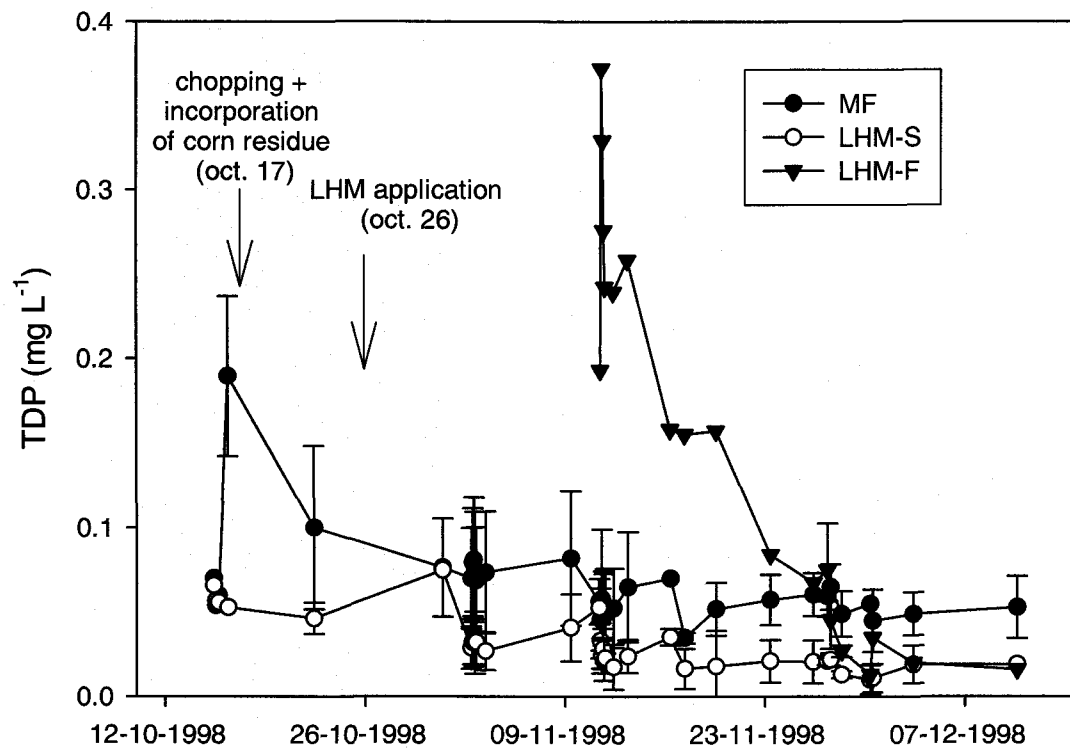


Figure 9. Variations des concentrations de TDP dans l'eau de drainage sous maïs durant l'automne 1998.

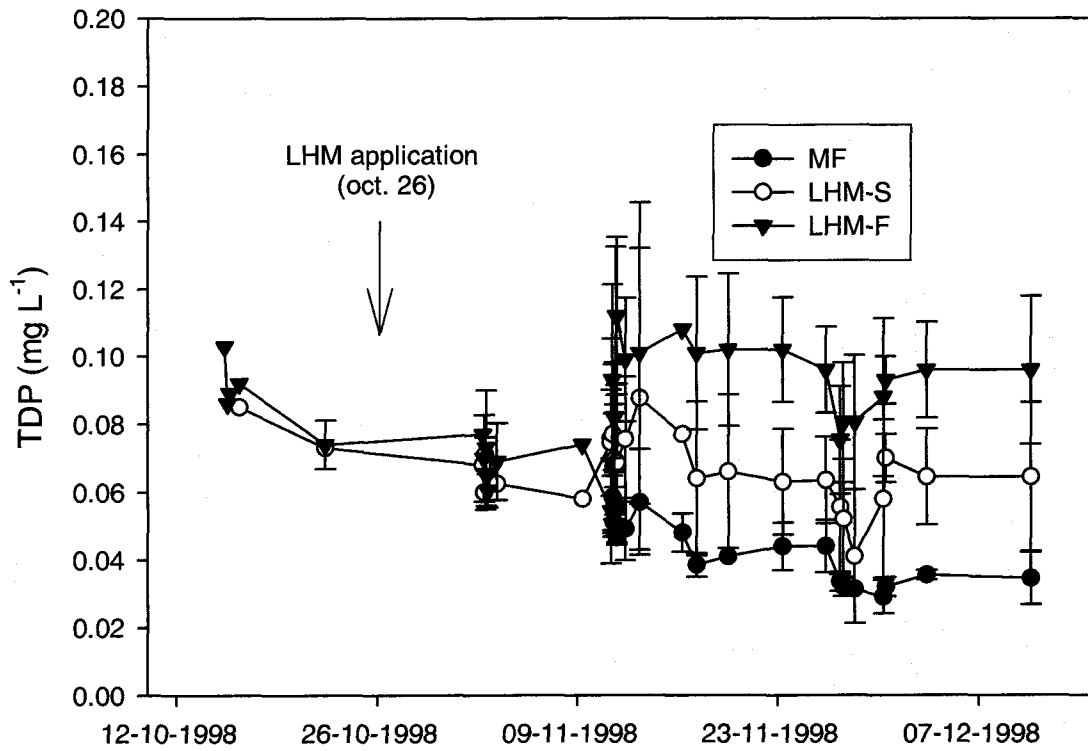


Figure 10. Variations des concentrations de TDP dans l'eau de drainage sous fourrages durant l'automne 1998.

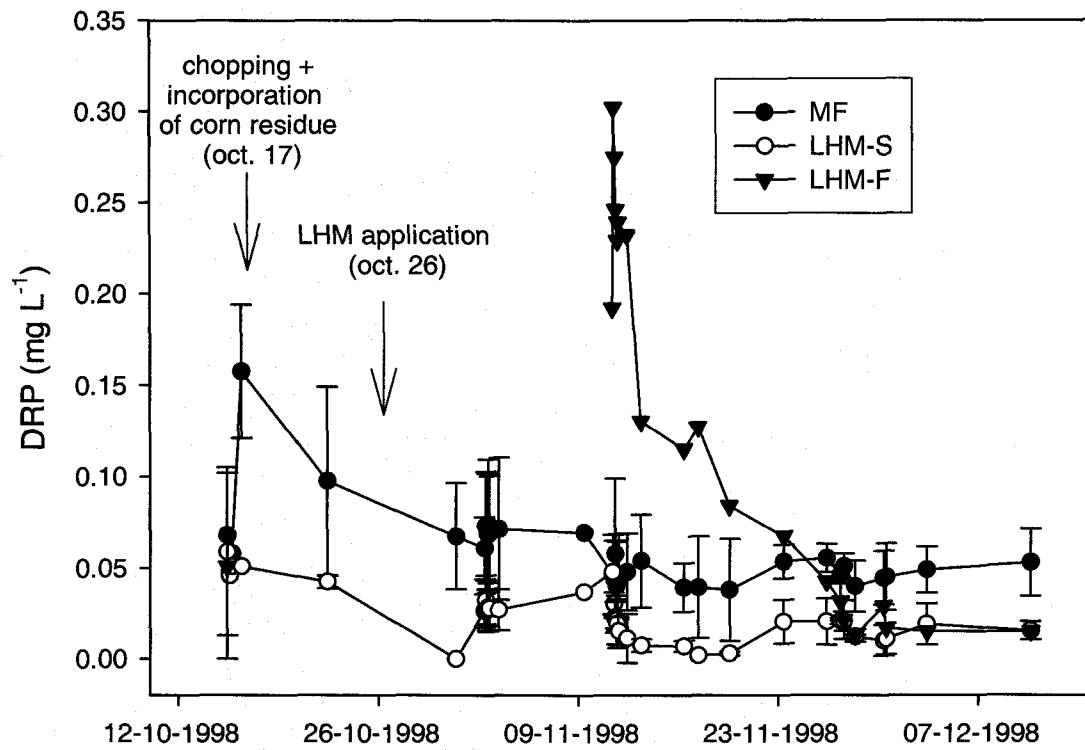


Figure 11. Variations des concentrations de DRP dans l'eau de drainage sous maïs durant l'automne 1998.

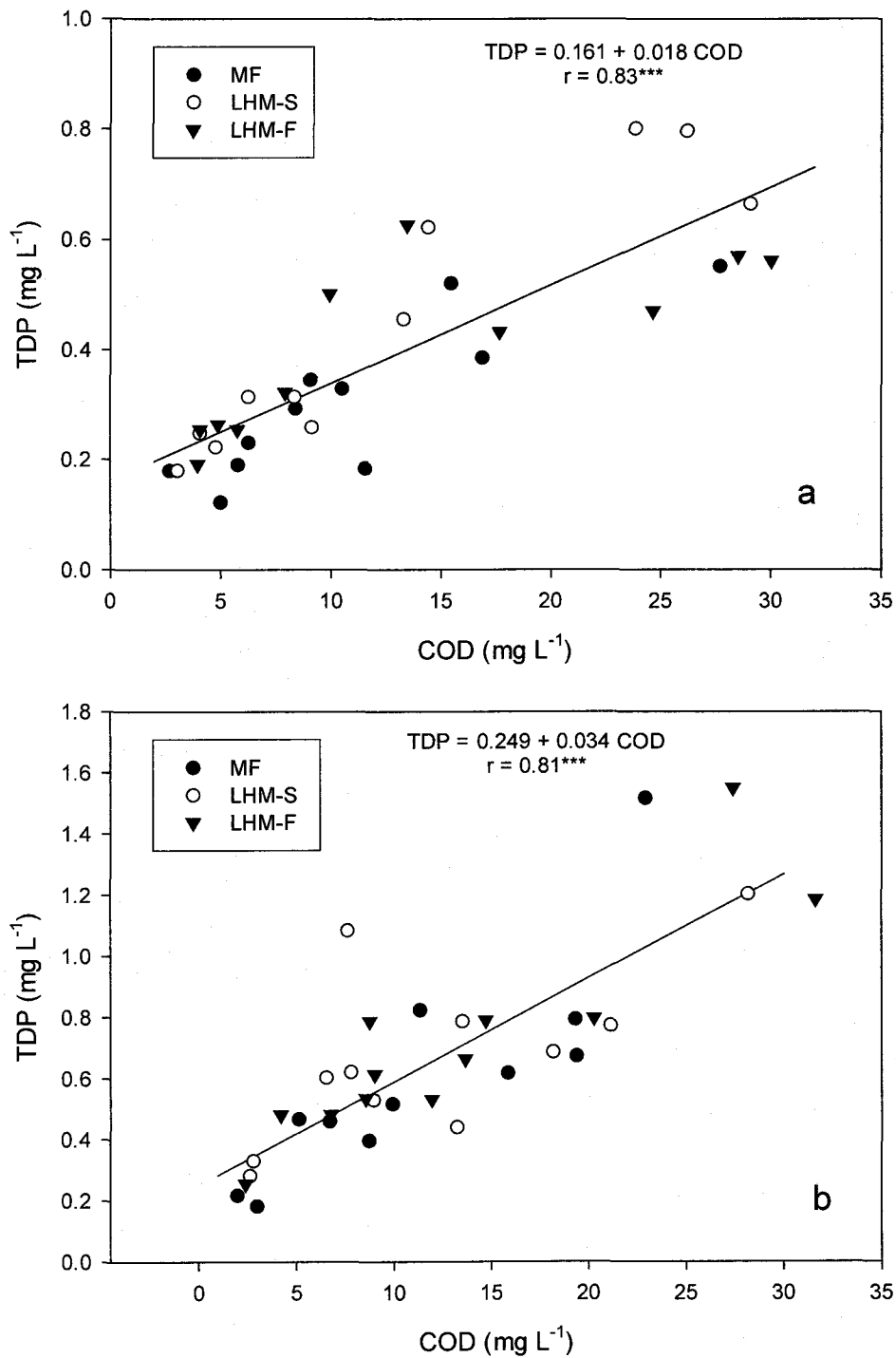


Figure 12. Corrélations entre les formes de TDP et le COD dans l'eau de ruissellement sous maïs (a) et sous fourrages (b).

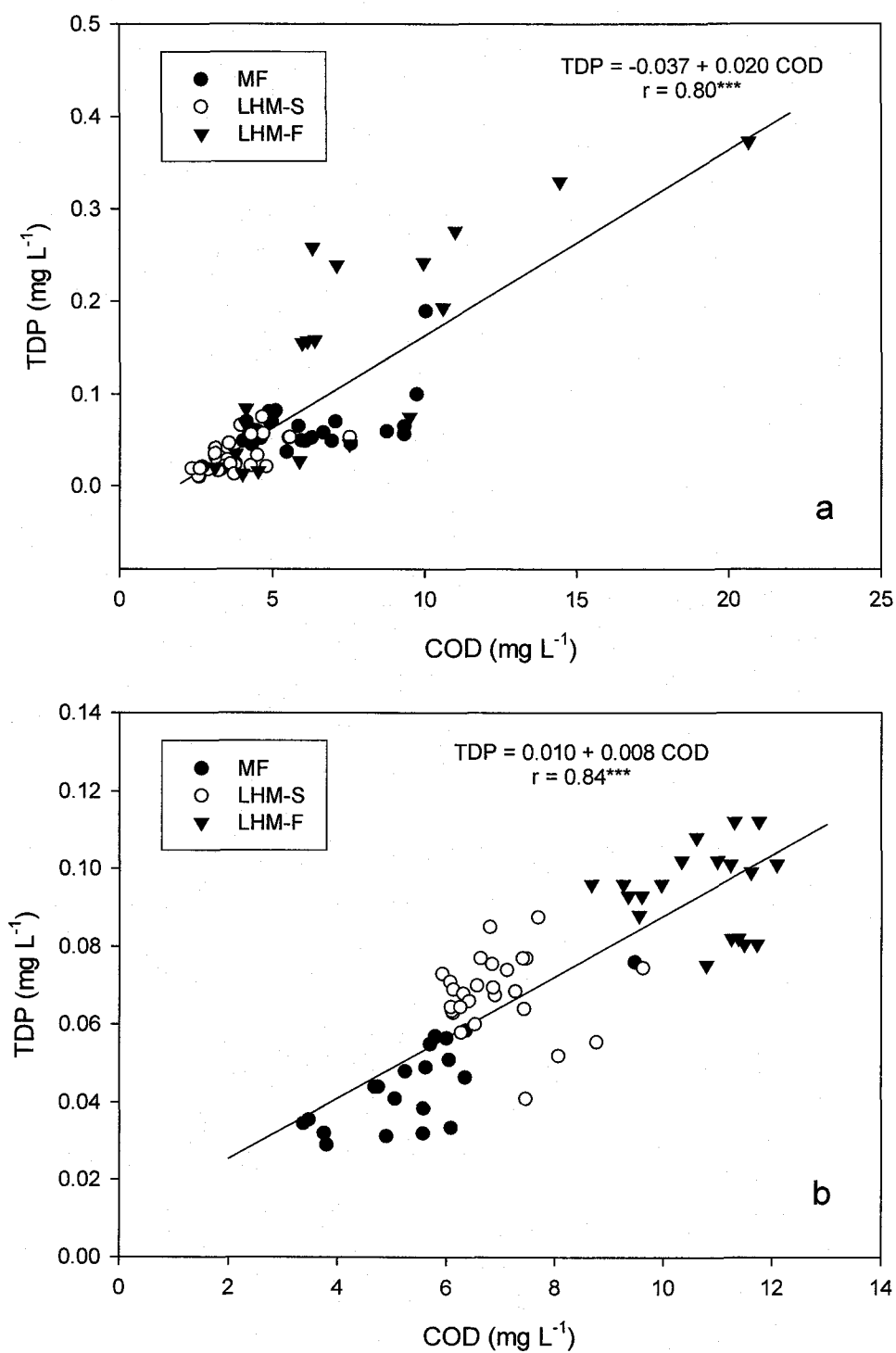


Figure 13. Corrélations entre les formes de TDP et le COD dans l'eau de drainage sous maïs (a) et sous fourrages (b).

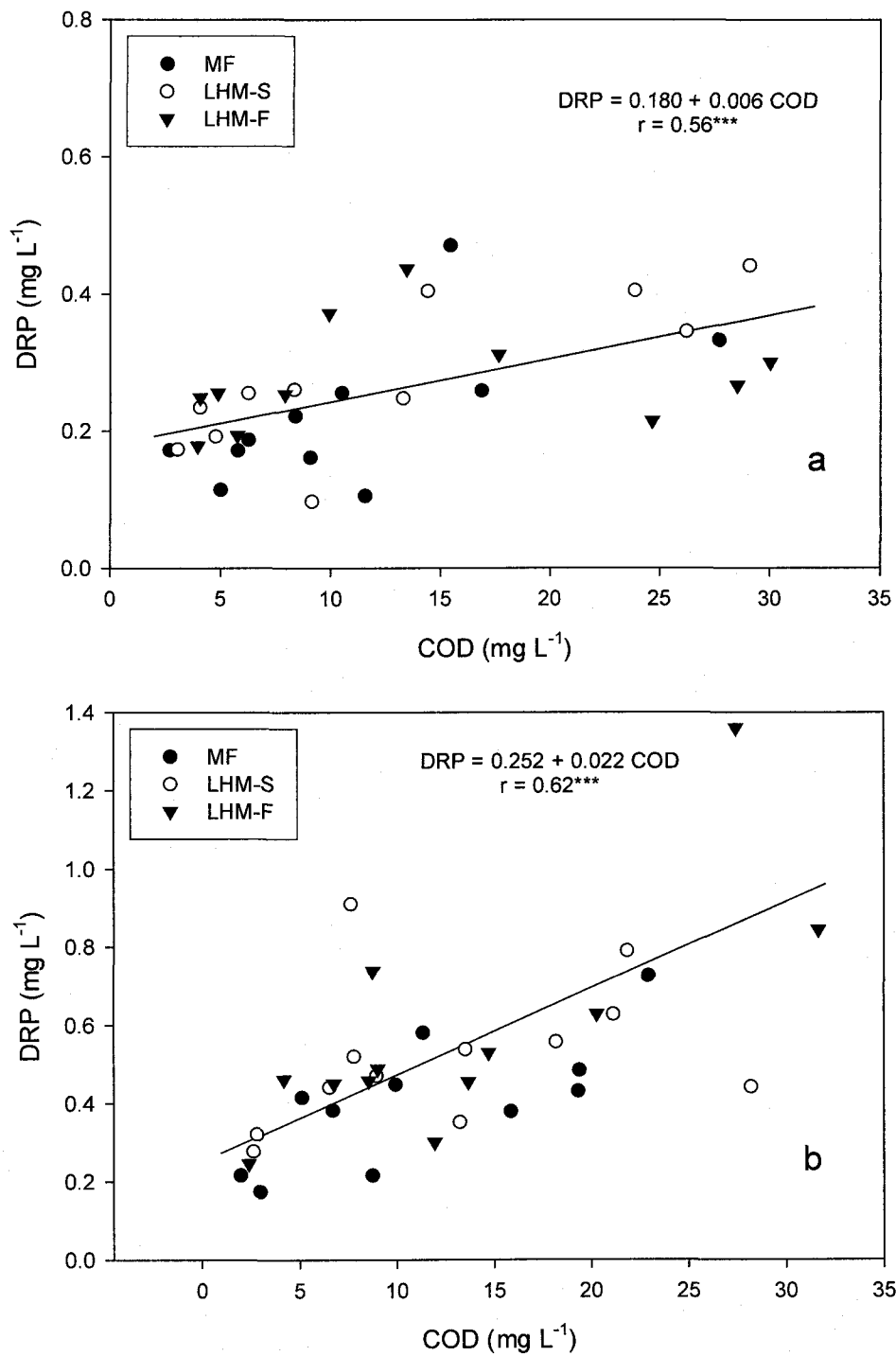


Figure 14. Corrélations entre les formes de DRP et le COD dans l'eau de ruissellement sous maïs (a) et sous fourrages (b).

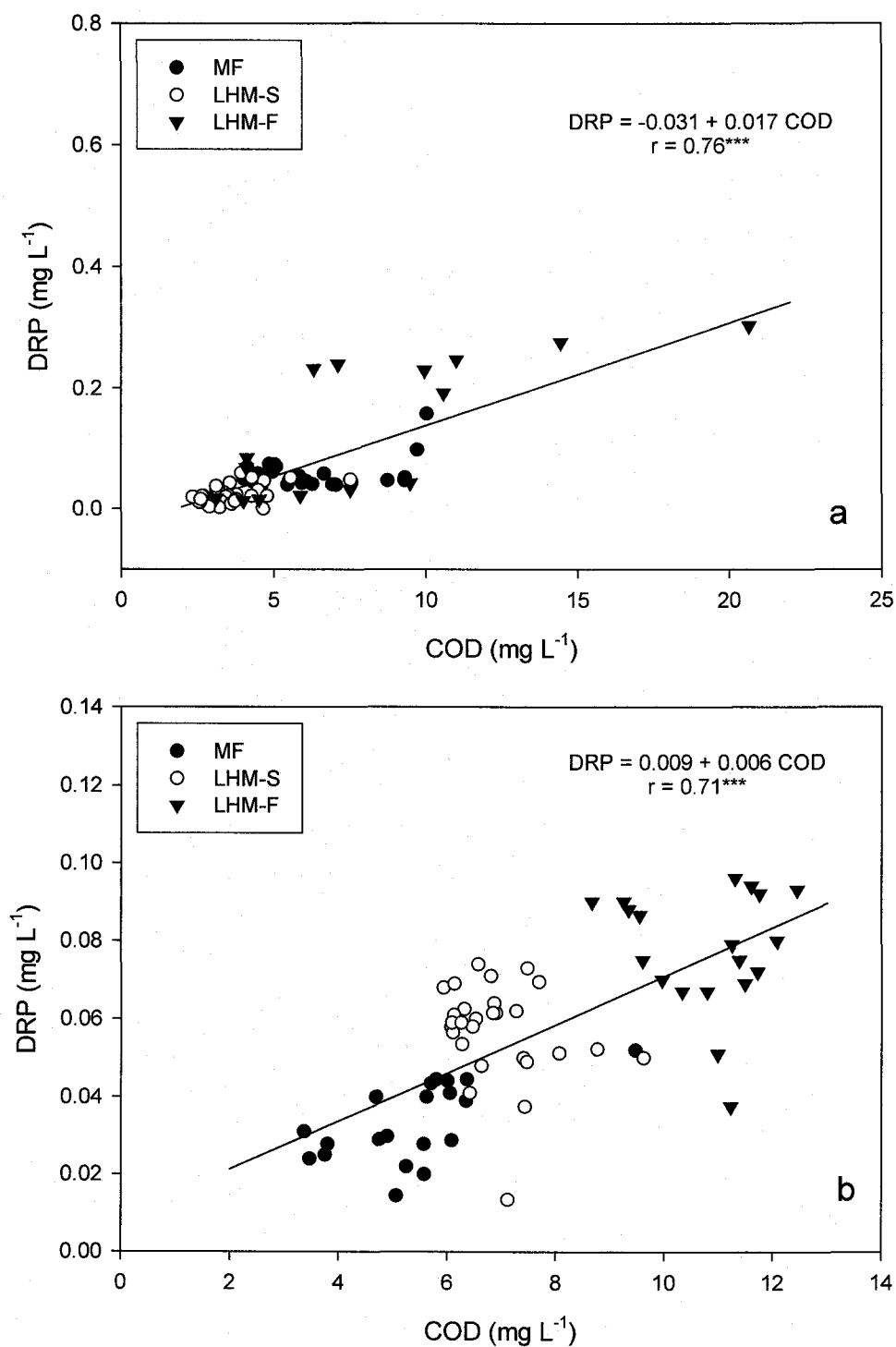


Figure 15. Corrélations entre les formes de DRP et le COD dans l'eau de drainage sous maïs (a) et sous fourrages (b).

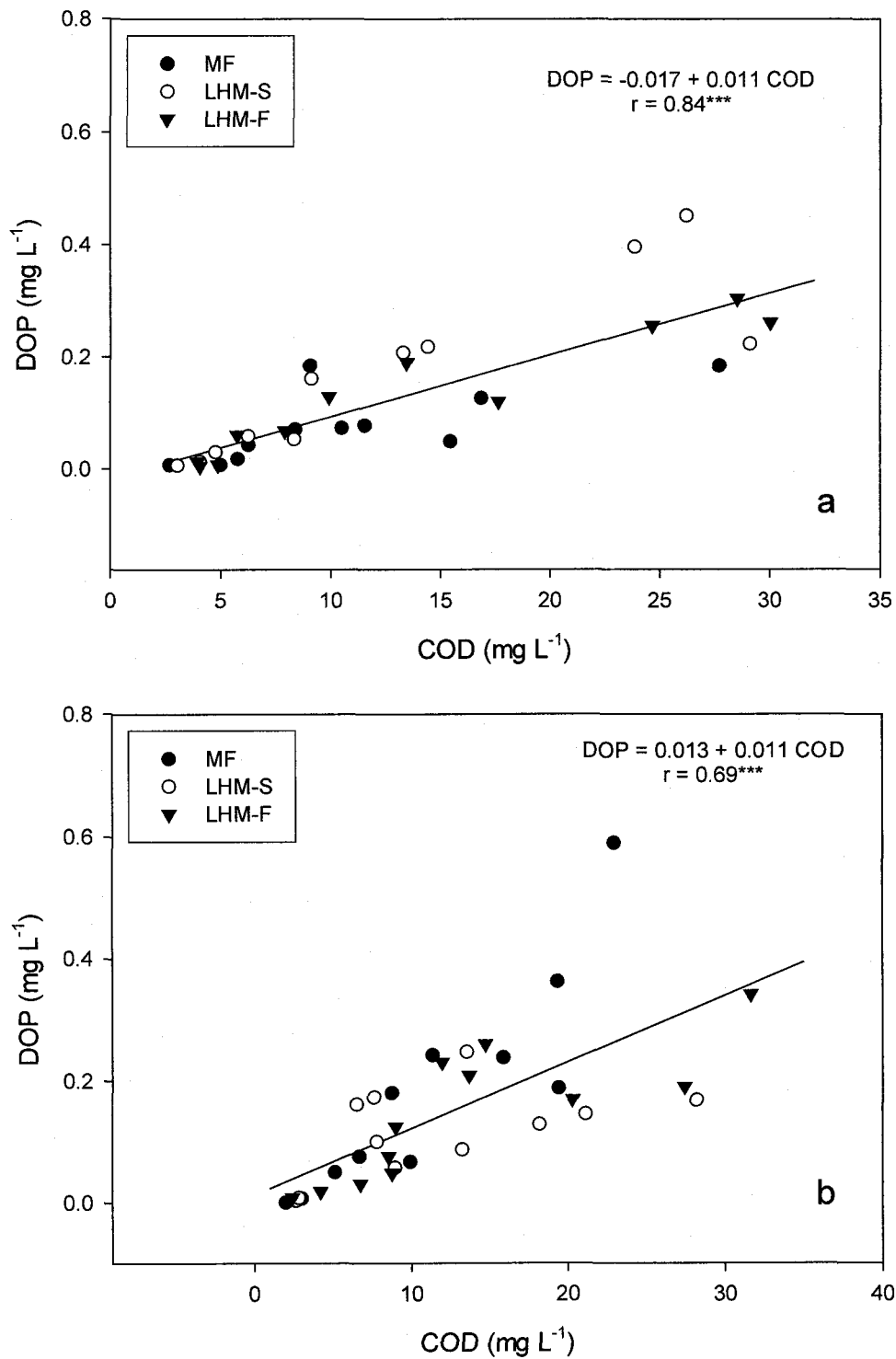


Figure 16. Corrélations entre les formes de DOP et le COD dans l'eau de ruissellement sous maïs (a) et sous fourrages (b).

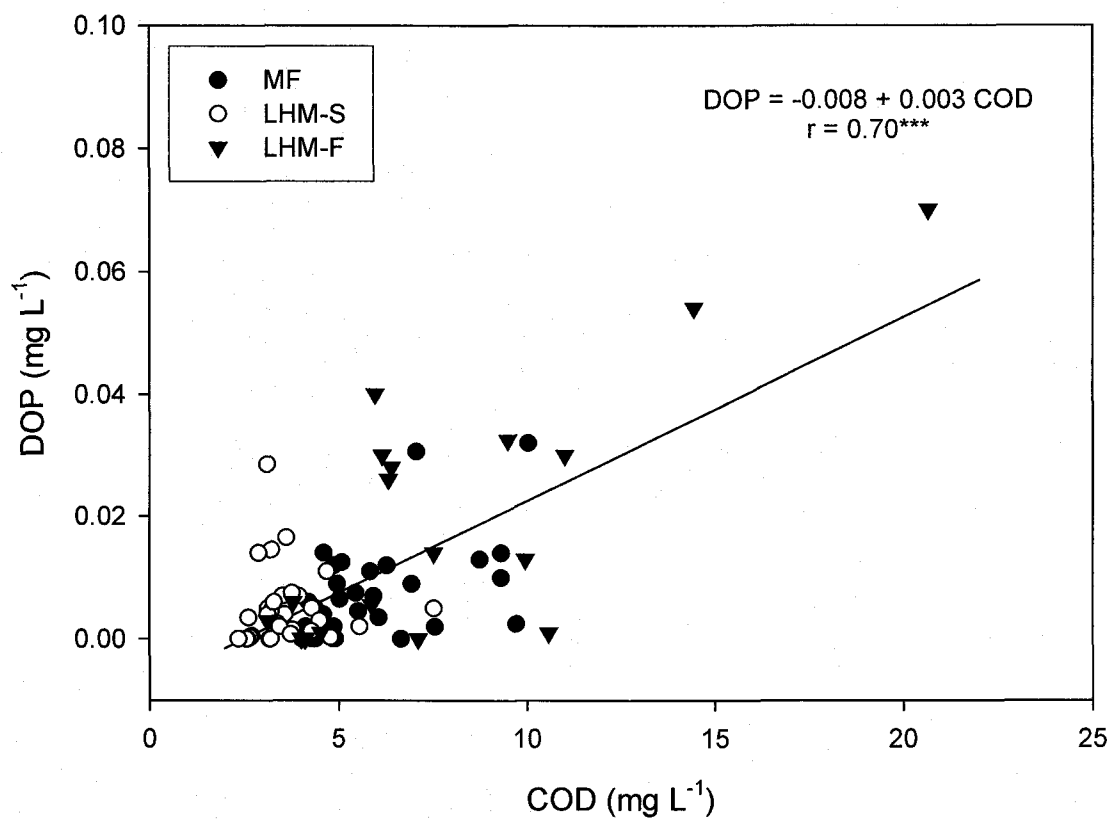


Figure 17. Corrélations entre les formes de DOP et le COD dans l'eau de drainage sous maïs.

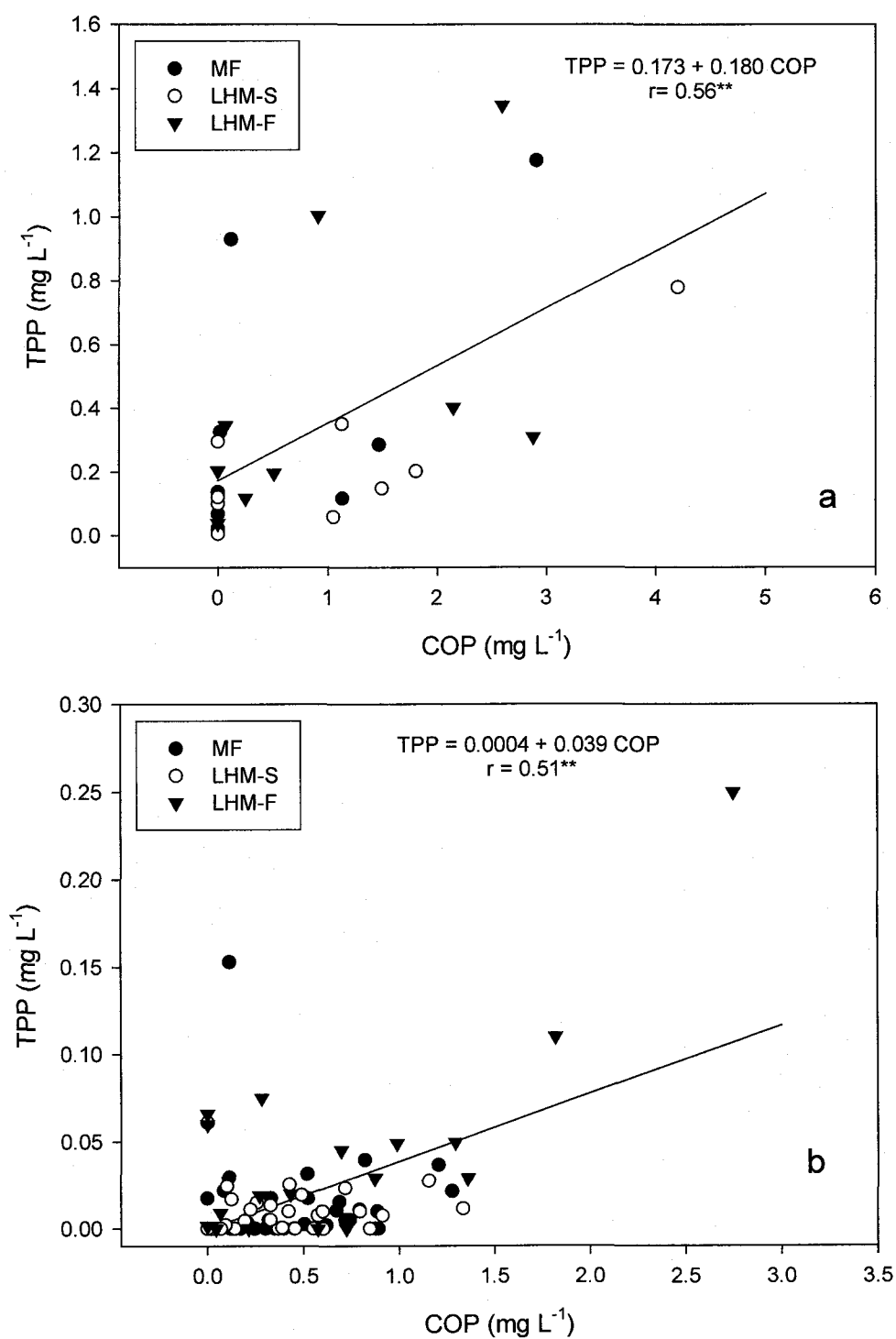


Figure 18. Corrélations entre les formes de TPP et le COP dans l'eau de ruissellement (a) et de drainage (b) sous maïs.

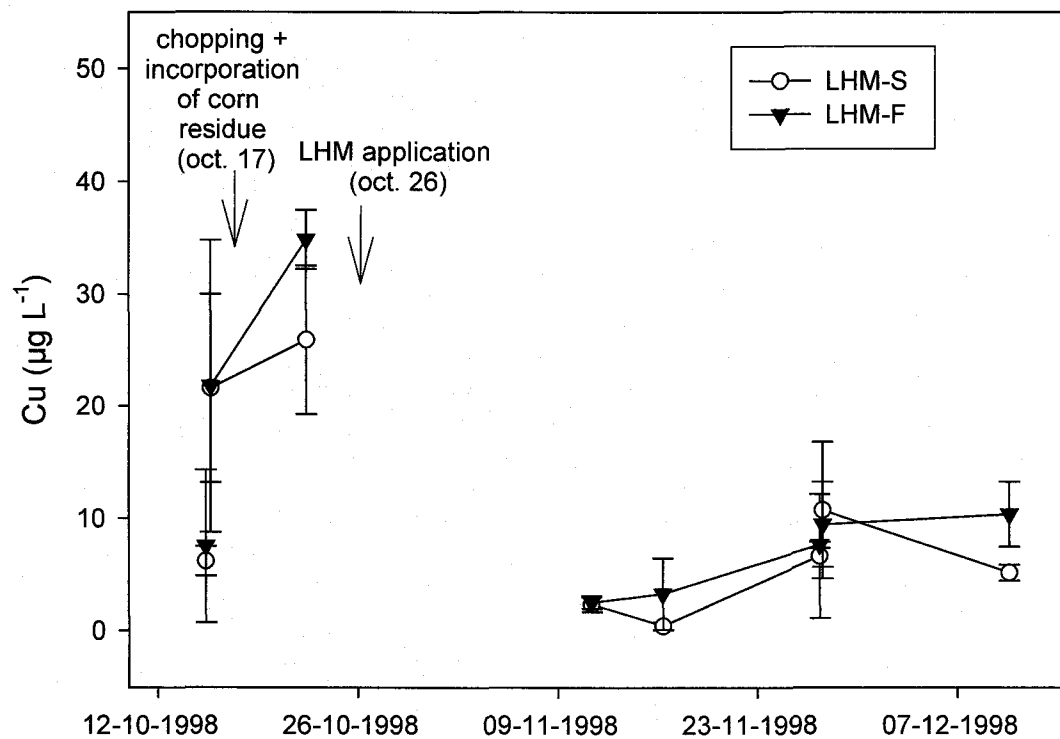


Figure 19. Variations des concentrations de Cu dissous dans l'eau de ruissellement sous maïs durant l'automne 1998.

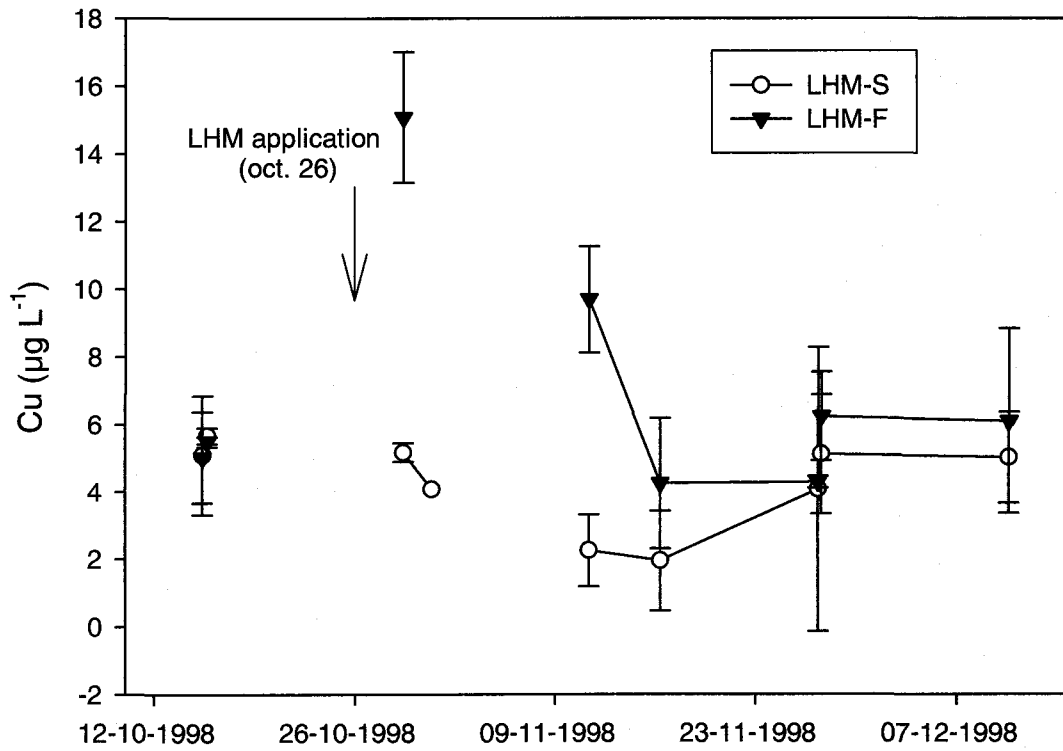


Figure 20. Variations des concentrations de Cu dissous dans l'eau de ruissellement sous fourrages durant l'automne 1998.

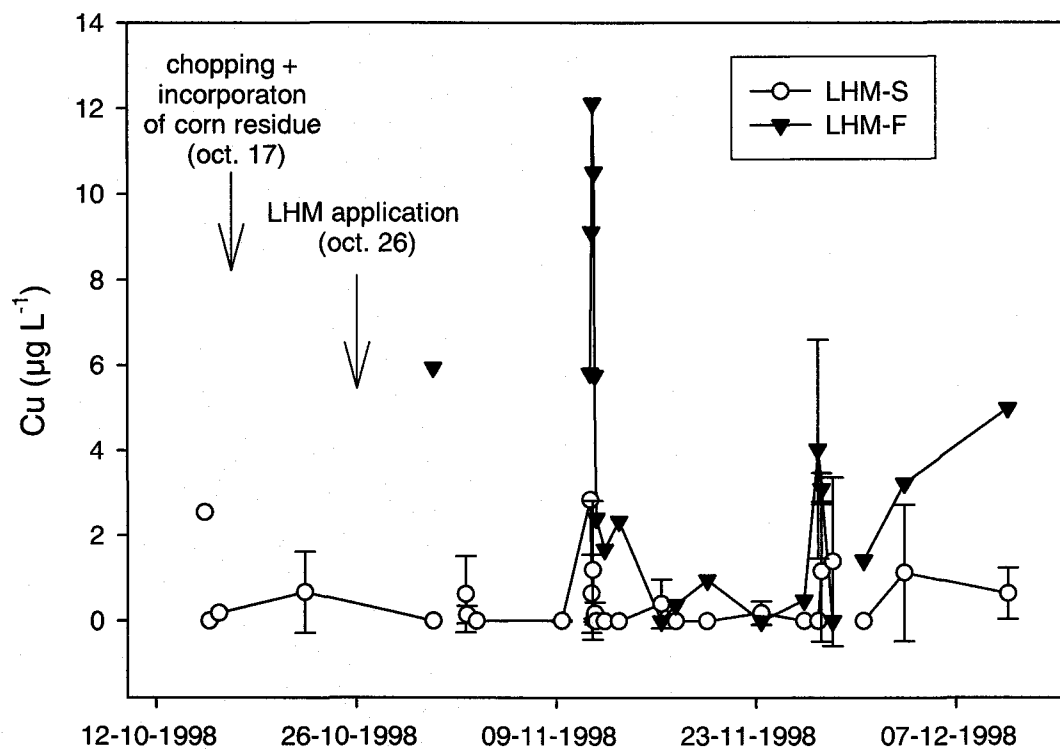


Figure 21. Variations des concentrations de Cu dissous dans l'eau de drainage sous maïs durant l'automne 1998.

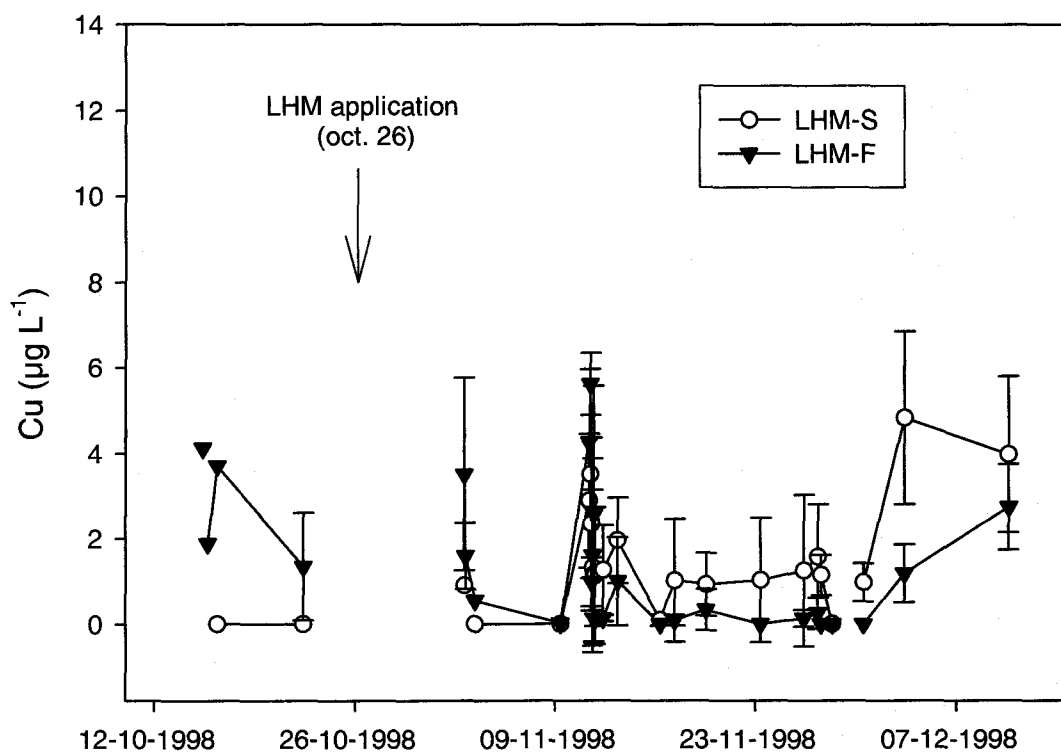


Figure 22. Variations des concentrations de Cu dissous dans l'eau de drainage sous fourrages durant l'automne 1998.

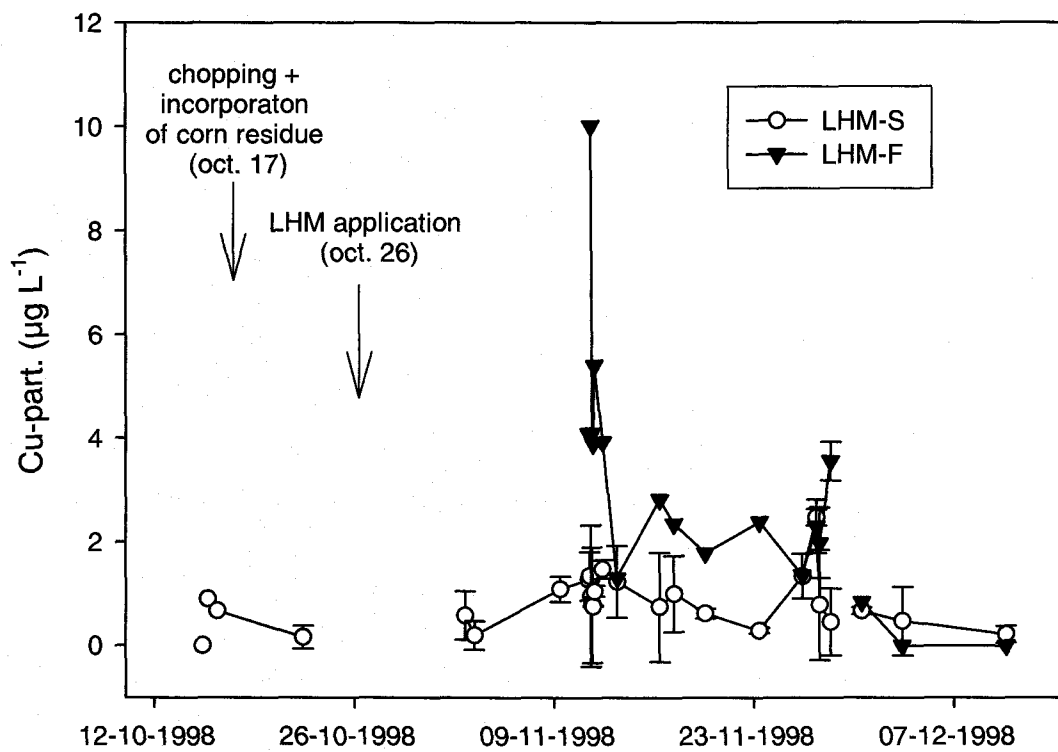


Figure 23. Variations des concentrations de Cu particulaire dans l'eau de drainage sous maïs durant l'automne 1998.

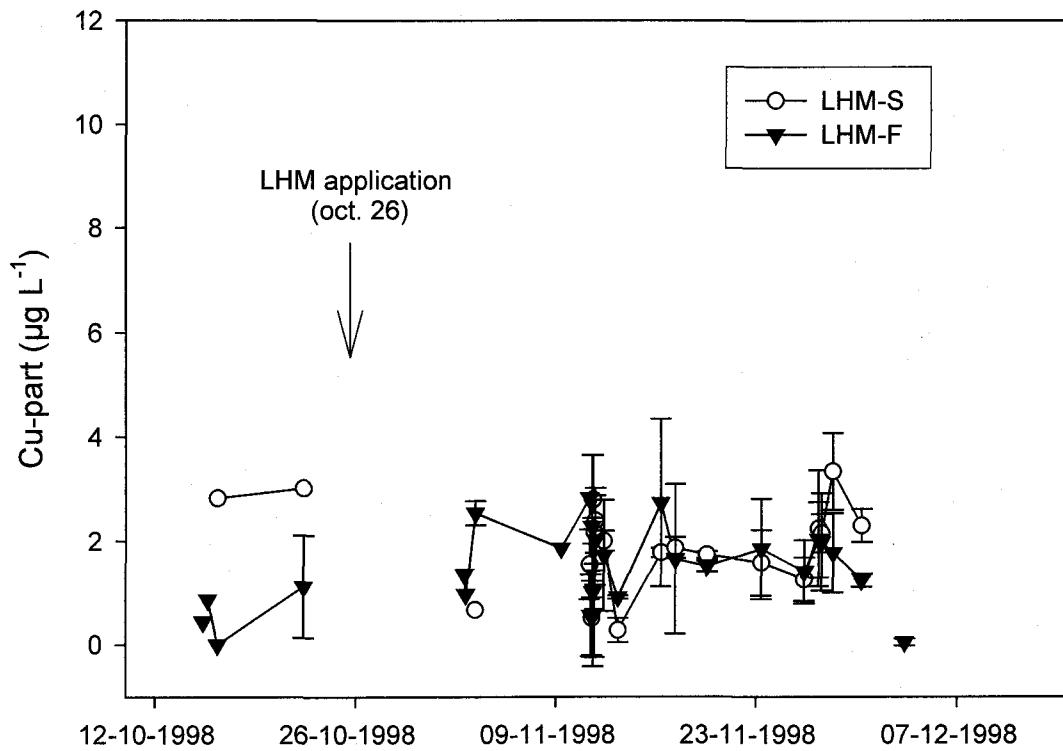


Figure 24. Variations des concentrations de Cu particulaire dans l'eau de drainage sous fourrages durant l'automne 1998.

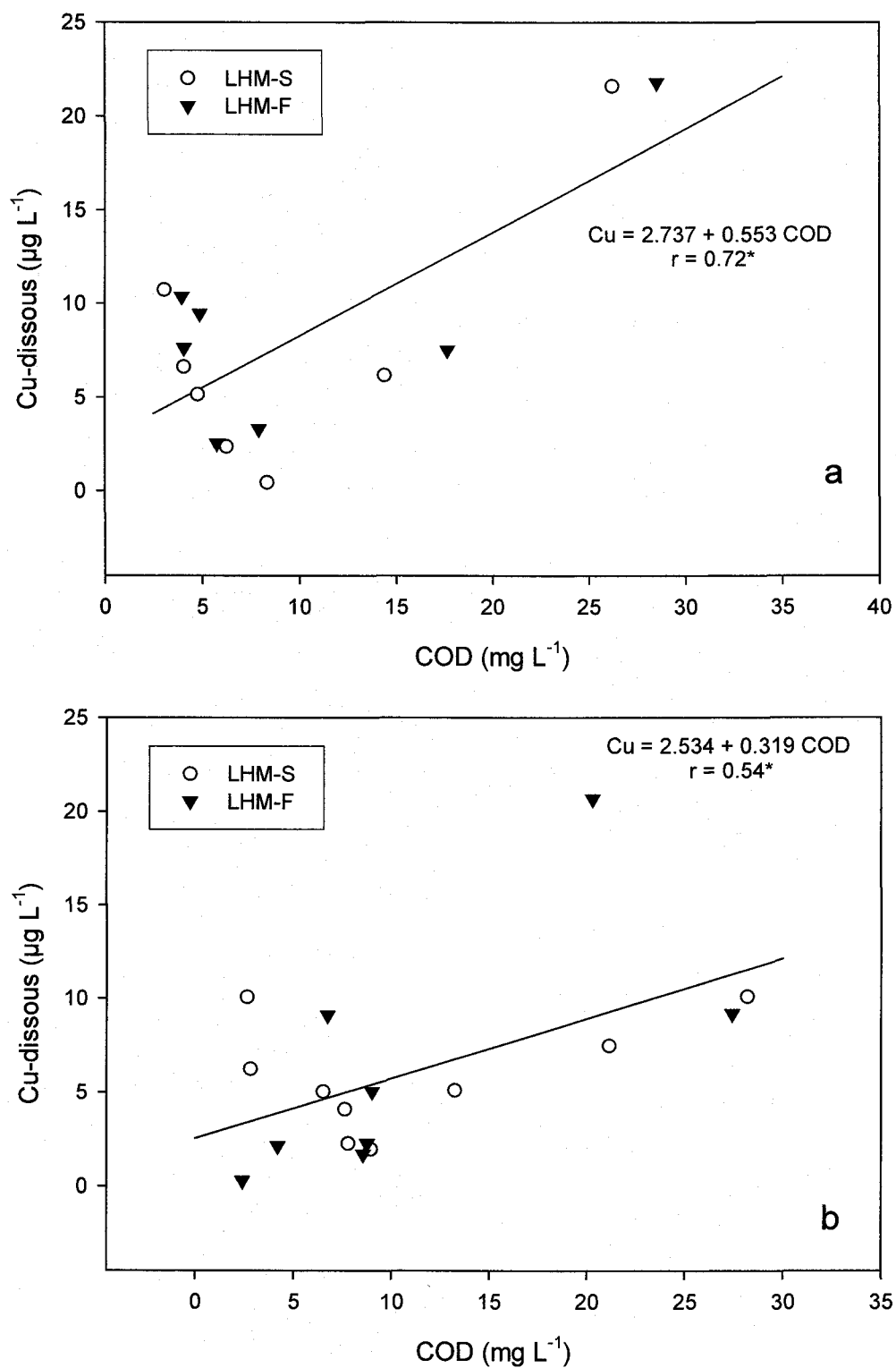


Figure 25. Corrélations entre les formes de Cu dissous et le COD dans l'eau de ruissellement sous maïs (a) et sous fourrages (b).

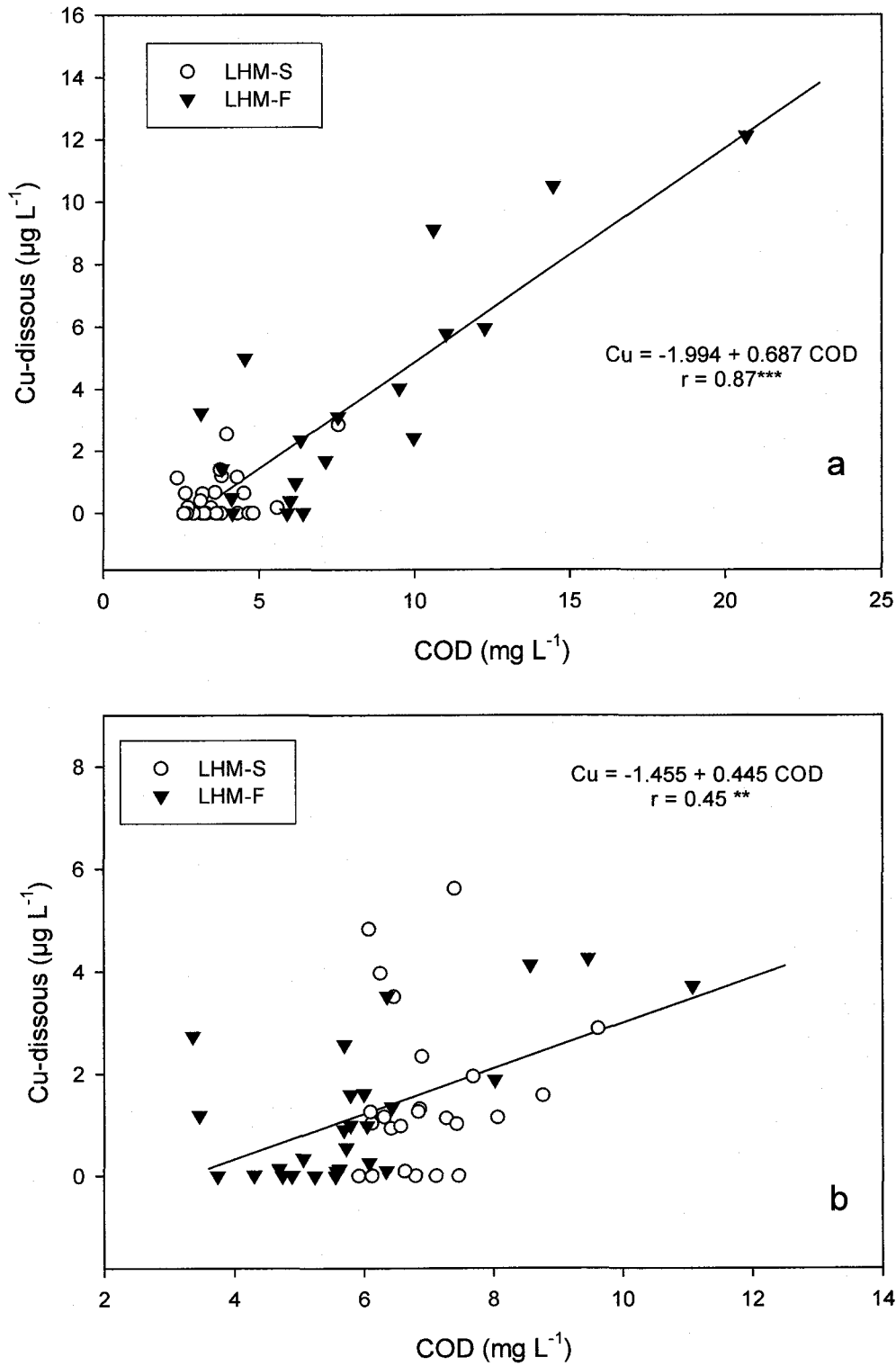


Figure 26. Corrélations entre les formes de Cu dissous et le COD dans l'eau de drainage sous maïs (a) et sous fourrages (b).

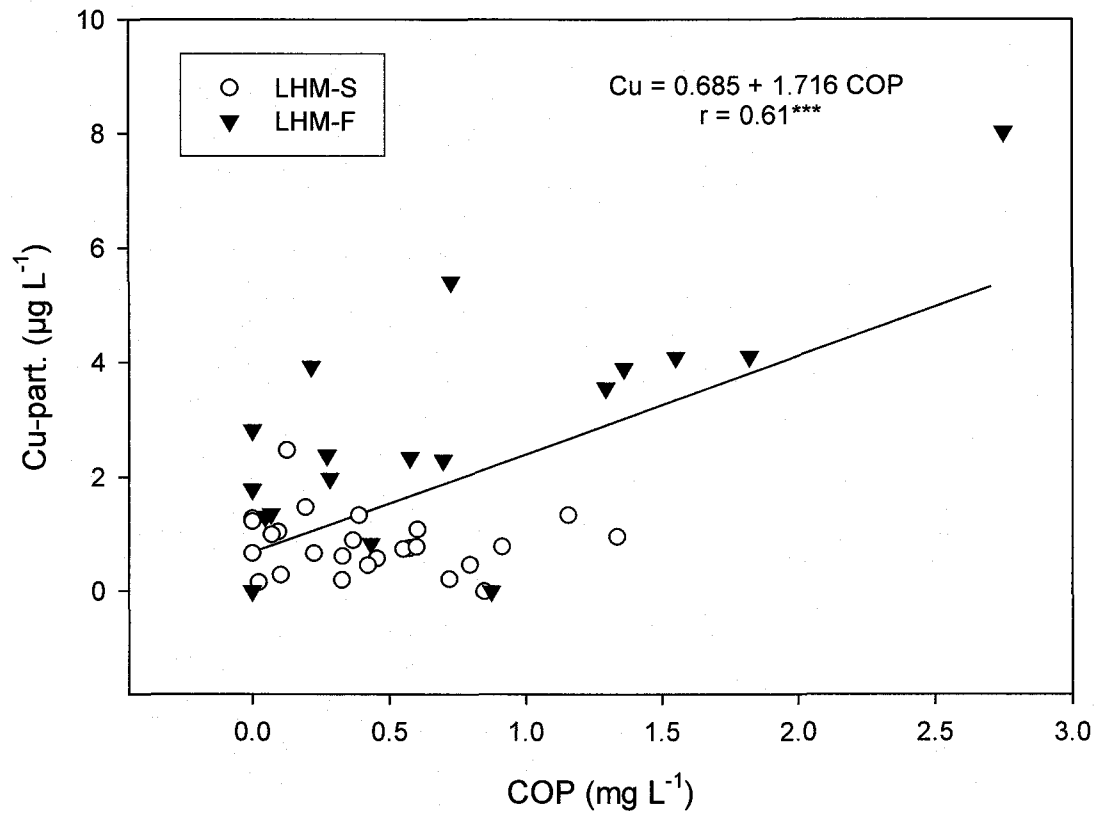


Figure 27. Corrélations entre les formes de Cu particulaire et le COP dans l'eau de drainage sous maïs.

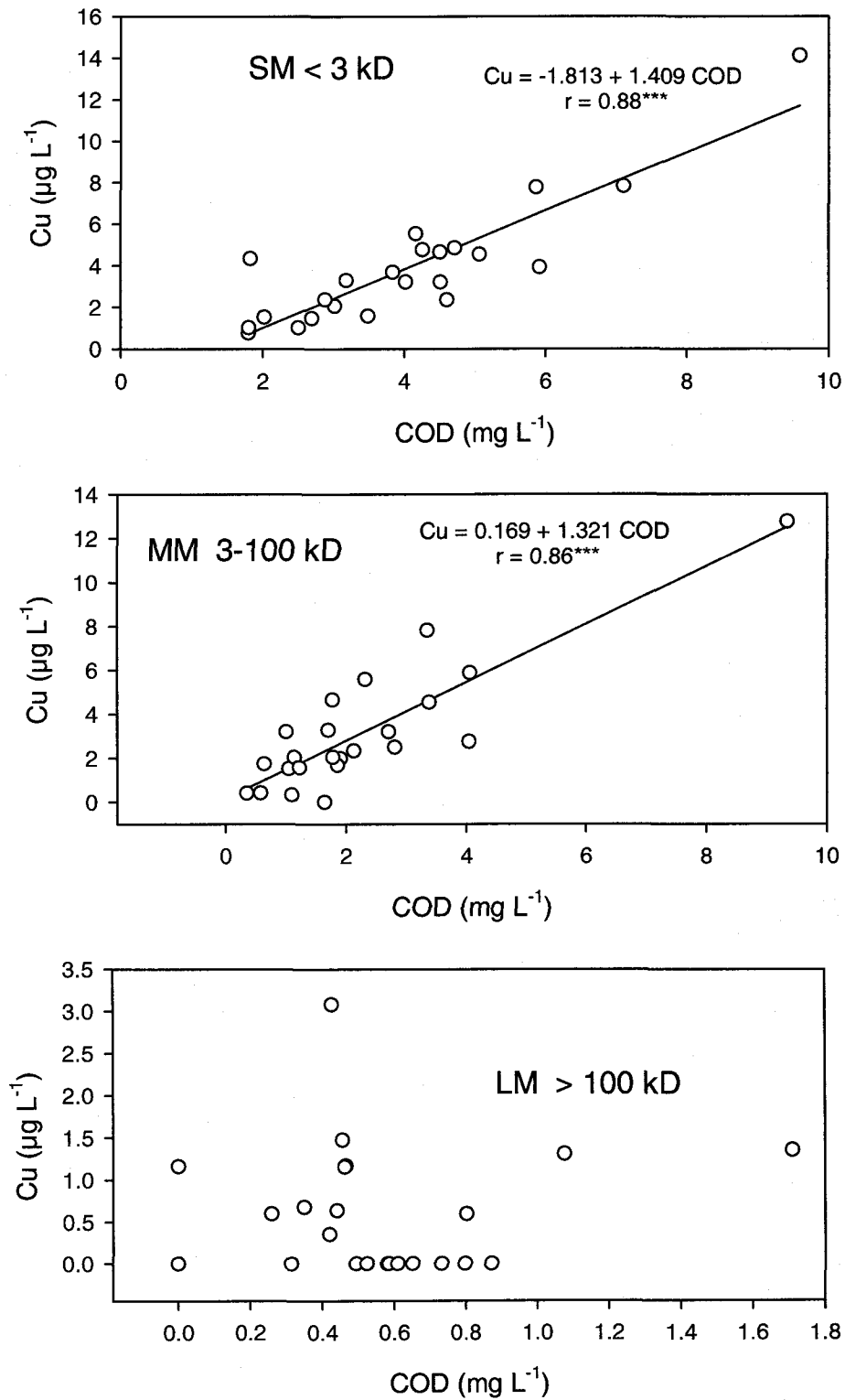


Figure 28. Corrélations entre les fractions moléculaires de Cu et de COD dans l'eau de drainage sous maïs.

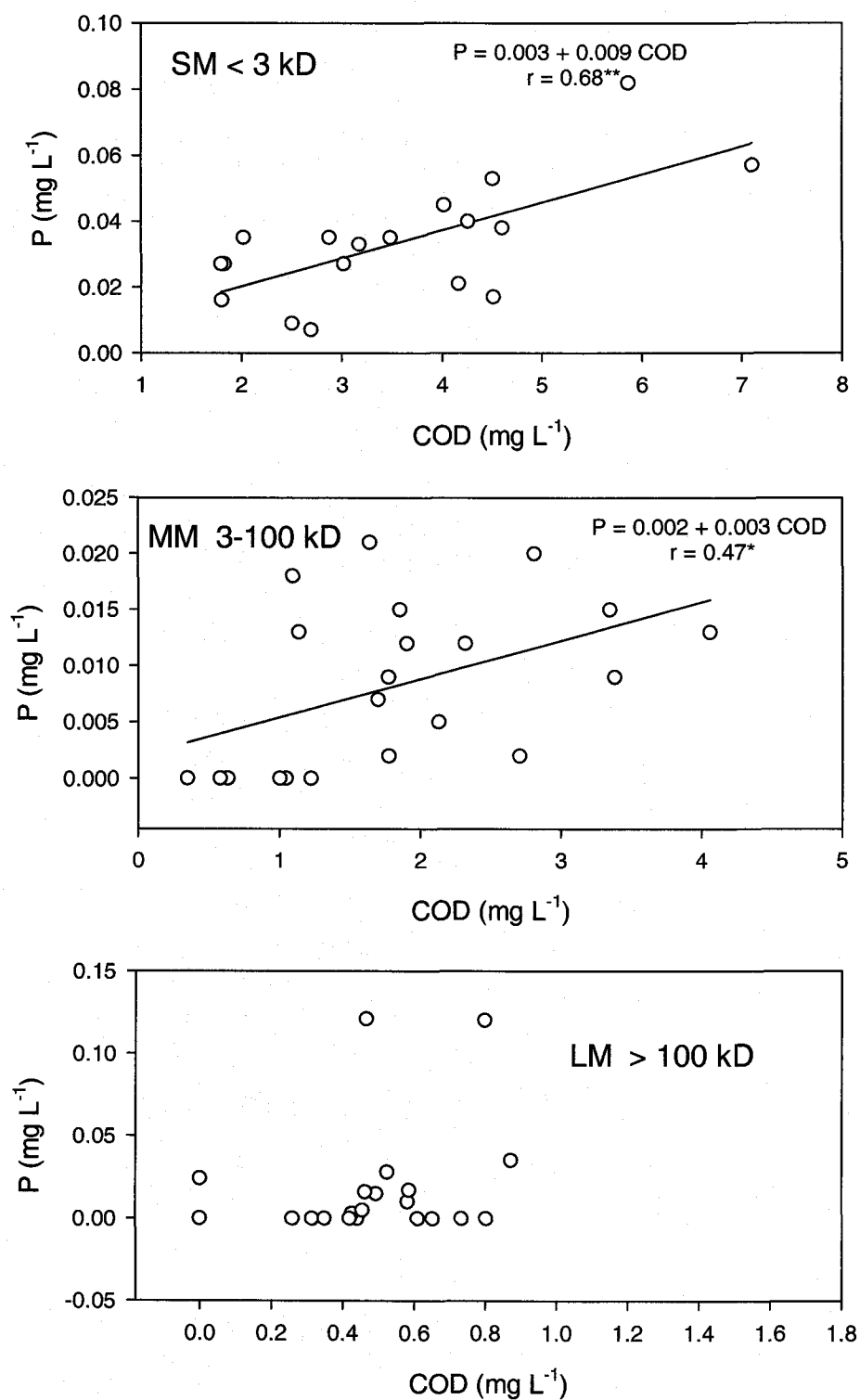


Figure 29. Corrélations entre les fractions moléculaires de P et de COD dans l'eau de drainage sous maïs.