

Évaluation d'une nouvelle génération d'engrais enrobés pour diminuer le lessivage des éléments minéraux et réduire les émissions de gaz à effet de serre (N2O)

Mémoire

Fatima Zahra Benlamlih

Maîtrise en sols et environnement - avec mémoire Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada



Évaluation d'une nouvelle génération d'engrais enrobés pour diminuer le lessivage des éléments minéraux et réduire les émissions de gaz à effet de serre (N₂O)

Mémoire

Fatima Zahra Benlamlih

Sous la direction de :

Steeve Pepin, directeur de recherche Mohammed S. Lamhamedi, codirecteur de recherche En collaboration avec Younès Messaddeq

Résumé

Afin d'améliorer l'efficacité d'utilisation des engrais et réduire les répercussions négatives sur l'environnement, l'enrobage des engrais conventionnels à l'aide de nouveaux polymères biodégradables constitue une solution prometteuse. À cet effet, l'objectif de cette étude était d'évaluer cette nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables. L'homogénéité entre les particules des engrais enrobés était légèrement inférieure à celle des engrais conventionnels. Les polymères biodégradables étaient relativement solubles dans l'eau et ils ne freinaient pas la libération des éléments minéraux. La cinétique de libération des éléments minéraux dans un substrat tourbeux fut toutefois similaire chez les deux types d'engrais. Deux heures après application, Biodrix N a libéré 34 % moins d'urée et N-urée que Ureia, mais la différence s'est estompée après un jour.

L'effet des engrais enrobés sur la réduction du lessivage des nitrates et des pertes de N_2O a été évalué en conditions contrôlées. Aminaex et Biodrix N ont réduit le lessivage des nitrates de 41 % et 54 % par rapport à Ureia et ont retardé le flux maximal de N_2O de 10 jours par rapport à Ureia. Par contre, l'enrobage du phosphore n'a pas réduit son lessivage. Aminaex et Biodrix N ont eu une plus longue période d'émission de N_2O par rapport à Ureia, ce qui a augmenté le niveau du flux cumulé en N_2O après 20 jours pour les deux engrais enrobés par rapport à Ureia. Pour les engrais phosphatés, l'enrobage n'a pas assuré une libération lente, ni n'a réduit le lessivage des éléments minéraux. En conclusion, dans un milieu à température et à teneur en eau contrôlées, l'enrobage des engrais azotés en polymères biodégradables a ralenti la solubilisation instantanée de l'urée et a permis de réduire le lessivage et les pics d'émissions de N_2O .

Abstract

In order to improve the efficiency of fertilizer use and reduce the negative impact they have on the environment, the coating of conventional fertilizers with new biodegradable polymers is a promising solution. The objective of this study was to evaluate a new generation of fertilizers coated with novel biodegradable polymers. The homogeneity of coated fertilizer particles was slightly lower than that of conventional fertilizers. Biodegradable polymers are relatively soluble in water and do not inhibit the release of mineral elements. The kinetics of nutrient release in a peat substrate was however similar for both types of fertilizer. Two hours after application, Biodrix N released 34% less urea and N-urea than Ureia, but the difference disappeared after one day.

The effect of coated fertilizers on the reduction of nitrate leaching and N_2O losses was evaluated under controlled conditions. Aminaex and Biodrix N reduced nitrate leaching by 41% and 54% compared to Ureia and delayed the peak of N_2O efflux by 10 days. On the other hand, the coating of the phosphorus did not reduce its leaching. Aminaex and Biodrix N had a longer N_2O emission period than Ureia, which increased the cumulative N_2O efflux emissions after 20 days for both coated fertilizers compared to Ureia. In conclusion, under controlled conditions, coating nitrogen fertilizers with biodegradable polymers hindered the instantaneous solubilization of urea, decreased nitrate leaching and reduced the peak of N_2O efflux.

Table des matières

Resume	II
Abstract	iii
Table des matières	i∨
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	. vii
Liste des abréviations	viii
Remerciements	ix
Introduction générale	1
Hypothèses de recherche	3
Objectifs	3
Chapitre 1- Revue de littérature	4
1.1 État actuel et tendances d'utilisation des fertilisants dans le Monde	4
1.2 Optimisation de la fertilisation des cultures pour atténuer les effets des	
changements climatiques	6
1.3 Engrais à libération lente/contrôlée	7
1.4 Engrais enrobés et matériaux de revêtement	
1.5 Principaux mécanismes de libération des éléments minéraux par les engrais	
enrobés	10
1.6 Paramètres et variables contrôlant le taux de libération des éléments minéraux	13
1.6.1. Caractéristiques du revêtement	13
1.6.2. Caractère hydrophile/hydrophobe du revêtement	14
1.6.3. Température du sol	15
1.6.4. Teneur en eau du sol	15
1.6.5. Texture du sol	16
1.6.6. pH du sol	16
1.7 Le lessivage des éléments minéraux et la pollution des nappes phréatiques : un	
enjeu planétaire	16
1.7.1. Paramètres physicochimiques influençant le lessivage des éléments minérau	JX.
1.8. Contribution des engrais azotés à l'émission des gaz à effet de serre dans un	
contexte de changements climatiques	19
1.8.1. Facteurs physicochimiques et environnementaux affectant la libération de N2	O
1.8.2. Méthodes de mesure des flux de N ₂ O	23
1.9. Principales pratiques agricoles visant la réduction du lessivage des éléments	
	25
	28
Chapitre 2 - Évaluation d'une nouvelle génération d'engrais enrobés pour diminuer le	
lessivage des éléments minéraux et réduire les émissions de gaz à effet de serre (N2O)	29
	30
2.2. Abstract	31
2.3. Introduction	32
2.4. Matériels et Méthodes	
2.4.1. Caractéristiques du substrat	
2.4.2. Évaluation de la qualité et des caractéristiques physiques des engrais	
enrobés	35

2.4	4.3.	Cinétique de libération des éléments minéraux contenus dans les engrais	;
en	robés	et engrais non enrobés	36
2.4	4.4.	Lessivage des éléments minéraux engendré par les engrais enrobés et le	es
en	grais	non enrobés en présence d'un substrat tourbeux	37
2.4	4.5.	Évaluation des émissions du protoxyde d'azote (N ₂ O) par les engrais	
en	robés	et non enrobés	38
2.4	4.6.	Analyses statistiques	39
2.5.	Rés	sultats	41
2.5	5.1.	Caractéristiques physiques des particules d'engrais	41
2.5	5.2.	Cinétique de libération des engrais enrobés vs engrais conventionnels	42
2.5	5.3.	Lessivage des éléments minéraux par les engrais enrobés et les engrais	
COI	nvent	ionnels	47
2.5	5.4.	Émissions de N ₂ O par les engrais enrobés vs engrais conventionnels	50
2.6.	Disc	cussion	53
Bibliogi	raphie)	64

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Caractéristiques physiques des engrais azotés enrobés (Aminaex et	
Biodrix N) et non enrobé (Ureia)	. 41
Tableau 2.2 : Caractéristiques physiques des engrais potassiques (KCl et Biodrix K) et	
phosphatés (MAP et Biodrix P).	. 42
Tableau 2.3 : Éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés, libérés après 24 l	
dans l'eau déminéralisée	43
Tableau 2.4 : Quantités cumulées de l'azote minéral, N-NH ₄ , N-NO ₂ +NO ₃ lessivés pour	· les
4 traitements dans les substrats S1 et S2.	. 50
Tableau 2.5 : Flux de N₂O cumulé après 20 jours par traitement	. 52

Liste des figures

Figure 1.1 : Demande mondiale en engrais (N, P, K) de 2015 à 2020 (FAO 2017)
Figure 1.2 : Utilisation des engrais chimiques par les fermes au Canada, 1980-1981 à
2010-2011 (Statistique Canada 2014)5
Figure 1.3 : Libération des éléments minéraux d'un granule d'engrais enrobé (diffusion vs
défaillance) (Shaviv 2005; Trenkel 2010)
Figure 1.4 : Mécanisme de diffusion d'un engrais à libération contrôlée : (a) Noyau d'engrais avec enrobage de polymère, (b) L'eau pénètre dans le revêtement et le noyau, (c) Dissolution de l'engrais et développement de la pression osmotique, (d) libération des éléments minéraux (adaptée d'Azeem et al. 2014)
Figure 1.5 : Effet de l'épaisseur de l'enrobage sur le temps de libération des éléments minéraux (adaptée de Azeem et al. 2016)
Figure 2.1 : Concentrations du sol en urée et en azote sous forme d'urée (N-urée) en fonction des jours pour Ureia, Biodrix N et le Témoin avec leurs équations. Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.2 : Concentration du sol en urée et N-urée pour les deux traitements Biodrix N et Ureia après 2 heures et après 9 jours. Les barres d'erreur représentent les erreurs types. Une même lettre indique des différences non significatives selon le test de Tukey à $\alpha = 0.05$.
Figure 2.3 : Concentration du sol en azote minéral en fonction des jours pour Ureia, Biodrix N et le Témoin avec leurs équations. Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.4 : Concentration du sol en phosphore pour Biodrix P et MAP en fonction du temps (jours). Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.5 : Effet des engrais azotés (Ureia et Biodrix N) sur le pH et la conductivité électrique du sol. Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.6 : Effet des engrais phosphatés (MAP et Biodrix P) sur le pH et la conductivité électrique du sol. Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.7 : Concentration en azote minéral, N-NH ₄ , et N-NO ₂ +NO ₃ des solutions lessivées du substrat 1 en fonction du temps et des traitements, A : Biodrix N, B : Aminaex, C : Ureia D : Témoin. Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.8 : Concentration en azote minéral, N-NH ₄ , et N-NO ₂ +NO ₃ des solutions lessivées du substrat 2 (avec compost) en fonction du temps et des traitements, A : Biodrix N, E : Aminaex, C : Ureia D : Témoin. Les barres d'erreur représentent les erreurs types
Figure 2.9 : Concentration des solutions lessivées en phosphore par traitement en fonction du temps, avec les équations de régression
Figure 2.10 : Flux de N ₂ O (μg m ⁻² h ⁻¹) émis à la surface du sol en fonction du temps (jours) et des traitements : Aminaex, Biodrix N, Ureia etTémoin. Les barres d'erreur
représentent les erreurs types51
Figure 2.11 : Flux de CO ₂ (µmol m ⁻² s ⁻¹) émis à la surface du sol en fonction du temps (jours) et des traitements : Aminaex, Biodrix N, Ureia et Témoin. Les barres d'erreur
représentent les erreurs types.

Liste des abréviations

AAPFCO: Association américaine des agents de contrôle de la nutrition des plantes

C.E.C: Capacité d'échange cationique CEN: Comité européen de normalisation

ECCC: Environnement et Changement climatique Canada

FAO: Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture

GES: Gaz à effet de serre

HLPE: High Level Panel of Experts

IFA: Association internationale des fertilisants IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change

MDDELCC: Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques

NUE : Efficience d'utilisation des éléments nutritifs

PNUE : Efficience d'utilisation de l'azote photosynthétique

Remerciements

Ce projet de maitrise a pu être réalisé grâce à la précieuse collaboration de plusieurs personnes.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Dr Steeve Pepin, professeur titulaire à l'Université Laval au département des sols et génie agroalimentaire, et mon codirecteur, Dr Mohammed S. Lamhamedi, chercheur émérite à la Direction de la recherche forestière (DRF) du ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs (MFFP) et professeur associé à l'Université Laval pour m'avoir offert l'opportunité de poursuivre mes études de deuxième cycle dans un environnement académique de très grande qualité. Vous avez été d'une aide absolument exemplaire. Votre grande expertise, votre disponibilité, vos conseils et vos encouragements constants m'ont permis d'apprivoiser la recherche scientifique et d'acquérir, au cours de mon cheminement, une panoplie de nouvelles connaissances et d'outils qui me seront utiles pour ma carrière. J'ai eu la chance d'avoir deux directeurs et chercheurs de renom, ayant à cœur ma réussite et qui ont su, grâce à leur disponibilité et leur générosité, m'y faire parvenir avec brio. Un grand merci au Dr Younès Messaddeg, professeur au Département de physique, de génie physique et d'optique, et titulaire de la Chaire d'excellence en recherche du Canada sur l'innovation en photonique dans le domaine de l'information et des communications pour le financement de ce projet, et pour sa collaboration tout au long de mon projet de maitrise. Merci à vous pour votre confiance, votre grande disponibilité et générosité. Vous avez été pour moi, des directeurs exceptionnels.

Je veux aussi remercier Dr Ahmed Bamouh, professeur à l'institut agronomique et vétérinaire Hassan II, pour ses encouragements et ses recommandations, qui m'ont aidé à faire cette maitrise au Canada. Je remercie Dr Sébastien Lange qui m'a grandement aidé lors des différentes manipulations dans le laboratoire sur le chromatographe en phase gazeuse. J'aimerais également remercier Dr Lahcen Benomar, chercheur postdoctoral à l'Université Laval, qui a été d'une aide inestimable lors de mes analyses statistiques des résultats. Merci également à la Dre Marie Coyea de l'Université Laval, pour son support et sa disponibilité. Finalement, j'aimerais remercier mes parents et mes frères pour leurs supports et encouragements constants depuis le tout début. Je remercie Othman pour sa présence, son écoute et son soutien.

Introduction générale

L'activité humaine contribue fortement à l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, et est devenue, à partir du milieu du 19° siècle, la principale cause des changements climatiques (IPCC 2007). L'agriculture, la foresterie, notamment la déforestation, et autres utilisations des terres contribuent à environ 24 % de l'effet de serre anthropique; c'est le deuxième secteur en termes des émissions de GES après le secteur de l'énergie. Ce dernier contribue à 35 % de l'effet de serre (FAO 2016). Le changement d'utilisation des terres joue également un rôle important dans l'émission des GES puisqu'il modifie considérablement les propriétés du sol et sa teneur en carbone organique (Moore et al. 2018).

Au Canada, les émissions totales de GES en 2016 étaient de 704 Mt d'éq. CO₂, dont la contribution du N₂O émis par sols agricoles et le transport était de 5 % (37 Mt) (ECCC 2018). Durant la même année, le secteur agricole a émis 60 Mt d'éq CO₂, l'équivalent de 8,5 % aux émissions totales nationales (ECCC 2018). De 1990 à 2016, les émissions de GES par le secteur agricole canadien ont augmenté de 14 Mt éq CO₂, soit environ 25 % (ECCC 2018). À l'échelle provinciale, le secteur agricole québécois a produit 9,3 % des émissions totales de GES de la province en 2016 soit 7,6 Mt éq CO₂ (MDDELCC, 2018).

Le Canada a pris plusieurs mesures à l'échelle nationale et internationale pour atténuer les changements climatiques. Dans le cadre de l'accord de Copenhague en 2009, le Canada s'est engagé à réduire ses émissions de 17 % (607 Mt éq CO₂) en 2020 par rapport à 2005. Ainsi, dans le cadre de l'accord de Paris COP21 en 2015, le Canada devrait, d'ici 2030, réduire les émissions de GES de 30 % par rapport à 2005. Plusieurs programmes de lutte contre les émissions de GES ont été lancés par le gouvernement canadien afin d'atteindre ces objectifs, et ce au niveau de tous les secteurs économiques (ECCC 2018).

L'utilisation des engrais azotés dans le secteur agricole contribue à 12 % des émissions mondiales en GES, spécifiquement le N_2O , qui contribue à lui seul à 7 % de l'effet de serre anthropique et à l'épuisement de la couche d'ozone stratosphérique (IPCC 2007). L'utilisation des engrais inorganiques contribue aussi à la contamination des eaux souterraines et des cours d'eau en nitrates et en phosphore par lessivage ou ruissellement.

À titre d'exemple, des concentrations en nitrates supérieures à la norme d'eau potable de 10 mg (N-NO₃) l⁻¹ ont été observées dans les eaux souterraines près de cultures de pommes de terre (Giroux et Sarrasin 2011). Ces concentrations augmentent de manière constante, proportionnellement à l'augmentation de l'utilisation des engrais inorganiques en agriculture (Conseil des académies canadiennes, 2009). Au Québec, cela représente un problème majeur puisque l'eau souterraine constitue une source d'approvisionnement en eau potable de près d'un million de personnes (MDDELCC, 2016).

Récemment, plusieurs recherches se sont intéressées à trouver des solutions innovantes afin d'améliorer l'efficacité d'utilisation des engrais synthétiques, notamment par l'amélioration des méthodes d'application des engrais, ainsi que par le développement de nouvelles technologies de fertilisation (Shaviv 2005; Trenkel 2010; Lü et al. 2016). Dans cette optique, les travaux de ce mémoire consistent à évaluer une nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables dont l'objectif est d'assurer une libération lente des éléments minéraux, une réduction du lessivage et des émissions de N₂O.

Le premier chapitre de ce mémoire de recherche est une revue de littérature sur la technologie des engrais à libération lente et surtout les engrais enrobés, les différents matériaux de revêtement et leurs mécanismes de libération des éléments minéraux. Les risques associés à l'utilisation des engrais conventionnels sont aussi discutés, à savoir le lessivage des éléments minéraux et les émissions de GES (N₂O) tout en présentant des exemples d'études montrant l'avantage de l'utilisation de la nouvelle génération d'engrais enrobé de polymères biodégradables pour la réduction de ces risques dans le contexte mondial et canadien.

Le deuxième chapitre présente les résultats de recherche d'une étude sur l'évaluation d'une nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide nouveaux polymères biodégradables, pour diminuer le lessivage des éléments minéraux et réduire les émissions du protoxyde d'azote (N_2O) . Plusieurs variables ont été évaluées, notamment l'homogénéité des paramètres physiques des engrais, la cinétique de libération des éléments minéraux par rapport aux engrais conventionnels, les effets de ces nouveaux fertilisants sur la réduction du lessivage des éléments minéraux et sur la diminution des émissions de N_2O . Finalement, le troisième

chapitre est consacré à la conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus tout en proposant des recommandations pour les recherches futures.

Hypothèses de recherche

- 1- L'enrobage des engrais n'engendre aucune modification de la qualité physique et de l'homogénéité des particules des engrais minéraux enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables par comparaison aux engrais conventionnels (témoins non enrobés).
- 2- La technique d'enrobage à l'aide de polymères biodégradables n'engendre pas un effet négatif sur la cinétique de libération des éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés en solution et dans un substrat tourbeux.
- 3- L'enrobage des engrais permet d'assurer une libération contrôlée des éléments minéraux, ainsi qu'une diminution significative des pertes par lessivage et par voie gazeuse.

Objectifs

- 1) Évaluer l'homogénéité de l'enrobage des quatre engrais enrobés et des témoins (engrais non enrobés) à l'aide de plusieurs variables spécifiques aux caractéristiques physiques reliées à la forme de chaque particule d'engrais.
- 2) Déterminer la cinétique de libération des éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés et les engrais témoins en solution et dans un substrat organique tourbeux.
- 3) Quantifier l'effet de la nouvelle génération des engrais enrobés sur la réduction du lessivage et des émissions de gaz à effet de serre, plus spécifiquement le protoxyde d'azote (N₂O).

Chapitre 1- Revue de littérature

1.1 <u>État actuel et tendances d'utilisation des fertilisants dans le</u> Monde

À l'échelle mondiale, la consommation des engrais, principalement des éléments majeurs, l'azote (N), le phosphore (P_2O_5) et le potassium (K_2O), a atteint 186,67 millions de tonnes en 2016 et montre une croissance de 1,4 % par rapport au niveau de consommation en 2015 (FAO 2017).

La demande totale en fertilisants (N, P, K) est en croissance continue comme le montre la Figure 1.1. Elle augmente annuellement de 1,9 % en moyenne à partir de 2015 et devrait atteindre 201,66 millions de tonnes en 2020 (FAO 2017). La demande en N, P et K devrait connaître une croissance annuelle de 1,5 %, 2,2 % et 2,4 % respectivement de 2015 à 2020 (FAO 2017). Au cours des cinq prochaines années, la capacité mondiale de production d'engrais devrait également augmenter (FAO 2017). Selon l'Association internationale des fertilisants (IFA 2017), dans des conditions climatiques et économiques stables, la demande mondiale en engrais minéraux ne dépassera pas 200 Mt d'ici 2021-22.

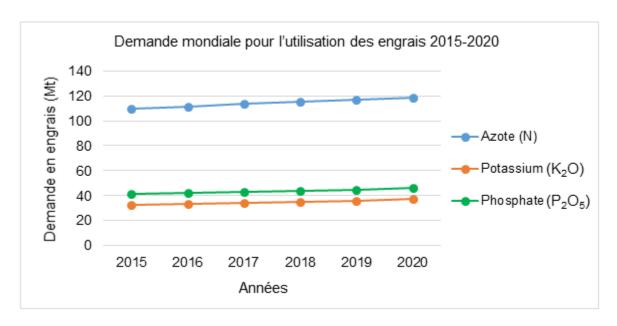


Figure 1.1: Demande mondiale des principaux engrais (N, P, K) de 2015 à 2020 (FAO 2017)

En Amérique du Nord, l'utilisation d'engrais synthétiques représente 12,8 % de la consommation mondiale en azote, 11,6 % du phosphate et 15,5 % du potassium. Les États-Unis et le Canada sont les principaux utilisateurs d'engrais dans la région (FAO 2017). Au Canada, l'utilisation d'engrais chimiques est en augmentation continue (Statistique Canada 2014). En 2010-2011, l'utilisation des engrais azotés a atteint 2 Mt, alors que celles du phosphate et du potassium ont peu évolué. Ainsi au Québec, environ 100 000 tonnes d'engrais minéraux azotés sont utilisées annuellement afin de répondre aux besoins agricoles (Ziadi et al. 2007). Cette augmentation est liée à plusieurs facteurs, notamment la croissance de 14,2 % du total des terres en culture de 1981 à 2011 et l'augmentation de 7,6 % des terres fertilisées aux engrais chimiques comme le montre la Figure 1.2 et ce, en plus d'une utilisation d'engrais plus intensifiée par les grandes fermes (Statistique Canada 2014).

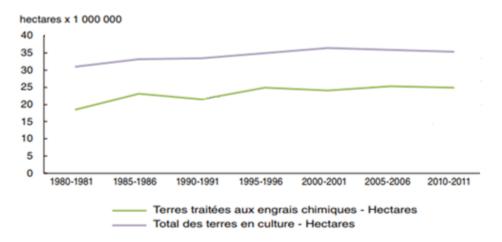


Figure 1.2: Utilisation des engrais chimiques par les fermes au Canada, de 1980-1981 à 2010-2011 (adaptée de Statistique Canada 2014).

1.2 <u>Optimisation de la fertilisation des cultures pour atténuer</u> les effets des changements climatiques

L'agriculture intensive contribue largement à la pollution de l'environnement. En effet, elle constitue la cause principale de la pollution des nappes phréatiques par les nitrates, les phosphates et les pesticides (Garnier et al. 2009). Elle contribue ainsi de façon significative au changement climatique, avec environ 25 % des émissions totales de gaz à effet de serre, à savoir le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote, provenant principalement de la production agricole, animale et forestière (HLPE 2012).

Afin d'atténuer les impacts négatifs de l'agriculture sur l'environnement, l'adoption de méthodes de production agricoles saines et durables est nécessaire. Ceci peut être obtenu en améliorant l'efficacité de l'utilisation des engrais et de l'eau, ainsi que la qualité du sol, en minimisant les besoins en pesticides et en utilisant une gestion intégrée des systèmes agricoles (Trenkel 2010). Plusieurs pratiques de gestion ont été développées pour diminuer les émissions de CO₂, CH₄, N₂O provenant de l'activité agricole (Snyder et al. 2007; Marble et al. 2012), notamment dans les domaines de l'agronomie, l'élevage et la foresterie, avec moins d'attention à l'horticulture, bien que ce soit un secteur agricole en forte croissance et qui contribue aussi aux émissions de gaz à effet de serre (Marble et al. 2012).

La fertilisation est une composante fondamentale de la production agricole, mais l'utilisation conventionnelle des engrais, notamment l'urée, en production agricole et horticole est peu efficace à cause des pertes excessives de l'azote par différentes voies, notamment la volatilisation, la dénitrification ou le lessivage. Par conséquent, il est impératif d'améliorer les stratégies de gestion de la fertilisation, particulièrement l'efficience d'utilisation de l'azote (Naz et Sulaiman 2016). Diverses stratégies sont utilisées pour accroître l'efficacité de l'utilisation des engrais azotés, notamment le fractionnement des applications, la fertilisation de précision, la fertilisation par des systèmes d'irrigation, et l'utilisation d'engrais à libération lente ou contrôlée respectueux de l'environnement (Shaviv 2005; Lü et al. 2016; Chen et al. 2018).

Les engrais enrobés à libération lente ou contrôlée, appelés aussi « engrais à efficacité améliorée » (Chalk et al. 2015; Timilsena et al. 2015), offrent un moyen efficace pour améliorer l'efficacité d'utilisation des éléments minéraux et minimiser les pertes par

lessivage, volatilisation, et par dénitrification, principalement pour les engrais azotés. Non seulement réduisent-ils la pollution de l'environnement due aux pertes d'éléments minéraux en retardant ou même en contrôlant la libération des éléments minéraux dans le sol (Chen et al. 2018), mais ils ont également un effet sur l'amélioration des rendements et de la teneur en matière organique du sol à long terme (Shang et al. 2014).

Geng et al. (2015) ont mené une expérience sur une culture de riz en rotation avec le colza pendant 7 ans avec deux traitements, l'urée enrobée (33 % N) d'un revêtement hybride de soufre et d'un polymère mince, et l'urée conventionnelle (46 % N). Trois doses ont été appliquées : 180 kg ha⁻¹, 126 kg ha⁻¹ et 90 kg ha⁻¹. Dans le cas de l'urée enrobée, le rendement en riz et en colza a augmenté respectivement de 6,1 à 8,2 % et de 6,3 à 15,5 %, tandis que l'efficience d'utilisation de l'azote a augmenté de 15,4 à 38,4 % par rapport aux traitements avec de l'urée conventionnelle. Par ailleurs, l'application de l'engrais enrobé pendant 7 ans a augmenté de 11,4 % les teneurs totales en matière organique dans la couche de sol de 0 à 20 cm après la récolte du riz.

1.3 Engrais à libération lente/contrôlée

La technologie des engrais à libération lente a émergé au cours des dernières décennies comme une solution pour réduire les effets de l'application des engrais chimiques conventionnels sur l'environnement (Ni et al. 2011; Trenkel 2010). L'objectif principal de cette technologie est de permettre la libération lente des éléments minéraux afin d'améliorer leur efficacité d'utilisation par les plantes et contribuer à augmenter les rendements (Shaviv 2001).

Selon l'Association américaine des agents de contrôle de la nutrition des plantes (AAPFCO), un engrais à libération lente est un engrais auquel un certain nombre de mécanismes (revêtements semi-perméables, matériaux protéiques, produits chimiques, etc.) sont appliqués dans le but de retenir les éléments minéraux plus longtemps et retarder leur disponibilité aux plantes lors de son application. Ainsi, le groupe de travail du Comité européen de normalisation (CEN) sur les engrais à libération lente a proposé les définitions suivantes (Trenkel 2010; Naz et Sulaiman 2016) :

- ❖ La libération normale est une transformation d'une substance ou d'un produit chimique vers une forme utilisable par les plantes. Cette transformation peut se faire par hydrolyse, dissolution et dégradation.
- Le taux de libération des éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés doit être plus lent que celui des engrais conventionnels (un engrais à base d'urée à libération lente doit avoir un taux de libération d'azote plus lent que celui de l'urée conventionnelle).
- Un engrais peut être nommé fertilisant à libération lente s'il libère les éléments minéraux dans le sol selon les trois critères suivants (Trenkel 2010):
 - ✓ Pas plus de 15 % d'éléments minéraux contenus dans l'engrais libéré en 24 h ;
 - ✓ Pas plus de 75 % libéré en 28 jours ;
 - ✓ Au moins 75 % libéré pendant le temps de libération prévu.

Les engrais à libération lente sont caractérisés par une libération d'éléments minéraux suivant un rythme plus lent que d'habitude, mais le taux et la durée de la libération ne sont pas contrôlés (Trenkel 2010). Les composés organo-azotés à faible solubilité comme l'urée-formaldéhyde, l'isobutydine-diurée (IBDU) et l'urée revêtue de soufre sont des exemples d'engrais à libération lente (Rose 2002). Selon Shaviv (2005) et Trenkel (2010), un engrais à libération contrôlée est un engrais dont le taux et la durée de la libération sont bien connus et contrôlables pendant la préparation de l'engrais. Les engrais à libération contrôlée sont des engrais solubles avec un revêtement constitué d'un matériau organique ou inorganique. Idéalement, les revêtements sont formulés pour contrôler la libération des éléments minéraux afin de répondre aux différentes exigences en matière d'éléments minéraux des cultures (Carson et Ozores-Hampton 2013).

Les engrais à libération contrôlée ont plusieurs avantages, en termes d'économie en quantité d'engrais et de travail. Ils réduisent significativement la perte en éléments minéraux, les émissions de gaz (particulièrement NH₃ et N₂O) et ils améliorent par conséquent la qualité du sol (Azeem et al. 2014). Par contre, ils sont coûteux et posent des problèmes environnementaux puisque certains matériaux d'enrobage sont non biodégradables. Dans la plupart des cas, la cinétique de la libération des éléments minéraux par les engrais à libération contrôlée/lente est non prévisible sur le terrain, car ceux-ci sont vulnérables aux variations de la température et de la teneur en eau du sol. Des changements dans l'une de ces conditions rendront le taux de libération des engrais imprévisible et auront une incidence

négative sur l'efficacité de libération de l'engrais, surtout si le taux de libération a été calibré pour une culture spécifique (Shaviv 2005; Trenkel 2010; Azeem et al. 2014).

On distingue aussi une autre catégorie d'engrais à libération lente connu sous le nom d'inhibiteurs microbiens (Shaviv 2001; Rose 2002; Trenkel 2010). Il existe des inhibiteurs de l'uréase comme le NBTP (N-Butyl thiophosphoric triamide), lesquels semblent peu prometteurs, ainsi que des inhibiteurs de la nitrification. Ces derniers ne sont pas toxiques et peuvent persister plusieurs semaines ou plusieurs mois dans le sol (Trenkel 2010). L'objectif des inhibiteurs de nitrification est de minimiser la perte des nitrates par lessivage et par dénitrification (N₂O) en gardant l'azote plus longtemps sous forme d'ammonium et en augmentant ainsi l'efficacité de l'utilisation de l'azote. Ces inhibiteurs agissent en entravant l'activité des nitrosomonases, qui sont des bactéries responsables de la conversion de l'ion ammonium (NH₄+) en nitrite (NO₂-), qui est ensuite transformé en nitrate (NO₃-) par les *Nitrobacter* et *Nitrosolobus* (Edmeades 2004; Trenkel 2010). Les inhibiteurs d'uréase ralentissent l'enzyme uréase qui transforme l'urée en ammoniac (NH₃), qui est sujet à la volatilisation. À titre d'exemple, le NBTP a permis de réduire de 30 % à 75 % la volatilisation de NH₃ dans les sols limono-sableux comparativement à un témoin non traité pendant 21 jours (Rawluk et al. 2001).

1.4 Engrais enrobés et matériaux de revêtement

Les engrais enrobés sont des engrais qui se présentent sous forme de granules ou noyaux revêtus d'un matériau qui sert de barrière physique contrôlant la libération des éléments minéraux (Azeem et al. 2014). L'utilisation de ces engrais est devenue une nouvelle tendance dont l'objectif est de diminuer la consommation d'engrais et d'utiliser les ressources naturelles de manière durable (Jarosiewicz et Tomaszewska 2003).

Un engrais enrobé peut se présenter sous forme de granules enrobés de polymères hydrophobes ou de matrices dans lesquelles les matières actives solubles sont dispersées dans un continuum pour limiter la vitesse de dissolution (Naz et Sulaiman 2016). Les matériaux de revêtement peuvent être divisés en revêtements organiques à base de résines ou de matériaux thermoplastiques et en revêtements minéraux inorganiques comme le soufre (Wang et al. 2013). Il existe plusieurs types de matériaux d'enrobage pour les engrais à libération contrôlée, principalement la résine, le soufre, les cires, le polyéthylène, le

polystyrène, l'amidon, la cellulose, la lignine et les polymères (Jarosiewicz et Tomaszewska 2003; Azeem et al. 2014). Ainsi, différents matériaux polymères et non polymères ont été testés comme enrobages (e.g. soufre, ciment et divers polymères synthétiques) (Naz et Sulaiman 2016), mais la plupart de ces matériaux sont non dégradables, coûteux et néfastes pour l'environnement.

Le revêtement de l'urée avec du soufre a été largement utilisé. Le soufre est un matériau qui forme généralement un revêtement très fin, non homogène et facilement cassable (Naz et Sulaiman 2016). Il est peu efficace comme matériau de revêtement seul à cause de son effet d'éclatement immédiat, ainsi que son effet sur l'augmentation de l'acidité du sol, car le soufre et l'urée contribuent à l'acidification du sol (Ni et al. 2011). L'ajout de plastifiants au soufre comme revêtement secondaire (hydrocarbures polymères, des cires à base de pétrole et du polyéthylène) a été utilisé en enrobage, mais ceci augmente la complexité du processus et les coûts de fabrication (Choi et Meisen 1997; Azeem et al. 2014). Les engrais enrobés à l'aide des polymères offrent alors un bon substitut en termes de rétention d'eau et de libération d'éléments minéraux contrôlée et prolongée. Selon Trenkel (2010) et Shaviv (2001), l'urée revêtue de polymères tend à avoir un profil de libération plus prévisible que celle revêtue de soufre. Divers polymères synthétiques tels que le polyéthylène, le polystyrène et les polyesters ont été utilisés dans l'enrobage des engrais conventionnels, vu leurs caractéristiques physicochimiques prévisibles (Naz et Sulaiman 2016), mais certains types de polymères présentent une faible biodégradabilité, ce qui peut conduire à une accumulation de résidus plastiques dans le sol (Ni et al. 2011). Les polymères naturels biodégradables et leurs dérivés utilisés comme matériaux de revêtement constituent alors des alternatives intéressantes pour remplacer les polymères non biodégradables. Les engrais enrobés de polymères biodégradables sont aussi appelés « engrais à efficacité renforcée » (Chalk et al. 2015; Timilsena et al. 2015). Les substances de revêtement sont dégradées dans le sol et converties en dioxyde de carbone, eau, méthane ou composés inorganiques; c'est la formulation la plus prometteuse (Naz et Sulaiman 2016).

1.5 <u>Principaux mécanismes de libération des éléments</u> minéraux par les engrais enrobés

L'indicateur de l'efficacité d'un engrais à libération contrôlée est essentiellement son mécanisme de libération. Ce dernier est difficile à concevoir car plusieurs facteurs peuvent

l'influencer, notamment la nature du matériau de revêtement et les conditions du sol (texture, humidité, pH, température, porosité, activité biologique) (Azeem et al. 2014). Le mécanisme de libération des éléments minéraux par un engrais enrobé consiste à un transfert de ces éléments à l'aide de l'eau de l'interface engrais-polymère vers l'interface polymère-sol, suivant trois étapes : le gonflement, la dégradation du revêtement de polymère et la rupture ou la dissolution (Wu et Liu 2008; Azeem et al. 2014).

Selon Trenkel (2010), la libération des éléments minéraux par les engrais à libération contrôlée peut suivre une courbe linéaire ou sigmoïdale. Le modèle de libération sigmoïde illustré à la Figure 1.3 commence avec une période de latence durant laquelle l'eau s'infiltre dans l'engrais, suivie par une phase de libération des éléments minéraux à un taux constant, puis après un certain temps un ralentissement de la libération est observé, cette dernière phase étant appelée la phase de désintégration. À l'inverse, la courbe de libération linéaire commence directement avec une vitesse de libération constante qui diminue au fur et à mesure que la libération des éléments minéraux ralentit, sans passer par une période de latence.

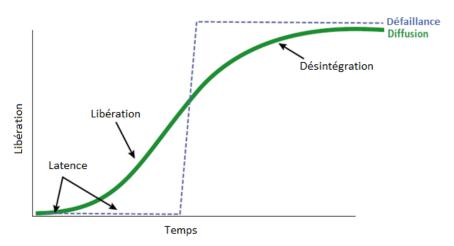


Figure 1.3: Libération des éléments minéraux d'un granule d'engrais enrobé (diffusion vs défaillance) [adaptée de Shaviv (2005) et de Trenkel (2010)].

Le modèle de libération des engrais à libération contrôlée revêtus de polymères est généralement sigmoïde (Trenkel 2010). Ce modèle est celui qui correspond le plus à l'absorption des éléments minéraux par les plantes (Shaviv 2005; Trenkel 2010) et a donc un grand potentiel pour réduire les pertes des éléments minéraux par lessivage et dénitrification. Shaviv (2001) a proposé un mécanisme de libération des engrais enrobés

appelé modèle de diffusion multi-stade. Selon ce dernier, deux modèles de libération des éléments minéraux peuvent avoir lieu après l'application de l'engrais au sol :

- Mécanisme de diffusion : il est observé généralement dans le cas des revêtements en polymères (Trenkel 2010; Azeem et al. 2014). Quand le granule d'engrais est soumis à une dissolution dans l'eau, l'imbibition de l'eau dans la membrane conduit à son gonflement, l'eau par la suite migre par dynamique à travers les espaces intra-macromoléculaires arrivant au noyau (Azeem et al. 2014). La dissolution du noyau augmente la pression osmotique dans ce dernier, et à une valeur seuil de la pression hydrostatique, la membrane gonflée du polymère subit une déformation, et les éléments minéraux commencent à se libérer lentement à travers les micropores et les imperfections du revêtement, par diffusion avec le gradient de concentration ou de pression comme force motrice; ce mécanisme est bien illustré dans la Figure 1.4 (Azeem et al. 2014; Azeem et al. 2016).
- ii) Mécanisme de défaillance ou libération catastrophique : ce dernier arrive quand la membrane de revêtement n'arrive pas à résister à la pression osmotique causée par la condensation de l'eau d'irrigation qui pénètre dans le noyau de l'engrais, et donc la membrane éclate et tout le noyau est libéré spontanément. Le mécanisme de défaillance est généralement observé quand les revêtements sont fragiles (par exemple le soufre) (Shaviv 2001; Azeem et al. 2014).

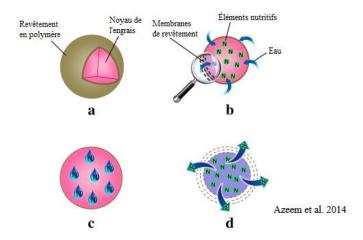


Figure 1.4: Mécanisme de diffusion d'un engrais à libération contrôlée : (a) noyau d'engrais avec enrobage de polymère, (b) l'eau pénètre dans le revêtement et le noyau, (c) dissolution de l'engrais et développement de la pression osmotique, (d) libération des éléments minéraux (adaptée d'Azeem et al. 2014).

1.6 <u>Paramètres et variables contrôlant le taux de libération des</u> éléments minéraux

La libération des éléments minéraux par les engrais à libération lente ou contrôlée peut être influencée par les caractéristiques du revêtement de l'engrais, l'activité microbienne, la température, le pH, la texture et l'humidité du sol (Jarosiewicz et Tomaszewska 2003; Fan et Li 2010; Trenkel 2010).

1.6.1. Caractéristiques du revêtement

La vitesse de libération est contrôlée par l'épaisseur et le type de revêtement ou d'enrobage des engrais, la structure poreuse du revêtement et la nature du matériau de revêtement (soufre, polymères, etc.). Le soufre comme matériau d'enrobage n'assure pas une libération progressive des éléments minéraux vu son effet d'éclatement immédiat, contrairement aux polymères (Ni et al. 2011; Trenkel 2010). Les matériaux d'enrobage biodégradables (polymères biodégradables) ont généralement un taux de libération élevé (Jarosiewicz et Tomaszewska 2003).

La composition et l'épaisseur du revêtement agissent également sur les taux de libération de l'azote. Naz et Sulaiman (2016) ont rapporté que le temps de libération de l'azote augmente considérablement avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement et de la masse des additifs chimiques dans la formulation du revêtement. Des revêtements plus épais assurent une libération prolongée de l'urée enrobée par rapport aux revêtements minces et modérément épais. Azeem et al. (2016) affirment également que l'épaisseur du revêtement joue un rôle important au moment de la libération, en contrôlant le temps de libération comme le montre la Figure 1.5. Pour les deux courbes A et B, plus l'épaisseur de l'enrobage augmente, plus le temps de libération est lent. La différence entre les courbes A et B est due à la différence de la structure de l'enrobage. Le revêtement des engrais présentés par la courbe A présente des imperfections, les granules de la courbe A ont donc reçu un revêtement très épais mais d'autres parties des mêmes granules ont reçu un revêtement très mince. La courbe B représente un enrobage de structure très poreuse. Donc une uniformité de l'épaisseur autour du granule est très importante pour avoir une libération contrôlée des éléments minéraux.

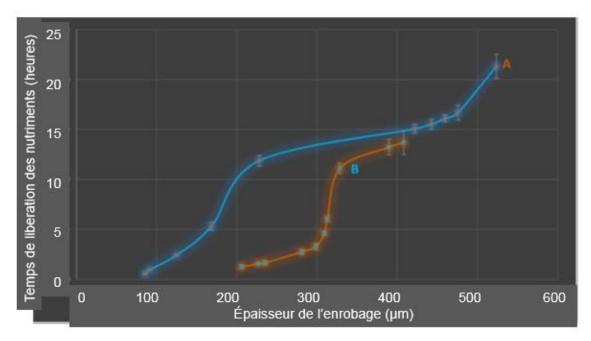


Figure 1.5: Effet de l'épaisseur de l'enrobage sur le temps de libération des éléments minéraux de deux types d'engrais à libération lente (A et B) (adaptée de Azeem et al. 2016).

Selon Ito et al. (2003), un revêtement épais assure un temps de relâchement plus long, car le temps requis pour que les éléments minéraux diffusent à travers un enrobage épais est plus long. Ainsi, une valeur critique de l'épaisseur du revêtement est nécessaire pour des propriétés de libération prometteuses. Naz et Sulaiman (2016) ont rapporté que le temps de libération de l'azote de l'urée revêtue par un complexe amidon-urée-borate augmente considérablement avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement et de la masse des additifs chimiques dans la composition de l'enrobage. Ils confirment alors que des revêtements plus épais assurent une libération prolongée de l'urée enrobée.

1.6.2. Caractère hydrophile/hydrophobe du revêtement

Les propriétés physiques du matériau de revêtement ont un fort impact sur les mécanismes de libération des engrais (Mulder et al. 2011). Quand le revêtement est hydrophobe et non poreux, la libération des éléments minéraux de l'urée survient après une dégradation partielle du revêtement. Après l'absorption de l'eau, le revêtement devient poreux, et commence à libérer le produit (Naz et Sulaiman 2016). Les enrobages des engrais à libération contrôlée ou lente doivent alors combiner les deux caractères hydrophile et hydrophobe : le caractère hydrophile facilite l'absorption de l'eau et rend le transport des

éléments minéraux possible, tandis que le caractère hydrophobe empêche la rupture de la membrane de revêtement (Choi et Meisen 1997; Azeem et al. 2014; Naz et Sulaiman 2016).

1.6.3. Température du sol

La température du sol agit d'une manière significative sur les taux de libération des éléments minéraux par les engrais à libération lente (Azeem et al. 2014). Selon une expérimentation menée par Fan et Li (2010) qui consistait à incuber 4 types d'engrais à libération lente pendant 78 jours à 20, 25 et 30 °C dans un sol sablonneux et à 25 °C dans un sol limoneux pour estimer l'effet de la température et le type de sol sur le taux de libération des éléments minéraux, il a été constaté que le pourcentage de l'azote libéré par l'engrais était significativement affecté par la température. L'augmentation de la température du sol a augmenté la libération de N et ceci peut être dû à l'effet de la température sur l'activité microbienne (Rose 2002).

Engelsjord et al. (1996) ont trouvé que les taux de libération de l'azote par les engrais à libération lente n'étaient pas significativement différents entre 4 °C et 12 °C. Toutefois, la libération augmentait significativement à 21 °C. Alors que moins de 10 % de l'azote appliqué a été libéré durant 6 semaines à 4 °C et 12 °C, le taux de libération a augmenté de 15 à 20 % à 21 °C. La minéralisation de l'azote de la matière organique du sol augmente également avec l'augmentation de la température. Cookson et al. (2002) ont rapporté qu'une augmentation de la température de 10 à 15 °C entraînait une augmentation rapide de la minéralisation brute de l'azote dans un sol limoneux.

1.6.4. Teneur en eau du sol

L'infiltration de l'eau dans les particules d'engrais est un facteur limitant pour la libération d'éléments minéraux par les engrais à libération lente (Carson et Ozores-Hampton 2013). Ainsi, selon une étude menée par Kochba et al. (1990) portant sur l'incubation d'un engrais azoté enrobé (KNO₃) dans des sols avec des teneurs en eau de 0 %, 25 %, 50 % et 100 % de la capacité au champ, les taux de libération des éléments minéraux étaient similaires dans des sols avec une teneur en eau allant de 50 % à 100 % de la capacité au champ. Une libération plus lente a été observée dans un sol à teneur en eau de 25 % de la capacité au champ, et aucune libération n'a été observée dans un sol sec. La teneur en eau peut avoir un effet plus important sur la libération des éléments minéraux par les engrais enrobés en fonction de l'épaisseur du revêtement. Selon Naz et Sulaiman (2016), les revêtements très épais peuvent retenir l'eau plus longtemps que les revêtements minces et fins; dans le

cas d'une teneur en eau de 70 % de la capacité au champ, un revêtement épais assurera une libération plus lente qu'un revêtement fin.

1.6.5. Texture du sol

La texture du sol est un facteur très important, vu son influence sur la capacité de rétention de l'eau du sol. Plus la texture est fine, plus le sol offre des bonnes conditions pour la libération des éléments minéraux par les engrais à libération contrôlée (Carson et Ozores-Hampton 2013). Ceci a été confirmé par une étude menée par Fan et Li (2010), qui ont évalué l'effet de la texture du sol sur la libération des éléments minéraux des engrais à libération contrôlée, en incubant 4 types d'engrais à libération contrôlée dans un sol sablonneux et dans un sol limoneux. Les taux de libération de ces engrais étaient plus élevés dans le sol limoneux que dans le sol sablonneux.

1.6.6. pH du sol

La nature acide ou alcaline de la solution du sol qui s'infiltre dans les engrais influence les réactions chimiques dans le granule et donc affecte le taux de diffusion des ions (Basu et al. 2010). Néanmoins, la variation du pH du sol n'a pas un effet sur la libération des éléments minéraux par les engrais à libération contrôlée (Basu et al. 2010; Carson et Ozores-Hampton 2013).

1.7 <u>Le lessivage des éléments minéraux et la pollution des</u> nappes phréatiques : un enjeu planétaire

Le lessivage des éléments minéraux et la contamination des eaux souterraines principalement par les nitrates et le phosphore réactif dissous constituent actuellement une préoccupation majeure au niveau mondial (Dymond et al. 2013).

Le phosphore est un élément très peu mobile dans le sol. Ainsi, l'apport d'engrais phosphatés en grandes quantités à la surface du sol conduit à des accumulations importantes du phosphore dans la couche supérieure du sol, qui par le biais du ruissellement peut entraîner une eutrophisation des rivières, des lacs et des écosystèmes marins (Huang et al. 2017). Contrairement au phosphore, l'azote est un élément très mobile dans le sol lorsque sous forme de nitrate. Après l'apport conventionnel des engrais azotés au sol, environ 40-70 % de la quantité d'azote appliquée est perdue dans l'environnement soit par la volatilisation, la dénitrification ou le lessivage (Nascimento et al. 2013), ce qui influence considérablement sa disponibilité pour la plante. Les engrais azotés conventionnels ont été

conçus pour se dissoudre rapidement une fois en contact avec le sol. L'engrais azoté est donc hydrolysé et transformé en NH₄⁺ une fois ajouté au sol. L'ammonium est une forme absorbable par les racines des plantes, une bonne partie de ce dernier est volatilisé si l'engrais est appliqué à la surface et une fraction subit la nitrification (Trenkel 2010).

La nitrification est une réaction biologique faite par deux types de bactéries, les nitrosomonases (nitritation), et les nitrobacters (nitratation) (Trenkel 2010). De cette série de réactions résulte le nitrate (NO₃-), un ion très soluble et très mobile dans les sols puisqu'il est repoussé par le complexe argilo-humique. Le nitrate est ainsi facilement et rapidement lessivé à travers le profil du sol si son prélèvement par la culture est mal synchronisé avec sa mise en disponibilité; une grande partie est alors perdue par lessivage dans les eaux souterraines (Trenkel 2010). Ceci contraste avec l'ammonium dont les quantités lessivées sont beaucoup moins importantes, puisqu'il est la forme absorbable favorisée par un grand nombre de plantes, en plus de sa charge positive qui le rend facile à être retenu par le complexe argilo-humique du sol grâce à la capacité d'échange cationique (Gagnon 2009).

Le lessivage des nitrates (NO₃⁻) constitue un problème majeur vu son effet sur la pollution des nappes phréatiques et la santé humaine (Di et Cameron 2002). En outre, il représente une menace sérieuse pour les puits d'eau potable privés et municipaux au Canada (Conseil des académies canadiennes 2013). Selon Ward et al. (2005), les concentrations élevées des nitrates dans l'eau potable crée un risque de méthémoglobinémie chez les jeunes enfants et peut causer un cancer et d'autres maladies cardiaques. De plus, les nitrates transportés par lessivage ou ruissellement de surface entrant dans les rivières ou les lacs contribuent, avec le phosphore, à l'eutrophisation, entraînant une prolifération d'algues et l'asphyxie de la vie aquatique (Smith et al. 1999).

Les résultats d'une étude sur l'échantillonnage de l'eau souterraine dans les zones en culture de pommes de terre dans cinq régions du Québec indiquent que 40 % des puits avaient des concentrations en nitrates supérieures à la norme d'eau potable de 10 mg l⁻¹ N-NO₃ (Giroux et Sarrasin 2011). Des concentrations de nitrates supérieures à la norme ont également été observées dans les puits d'approvisionnement en eau de la ville de Woodstock en Ontario (Conseil des académies canadiennes 2013). En Colombie-Britannique, à Abbotsford, Wassenaar et al. (2006) ont rapporté que les puits peu profonds

et profonds étaient contaminés en nitrates et que cette contamination était liée à la gestion historique de la fertilisation des terres agricoles.

1.7.1. Paramètres physicochimiques influençant le lessivage des éléments minéraux

Plusieurs paramètres influencent l'intensité du lessivage des éléments minéraux. Parmi ceux-ci, la texture du sol en lien avec sa capacité de rétention d'eau constitue un paramètre très important. Une étude de 5 ans réalisée par Gasser et al. (2002) sur la culture de la pomme de terre a montré que des quantités importantes de NO₃- (116 ± 40 kg N ha⁻¹) ont été lessivées en sols sableux. Plus récemment, des pertes par lessivage de 207 kg N-NO₃ ha⁻¹ et de 282 kg N-NO₃ ha⁻¹ ont été signalées respectivement à partir d'une culture de chou sur un sol sableux et d'une culture de brocoli dans un sol limoneux, tandis que dans un sol sablonneux planté de chou-fleur récolté en novembre, le lessivage a atteint 293 kg N-NO₃ ha⁻¹ (Cameira et Mota 2017).

Selon Davies (2000), les apports en grandes quantités de N dans le sol augmentent les risques de perte de NO₃⁻ par lessivage. Le lessivage est influencé par différents facteurs, notamment les propriétés physicochimiques du sol (Sibley et al. 2008), le système de culture (Johnson et al. 1997) et le régime d'irrigation (Lamhamedi et al. 2003, Stowe et al. 2010). Le lessivage se produit principalement dans les sols à texture grossière en raison de leur conductivité hydraulique élevée et de leur faible capacité à retenir les anions NO₃⁻, contrairement aux sols à texture fine (argileux) (Zotarelli et al. 2007).

Le moment d'application de l'engrais azoté joue aussi un rôle important puisque pour la majorité des cultures irriguées, les besoins en azote au début de la saison de croissance sont faibles, mais ils augmentent vers le milieu de la croissance végétative jusqu'au premier stade reproductif au moins (Gallais et Hirel 2004). Par conséquent, pour atteindre une meilleure efficacité d'utilisation de l'azote et éviter les pertes par lessivage, il est conseillé que l'application de l'azote suive les périodes de forte demande des cultures selon leurs stades de croissance (Trenkel 2010).

Le lessivage des nitrates a été largement étudié aussi bien dans les sols agricoles que dans les productions horticoles et les pépinières (Goulding 2000, Stowe et al. 2010). La

production de légumes, par exemple, nécessite l'utilisation intensive des ressources, à savoir l'eau et les engrais. Les taux d'application de N peuvent atteindre des quantités de 600-900 kg ha-1 (Zhu et al. 2005; Peña-Fleitas et al. 2015). Les cultures maraîchères en général présentent des systèmes racinaires moins profonds que les plantes arables. En outre, l'efficacité d'utilisation de l'azote (NUE) de nombreux légumes est souvent inférieure à 50 % et peut être aussi faible que 20 % (Zhu et al. 2005; Agneessens et al. 2014).

De nombreuses études se sont intéressées au lessivage d'autres éléments minéraux, notamment le phosphore, qui entraîne un problème d'eutrophisation des eaux de surface, ce qui engendre des répercussions sur la qualité et le traitement de l'eau potable, et sur la santé animale et humaine (Conseil des académies canadiennes 2013). Bley et al. (2017) ont récemment évalué l'effet de l'enrobage de KCl avec du soufre et un polymère organique sur le lessivage du potassium selon différents types de sol, et ils rapportent que, comparativement au KCl conventionnel, l'enrobage entraîne une libération progressive du K dans la solution du sol, réduisant ainsi les pertes par lessivage dans un sol sablo-limoneux.

1.8. Contribution des engrais azotés à l'émission des gaz à effet de serre dans un contexte de changements climatiques

La dénitrification est la réduction des nitrates (NO₃-) en composés gazeux (NO, N₂, N₂O), sous l'action des bactéries anaérobiques (Robertson et Groffman 2007). Ce phénomène est une étape importante dans le cycle de l'azote, vu sa contribution à équilibrer la fixation de l'azote en renvoyant l'azote fixé vers l'atmosphère (Trenkel 2010). Pourtant, cela préoccupe les agronomes et les environnementalistes parce que la dénitrification entraîne une perte considérable d'engrais azotés, et c'est aussi l'une des sources les plus importantes d'oxyde nitreux (N₂O, appelé également protoxyde d'azote).

Selon Ciais et al. (2013), environ 60 % des émissions de N₂O proviennent des sols agricoles, et ces émissions augmentent bien évidemment avec l'augmentation de l'utilisation des engrais azotés (Stehfest et Bouwman 2006). Le protoxyde d'azote (N₂O) est considéré comme l'un des principaux gaz à effet de serre et la principale substance appauvrissant la couche d'ozone émise au 21^e siècle (IPCC 2007). En effet, les émissions de N₂O contribuent largement au réchauffement de la planète et à la destruction de la couche d'ozone. Le N₂O

est un gaz à effet de serre qui, malgré sa concentration relativement faible dans l'atmosphère (environ 310 vppb), possède un potentiel de réchauffement estimé à environ 300 fois celui du CO₂ (IPCC 2007; Myhre et al. 2013) et une longue durée de vie dans l'atmosphère, de plus de 100 ans (IPCC 2007).

Au Canada, environ 3 % des émissions totales de gaz à effet de serre proviennent des émissions directes de protoxyde d'azote du secteur agricole (Environnement Canada 2013). Ces émissions sont principalement causées par l'application d'engrais azotés (N), pour lesquels environ 1 à 4 % du N appliqué au sol est perdu sous forme de N₂O (Myhre et al. 2013).

1.8.1. Facteurs physicochimiques et environnementaux affectant la libération de №0

Les émissions agricoles de N₂O sont influencées par plusieurs facteurs, notamment la température, la teneur en carbone organique du sol, le pH, la texture du sol, la culture et le type d'engrais (Stehfest et Bouwman 2006; Tan et al. 2009; Xue et al. 2013). Schaufler et al. (2010) ont rapporté que les émissions de N₂O ont été significativement affectées par l'humidité du sol, et que cette dernière avait un effet plus important sur les flux de N₂O que la température du sol. À ce jour, les plus fortes émissions de N₂O ont été observées dans des sols inondés (Moore et al. 2018). Pathak et Nedwell (2001) rapportent aussi que des émissions plus élevées de N₂O ont été signalées dans les sols submergés que dans les champs. Les sols inondés créent des conditions d'anaérobie, ce qui favorise une dénitrification plus élevée des nitrates du sol (Moore et al. 2018).

L'activité microbienne du sol est fortement influencée par les différences de température, cette dernière pouvant augmenter ou diminuer les émissions de N_2O du sol si les autres facteurs (par ex., teneur en eau du sol et substrat) ne sont pas limitants (Smith et al. 1999). Xue et al. (2013) rapportent qu'à la température de 10 °C, les émissions de N_2O par le sol étaient minimes (<0,2 μ g N par kg de sol sec par heure), alors que les émissions moyennes de N_2O à 20 °C étaient plus de vingt fois supérieures à celles de 10 °C et d'environ quatre fois plus élevées à 30 °C que celles observées à 20 °C.

La texture du sol est un facteur déterminant du taux d'humidité du sol et a donc un effet significatif sur le taux d'émissions de N_2O (Tan et al. 2009). Pour deux textures de sol (loam argileux vs sable loameux), les émissions de N_2O sont généralement plus importantes dans le sol à texture fine (Rochette et Bertrand 2008 ; Xue et al. 2013). Tan et al. (2009) ont observé des émissions de N_2O quatre fois plus élevées dans un loam argileux que dans un sable loameux (pertes cumulatives de N_2O d'environ 1,7 et 0,4 kg N ha⁻¹, respectivement). Le contenu élevé en carbone organique du sol argileux pourrait expliquer cette différence, puisque le C organique sous forme réactive fournit de l'énergie pour l'activité microbienne qui est à la base de la dénitrification. Toutefois, il est à noter qu'en interaction avec la température, les taux d'émission de N_2O pour deux textures de sol (fine et grossière) étaient faibles à 10 °C, mais augmentaient de façon exponentielle avec la température (Xue et al. 2013). Par ailleurs, la dénitrification est plus favorable à des pH alcalins entre 6-8 (Law et al. 2011). Moore et al. (2018) ont en effet observé une corrélation positive entre les émissions cumulatives de N_2O du sol et le pH du sol.

Le placement de l'engrais azoté (à la surface ou enfoui) joue aussi un rôle important. Liu et al. (2006) ont rapporté, dans le cadre d'une culture de maïs irriquée au Colorado, É.-U., que les émissions de N₂O étaient moins importantes avec un enfouissement relativement profond (10 à 15 cm) des engrais azotés par rapport à un enfouissement peu profond (0-5 cm). Khalil et al. (2009) ont aussi observé que les émissions cumulées de N₂O diminuaient avec l'augmentation de la profondeur de placement de l'urée dans un sol limoneux. A l'inverse, Drury et al. (2006) ont constaté pour une culture de maïs à l'est du Canada que la mise en place de N peu profond sur un sol limono-argileux réduisait les émissions de N2O d'environ 26 % par rapport au placement profond de l'engrais. Ces résultats contradictoires reviennent à l'effet des interactions entre les différents paramètres du sol, et aux différences de climat et de conditions de sol. Certaines études suggèrent qu'une grande quantité de N₂O peut être produite et émise par les sols agricoles et forestiers, même à des températures inférieures à 0 °C (Groffman et al. 2006; Koponen et al. 2006). Les émissions de N₂O en hiver sont importantes, car elles peuvent représenter plus que la moitié des émissions annuelles dans les régions boréales et tempérées (Maljanen et al. 2003; Regina et al. 2004). Selon Regina et al. (1998), les forêts dans les tourbières drainées peuvent constituer une source importante d'émission de N₂O, ces émissions augmentant avec la fertilisation azotée.

Il existe peu de littérature scientifique traitant spécifiquement des pertes de N dans les systèmes de production horticole, la recherche s'étant concentrée sur la production agricole. Cependant, pour la production maraîchère sur le terrain et en culture hors-sol, les pertes gazeuses d'azote dues à la dénitrification peuvent atteindre 12,4 % de la quantité d'azote apportée (Daum et Schenk 1996). Les raisons du potentiel élevé de dénitrification dans les systèmes de culture horticole sont les conditions plus favorables qui sont principalement dues à la haute disponibilité de carbone dans le sol et à la carence en oxygène fréquemment induite par l'irrigation. Comme les engrais et l'irrigation sont également utilisés de manière intensive dans la production horticole de plantes ornementales en pot, ce système de production a été considéré comme un producteur potentiel important de gaz N de dénitrification (Agner 2003). Moore et al. (2018) ont identifié un autre paramètre jouant un rôle important dans les émissions de GES : le changement dans l'utilisation des terres. Ce dernier modifie les propriétés du sol et sa teneur en carbone organique.

Une étude de trois ans sur la culture de la pomme de terre dans un sable limoneux a été menée pour examiner les émissions de N₂O au Minnesota (Hyatt et al. 2010). L'étude comparait deux traitements : l'urée enrobée de polymère et l'urée conventionnelle. Pour l'urée enrobée, une seule application a été faite en pré-plantation tandis que pour l'urée conventionnelle, une application fractionnée classique fut effectuée en utilisant plusieurs additions d'engrais solubles. Chaque traitement a reçu 270 kg d'engrais N ha⁻¹ par saison. Les résultats ont indiqué que durant 3 années consécutives, la moyenne cumulative des émissions de N₂O durant la saison de croissance était respectivement 1,36, 0,83, et 1,13 kg N ha⁻¹ selon le type d'engrais. De plus, les rendements en tubercules ne variaient pas entre les traitements selon le type d'engrais. De cette étude, on peut conclure que les stratégies d'une seule application utilisant les engrais à libération lente peuvent maintenir les rendements en pommes de terre et peuvent également réduire les émissions de N₂O. Par rapport à l'application fractionnée des engrais solubles, une seule application d'engrais à libération contrôlée contribue aussi à réduire les coûts et le temps passé sur le terrain (Hyatt et al. 2010; Chen et al. 2018).

1.8.2. Méthodes de mesure des flux de N₂O

Afin d'évaluer l'effet de la gestion des sols sur l'environnement atmosphérique, il est nécessaire de mesurer l'ampleur des émissions de gaz à effet de serre à la surface du sol et développer des modèles d'émission (Rochette et Bertrand 2008). Plusieurs méthodes et techniques ont été développées à cette fin, sur le terrain et en laboratoire, comme les méthodes micro-météorologiques, les mesures spatiales et aéroportées, ainsi que les systèmes de chambre qui sont les plus utilisés (Oertel et al. 2016 ; Olfs et al. 2018).

Dans le contexte agricole, outre les méthodes de mesure, différents facteurs d'émission ont été proposés pour les cultures agricoles. IPCC (2006) suggère trois niveaux d'estimation des émissions de N₂O, dont le premier niveau est le plus simple, et qui propose que 1 % de la quantité de l'azote appliquée est perdu directement et constamment sous forme de N₂O. Cette méthode a été utilisée et évaluée dans plusieurs études. Ruser et al. (2017) ont testé ce facteur sur le colza d'hiver en Allemagne et ils ont constaté que les émissions de N₂O liées à une quantité d'engrais azotés appliquée de 180 kg N ha⁻¹ an⁻¹ est de 0,6 %, ce qui est inférieur à la valeur de 1 % proposée par IPCC.

En agriculture, la technique de chambre de mesure de flux est largement utilisée pour estimer les émissions de CO₂, CH₄, et N₂O par le sol (Rochette et Bertrand 2008, Oertel et al. 2016, Olfs et al. 2018). C'est une technique peu coûteuse, facile à utiliser, permettant de mesurer de très faibles flux, et est adaptable aux conditions de terrain. La méthode des chambres peut être classée en deux types : (i) chambres à l'état stable où le flux est calculé à une concentration de gaz constante (en régime permanent) et (ii) chambres à l'état instable (variation de la concentration du gaz) (Oertel et al. 2016). La plupart des mesures de flux de gaz dans les systèmes agricoles sont effectuées à l'aide des chambres à l'état instable ou chambres statiques fermées (Rochette et Bertrand 2008).

La chambre de mesure de flux de gaz est généralement attachée à un collet fabriqué en acier ou en PVC (polychlorure de vinyle) (Rochette et Bertrand 2008). Ce collet doit être inséré en permanence dans le sol à une profondeur de quelques centimètres au moins 24 h avant la première mesure de flux de gaz afin de minimiser son influence sur la structure du sol et les racines des plantes (Oertel et al. 2016). La chambre de mesure de flux de gaz est

une boîte construite avec un matériau inerte au N₂O comme l'aluminium, le PVC, ou l'acrylique, que l'on installe par la suite sur le collet. Les gaz émis s'accumulent dans l'espace libre de la chambre et des échantillons d'air sont collectés à divers intervalles de temps à l'aide d'une seringue à travers un septum et directement insérés dans des fioles (Castaldi et al. 2010 ; Parkin et Venterea, 2010). Ces fioles sont pré-évacuées avant utilisation à l'aide d'une pompe à vide connectée à un réservoir de gaz inerte comme l'hélium (Lange et al. 2008; Rochette et Bertrand 2008).

L'analyse des échantillons de gaz est ensuite faite par un système de chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur de capture à électrons (ECD) (Rochette et Bertrand 2008 ; DeKlein et Harvey 2015). Le ECD est non seulement très sensible au N₂O, mais également aux autres gaz atmosphériques, notamment l'oxygène (O₂), la vapeur d'eau, les hydrocarbures halogénés et le dioxyde de carbone (CO₂). L'analyse de N₂O dure environ 5 minutes. Le calcul de la concentration de gaz est effectué à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie à l'aide d'échantillons de concentrations connues du gaz de référence. L'injection d'échantillons dans un chromatographe en phase gazeuse peut être automatisée à l'aide d'un échantillonneur automatique d'espace de tête lorsque les échantillons sont stockés dans des fioles (Rochette et Bertrand 2008).

Pour mesurer les émissions de N_2O , le flux est calculé à partir de l'augmentation (ou de la diminution) de la concentration au fil du temps dans la chambre de mesure de flux à concentration variante du gaz. Selon le modèle développé par Rochette et Bertrand (2008), le flux du gaz N_2O (F_g ; g m⁻² s⁻¹) est calculé en utilisant le taux de changement de sa concentration (dG/dt; mol mol⁻¹ s⁻¹) à l'intérieur de la chambre pendant des intervalles de temps (Rochette et Bertrand 2008) :

$$F_{q} = dG/dt \times V/A \times M_{m,q}/V_{m} \times [1 - (e_{p}/P)]$$

où G (mol mol⁻¹) est déterminé dans des échantillons d'air sec, V (m³) est le volume de la chambre, A (m²) est la surface couverte par la chambre, e_p (kPa) est la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air de la chambre, P (kPa) est la pression atmosphérique, $M_{m,g}$ (g mol⁻¹) est la masse moléculaire de gaz " g ", et V_m (m³ mol⁻¹) est le volume moléculaire à la température de la chambre et la pression atmosphérique. Les variables e_p et V_m sont déterminées au moment du déploiement t = 0 (Rochette et Bertrand 2008).

1.9. <u>Principales pratiques agricoles visant la réduction du</u> <u>lessivage des éléments minéraux et des émissions de gaz à</u> effet de serre (N₂O)

Les émissions de N₂O par les terres agricoles résultent principalement de l'application d'engrais synthétiques azotés et du fumier (Zhao et al. 2016). Ces émissions sont contrôlées par plusieurs paramètres de gestion de la fertilisation azotée, à savoir le type d'engrais, la méthode d'application et les moments d'épandage (Drury et al.2014). Afin de réduire les émissions de N₂O, plusieurs pratiques agricoles ont été développées, à savoir le fractionnement des applications d'engrais, l'utilisation des engrais à libération contrôlée et des inhibiteurs de la nitrification (Akiyama et al. 2010). Pour la fertilisation azotée, ces pratiques devraient permettre de réduire efficacement les pertes de NO₃- par lessivage et les émissions de N₂O, puisqu'elles réduisent les concentrations en nitrates dans le sol et donc sa disponibilité pour la dénitrification et son lessivage (Burton et al. 2008).

Selon Zebarth et al. (2012), l'application fractionnée des engrais azotés dans les systèmes de production de pomme de terre a montré une amélioration de l'efficacité de l'utilisation de l'azote, en particulier dans la réduction du potentiel du lessivage des nitrates. Ainsi, Burton et al. (2008) ont comparé l'application fractionnée de l'engrais azoté à l'application de tout l'engrais azoté au semis sous une culture de pomme de terre pendant deux ans dans le Canada atlantique, et ont constaté une réduction significative des émissions de N₂O pendant la première année dans le cas de l'application fractionnée. Toutefois, aucun effet ne fut observé durant la deuxième année.

L'application des engrais à libération lente/contrôlée pour améliorer l'efficacité de l'utilisation de l'azote a fait l'objet de plusieurs recherches récentes. L'utilisation de ces engrais dans une production de pommes de terre irriguée dans des sols sableux a réduit considérablement le lessivage au cours de la saison de croissance et a augmenté l'efficience d'utilisation des engrais azotés par les plants de pomme de terre (Zvomuya et al. 2003 ; Wilson et al. 2010). Pour la même culture et sous les mêmes conditions, l'utilisation de l'urée enrobée de polymères a également réduit les émissions de N₂O par rapport aux applications avec fractionnement de l'azote (Hyatt et al. 2010).

D'autres méthodes sont utilisées pour réduire le lessivage des éléments minéraux, parmi celles-ci, l'incorporation des résidus a été largement utilisée, comme le compost et le biochar dans le sol pour augmenter sa capacité de rétention (Raave et al. 2014). L'utilisation du biochar a montré une réduction du lessivage des nitrates, du N total, de l'ammonium, du phosphore, du manganèse, du zinc et du soufre (Novak et al. 2009; Ding et al. 2010; Laird et al. 2010). Cependant, l'incorporation de résidus comme le biochar ayant un rapport C/N élevé augmentera la quantité du carbone disponible dans le sol et pourrait accroître les émissions de N₂O.

Les inhibiteurs de la nitrification sont aussi largement utilisés pour réduire les pertes de l'azote par différentes voies, surtout par dénitrification (N_2O) et par lessivage (NO_3 -). Ils réduisent les émissions de N_2O en abaissant le taux de nitrification, et par conséquent diminuent le lessivage en réduisant la quantité de NO_3 - dans le sol (Linzmeier et al. 2001). Cependant, l'application des inhibiteurs de nitrification dans le cas de la fertilisation en urée pourrait augmenter le taux de volatilisation de l'ammoniac, vu la présence prolongée de NH_4 + dans la couche supérieure du sol. Alors pour une meilleure efficacité, il faut utiliser les inhibiteurs de l'uréase en combinaison avec les inhibiteurs de nitrification. Une expérience de deux ans menée par Sanz-Cobena et al. (2012) sur une culture de maïs irriguée a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité de l'urée enrobée de NBPT (inhibiteur de l'uréase) seul, et l'urée enrobée de NBPT + (DCD) (dicyandiamide : inhibiteur de la nitrification) pour atténuer les pertes de N_2O et de NO_3 -. Il a été constaté que l'urée enrobée de NBPT et de NBPT + DCD a permis de réduire efficacement les émissions de N_2O respectivement de 54 % et 24 %.

D'autres études ont démontré l'efficacité des champignons mycorhiziens arbusculaires (AMC) en termes de réduction du lessivage de NO₃- et de la production de N₂O. Ces champignons établissent des relations symbiotiques avec plusieurs plantes et entrent en concurrence avec les autres microorganismes du sol pour l'azote inorganique, notamment les bactéries dénitrifiantes, ce qui réduit la disponibilité de l'azote pour la dénitrification (Storer et al. 2018). Selon Asghari et Cavagnaro (2012), les AMC contribuent à améliorer la capacité des plantes à absorber l'azote à partir de sources inorganiques. Dans leur étude, ils ont observé une diminution de la perte en nitrates dans les colonnes contenant des plantes avec des systèmes racinaires mycorhizés. Parallèlement à ceci, des concentrations plus faibles en nitrates dans le sol et une teneur plus élevée en azote des plantes ont été

observées. Storer et al. (2018) ont démontré l'efficacité des AMC dans la réduction de la production de N₂O, cette réduction ayant été démontrée à la fois en présence et en l'absence d'application de l'azote inorganique. Avant l'addition de l'azote inorganique, les émissions de N₂O étaient plus importantes dans les traitements sans AMC que dans les traitements avec AMC, alors que pour ces derniers, les émissions de N₂O étaient faibles même après l'application de l'ammonium en comparaison avec le témoin (lequel ne contenait ni azote inorganique ni AMC).

Les engrais azotés à base d'acides aminés comme la glycine, l'arginine et la lysine sont également un moyen de réduire les pertes de l'azote par lessivage dans la production de plants en pépinières. Leur efficacité en tant que source d'azote pour les plantes a été démontrée par plusieurs études. Öhlund et Näsholm (2001) ont remarqué que les plants de pin sylvestre (Pinus sylvestris L.) et d'épinette de Norvège (Picea abies (L.) Karst.) absorbent des quantités substantielles d'azote sous forme d'arginine, cette dernière étant la forme préférée des plants d'épinette par rapport à l'azote inorganique. Ainsi, Wilson et al. (2013) ont observé une croissance significative des plants et une augmentation du niveau d'azote foliaire en appliquant des engrais à base d'arginine, par rapport au sulfate d'ammonium dans une expérience sur deux espèces de conifères (Abies fraseri et Pinus resinosa). Gruffman et al. (2012) ont également observé des effets significatifs sur la croissance et le développement du système racinaire de l'épinette en fertilisant avec un engrais organique à base d'arginine par rapport aux engrais conventionnels. L'arginine et la lysine sont deux acides aminés azotés chargés positivement et s'adsorbent donc aux particules de sol chargées négativement, ce qui réduit le risque de pertes d'azote par lessivage (Aamlid et al. 2017). Öhlund et Näsholm (2002) ont montré dans une expérience en pépinière comparant l'effet des engrais azotés à base d'arginine et des engrais à base d'ammonium et de nitrates sur la réduction du lessivage de l'azote, que les pertes d'azote par lessivage dans le cas des engrais azotés à base d'arginine correspondaient à 23 % de la quantité appliquée, alors que celles de N-NO₃ et de N-NH₄ étaient de 67 % et 37 % respectivement de la quantité appliquée. Aamlid et al (2017) ont également observé une réduction de 40 à 45 % de la concentration en nitrates et en azote total dans les eaux de drainage dans le cas de l'application d'engrais azotés à base d'arginine ou de lysine au lieu des engrais azotés à base d'ammonium et de nitrates pour la croissance de gazon.

1.10. Conclusion

Dans le cadre des engagements de « l'Accord de Paris » sur les changements climatiques, conclu en décembre 2015, la communauté internationale a reconnu la nécessité d'une action urgente pour diminuer les émissions de GES, notamment celles générées par le secteur agricole. Le Canada, en tant que pays signataire à cet engagement, a pris de nombreuses mesures avec l'objectif de réduire de 30 % ses émissions de GES d'ici 2030 par rapport au niveau en 2005 (Environnement et Changement climatique Canada 2018).

Le gouvernement du Québec, à l'instar des autres provinces du pays, a mis en place différents projets de collaboration avec les producteurs agricoles dans le but de réduire les émissions de GES émis par l'activité agricole, notamment le programme d'appui en agroenvironnement (prime-vert), qui offre une aide financière aux exploitations agricoles pour capter et traiter les émissions de GES provenant des structures d'entreposage des déjections animales (MDDELCC 2017). D'autres programmes ont été lancés par la province de Québec, ayant pour objectif la sensibilisation et l'encadrement des producteurs agricoles pour la mise en place des meilleures pratiques agricoles afin de réduire les émissions de GES et aussi d'améliorer l'efficience d'utilisation des éléments minéraux apportés par les engrais chimiques pour diminuer les pertes de ces éléments par lessivage (MDDELCC 2017). Au Québec, les rivières contaminées par l'azote et le phosphore qui drainent des régions agricoles, en plus des rejets des eaux usées municipales, ont altéré la qualité de l'eau du fleuve Saint Laurent en 2012-2014 où les concentrations de phosphore et de l'azote dans le fleuve ont dépassé la valeur critique pour la qualité de l'eau dans plus de 50 % des stations de suivi de qualité de l'eau (ECCC 2016).

En revanche, le développement d'une nouvelle génération d'engrais enrobés figure parmi les solutions concrètes et tangibles en matière d'optimisation de la fertilisation, de réduction du lessivage des éléments minéraux et de réduction des émissions de GES. Ceci s'intègre parfaitement dans le cadre de l'élaboration d'une stratégie opérationnelle spécifique à l'agriculture de précision au Québec. Dans cet objectif, le prochain chapitre présente les résultats d'une étude portant sur l'évaluation d'une nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables et ce, en termes d'homogénéité d'enrobage entre les particules, de cinétique de libération et de leurs effets sur la réduction du lessivage et des émissions de N_2O .

Chapitre 2 - Évaluation d'une nouvelle génération d'engrais enrobés pour diminuer le lessivage des éléments minéraux et réduire les émissions de gaz à effet de serre (N₂O)

2.1. Résumé

L'utilisation accrue des engrais azotés en production agricole engendre des répercussions négatives sur l'environnement. Afin d'améliorer l'efficacité d'utilisation des engrais, leur enrobage à l'aide de nouveaux polymères biodégradables constitue une solution prometteuse. L'objectif général de cette étude consiste à évaluer une nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables (non synthétiques) en termes de qualité physique, cinétique de libération en solution et dans un substrat tourbeux, et leur effet sur la réduction du lessivage et des émissions de N₂O.

L'homogénéité entre les particules des engrais enrobés était légèrement inférieure à celle des engrais conventionnels (du type Ureia). Les polymères biodégradables étaient relativement solubles dans l'eau et ne freinaient pas la libération des éléments minéraux. La cinétique de libération des éléments minéraux dans un substrat tourbeux fut toutefois similaire chez les deux types d'engrais. Deux heures après application, Biodrix N a libéré 34 % moins d'urée et N-urée que Ureia, l'enrobage a alors ralenti la solubilisation instantanée de l'urée. Néanmoins, la différence entre Biodrix N et Ureia s'est estompée après un jour. L'enrobage a également réduit le lessivage en libérant lentement les éléments minéraux. Dans un substrat tourbeux, le lessivage de l'azote minéral cumulé après 20 jours a été réduit de 40 % et 26 % respectivement par Aminaex et Biodrix N par rapport à Ureia. Dans un deuxième substrat contenant 30 % (v/v) de compost pour stimuler la vie microbienne, le lessivage cumulé des nitrates était réduit d'environ 54 % par Biodrix N et de 41 % par Aminaex par rapport à Ureia.

Le flux moyen de N₂O le plus élevé a été observé au 1^{er} jour dans les pots contenant Ureia (1140 μg m⁻² h⁻¹). Pour Aminaex et Biodrix N, les émissions de N₂O ont augmenté le 3^e jour atteignant un pic de flux le jour 10. Un retard du dégagement des flux de N₂O de 10 jours et une période plus étalée d'émissions ont été observés dans les traitements contenant Aminaex et Biodrix N par rapport à Ureia. Ceci a, par conséquent, augmenté le flux cumulé en N₂O après 20 jours pour les deux engrais enrobés comparativement à Ureia.

Finalement, l'enrobage d'engrais à l'aide des nouveaux polymères biodégradables a montré, sous conditions contrôlées, une bonne efficacité en termes de réduction du lessivage des nitrates et de diminution des pics de flux de N₂O.

2.2. Abstract

The increased use of nitrogen fertilizers in agricultural production has a negative impact on the environment. In order to improve the efficiency of use of fertilizers, their coating with new biodegradable polymers is a promising solution. The main objective of this study is to evaluate a new generation of fertilizers coated with new biodegradable polymers (non-synthetic, Aminaex and Biodrix N), in terms of physical quality, release kinetics in solution and in peat substrate and their effect on reducing nitrate leaching and N_2O emissions to the atmosphere.

The homogeneity between coated fertilizer particles was slightly lower than that of conventional fertilizers (such as Ureia). Biodegradable polymers are relatively soluble in water and do not inhibit the release of mineral elements. In a peat substrate, the release of mineral elements was however similar in both types of fertilizer. Two hours after application, Biodrix N released 34% less urea and N-urea than Ureia, the coating then slowed down the instant solubilization of Ureia. Nevertheless, the difference disappeared after a day. The coating also reduced leaching by releasing the mineral elements slowly. In a peat substrate, leaching of cumulative mineral nitrogen after 20 days was reduced by 40% and 26% respectively by Aminaex and Biodrix N compared to Ureia. In the second substrate containing 30% (v/v) of compost to stimulate microbial activity, the cumulative nitrate leaching was reduced by approximately 54% by Biodrix N and by 41% by Aminaex compared to Ureia.

The highest average N₂O efflux was observed on the first day in the Ureia treatment (1140 µg m⁻² h⁻¹). For Aminaex and Biodrix N, N₂O emissions increased on the third day, reaching a peak of efflux on day 10. A 10 days delay of the N₂O efflux emissions and a longer period of emissions were observed in treatments containing Aminaex and Biodrix N compared to Ureia. This, therefore, increased the cumulative N₂O efflux level after 20 days for both coated fertilizers compared to Ureia.

Finally, under controlled conditions, the coating of fertilizers with the new biodegradable polymers showed good efficiency in terms of reducing nitrate leaching and decreasing N_2O efflux peaks.

2.3. Introduction

Actuellement, l'agriculture mondiale fait face à un grand défi, d'une part, assurer la sécurité alimentaire afin de répondre à la demande croissante en produits agricoles, et d'autre part limiter les effets négatifs de l'agriculture sur l'environnement (IPCC 2014). Durant les dernières décennies, le secteur agricole a dû consommer d'énormes quantités d'engrais pour augmenter les rendements des cultures. La demande mondiale des principaux fertilisants (N, P, K) a augmenté annuellement de 1,9 % en moyenne depuis 2015 et devrait atteindre 201,7 millions de tonnes en 2020 (FAO 2017).

Les engrais synthétiques sont actuellement utilisés dans tous les systèmes de production agricoles intensifs, à savoir les grandes cultures, les cultures maraîchères, l'horticulture, l'arboriculture, les pépinières horticoles, ornementales et forestières, etc. (Zhu et al. 2005; Peña-Fleitas et al. 2015; Cameira et Mota 2017). Les engrais azotés sont les plus utilisés au monde, vu que l'azote est un élément minéral majeur et constitue un facteur limitant pour la croissance, le développement des plantes et l'atteinte des rendements escomptés des différentes cultures (Trenkel 2010). L'application des engrais azotés (N) a augmenté rapidement au cours des dernières décennies. Selon Statistique Canada (2016), la production de l'urée au Canada a augmenté de 18,2 % en 2016-2017 par rapport à l'année antérieure. Ainsi, en 2010-2011, l'utilisation des engrais azotés inorganiques par les agriculteurs canadiens a augmenté de 50 % par rapport à 30 ans plus tôt (Statistique Canada 2011).

Cependant, l'application des engrais engendre des répercussions négatives sur l'environnement et pourrait accentuer les effets des changements climatiques. En effet, les engrais azotés sont susceptibles de dégager, à travers le phénomène de dénitrification, le protoxyde d'azote (N₂O). Il s'agit d'un gaz à effet de serre très puissant, soit près de 300 fois plus que le CO₂ présent dans l'atmosphère (IPCC 2007; Myhre et al. 2013). Les sols agricoles sont reconnus comme la principale source d'émissions anthropiques de N₂O, contribuant à environ 60 % des émissions mondiales de N₂O d'origine anthropique (Syakila et Kroeze 2011). Par ailleurs, près de 3 % des émissions de gaz à effet de serre (GES) du Canada proviennent des émissions directes de protoxyde d'azote (N₂O) du secteur agricole (Environnement Canada 2013). Ces émissions sont principalement causées par l'application d'engrais azotés (N), pour lesquels environ 1 à 4 % de l'azote appliqué au sol

est perdu sous forme de N₂O (Myhre et al. 2013). D'autres travaux ont montré que près de 40-70 % de la quantité appliquée des engrais azotés sont perdus dans l'environnement soit par volatilisation, dénitrification ou par lessivage des nitrates (NO₃-), ce qui aggrave le problème de pollution des nappes phréatiques et des eaux de surface (Nascimento et al. 2013). Le lessivage des éléments minéraux et plus particulièrement celui des nitrates constitue un enjeu planétaire à cause de ses effets sur la pollution des nappes phréatiques et de la contamination de l'eau potable des puits. Les résultats d'une étude sur l'échantillonnage de l'eau souterraine dans les zones en culture de pommes de terre dans cinq régions du Québec indiquent que 40 % des puits avaient des concentrations de nitrates supérieures à la norme d'eau potable de 10 mg (N-NO₃) l⁻¹ (Giroux et Sarrasin 2011).

Ainsi, suite à l'application excessive des engrais azotés et phosphoriques sur les terres agricoles, une grande fraction de ces éléments est perdue avec l'eau de ruissellement ou par lessivage et percolation vers les nappes phréatiques. Ceci entraîne une prolifération des algues et plantes aquatiques dans les rivières et lacs, causant le phénomène de l'eutrophisation. Ceci occasionne des dégâts sérieux sur la qualité et le traitement de l'eau potable, la santé animale et humaine, ainsi que sur l'écosystème aquatique (Conseil des académies canadiennes 2013 ; Huang et al. 2017).

Plusieurs études se sont intéressées aux engrais à libération lente/contrôlée comme solution pour réduire la contamination des nappes phréatiques, diminuer les émissions de GES et ainsi atténuer les effets des changements climatiques (Fan et Li 2010; Hyatt et al. 2010; Adams et al. 2013; Carson et Ozores-Hampton 2013; Bley et al. 2017; Eerd et al. 2018). La plupart de ces études ont évalué des engrais enrobés avec différents matériaux d'enrobage comme le soufre, les cires, le polyéthylène, les polymères synthétiques, etc., et la plupart de ces matériaux sont non dégradables, coûteux et toxiques pour le sol. En revanche, les polymères de nature végétale biodégradable ont fait preuve d'une meilleure libération contrôlée (Azeem et al 2014; Naz et Suleiman 2016). Ces polymères semblent donc être une bonne alternative d'enrobage des engrais pour une assurer une agriculture durable respectueuse de l'environnement.

Dans ce contexte, l'objectif général de ce projet consiste à évaluer une nouvelle génération d'engrais à libération contrôlée, enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables en tant que solution innovante pour améliorer l'efficacité d'utilisation des éléments minéraux et

réduire le lessivage et les émissions du protoxyde d'azote (N_2O). Ainsi, les objectifs spécifiques de l'étude sont : i) Évaluer l'homogénéité de l'enrobage de quatre engrais enrobés et des témoins (engrais non enrobés) à l'aide de plusieurs variables spécifiques de leurs caractéristiques physiques; ii) Déterminer la cinétique de libération des éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés et les engrais témoins en solution et dans un substrat organique tourbeux; et iii) Quantifier l'effet de la nouvelle génération des engrais enrobés sur la réduction du lessivage de N et des émissions de gaz à effet de serre, plus spécifiquement le N_2O .

2.4. Matériels et Méthodes

Quatre engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables ont été utilisés dans cette étude dont deux engrais azotés à base d'urée (Aminaex et Biodrix N (46-0-0)), un engrais phosphaté (Biodrix P (11-48-0)) et un engrais potassique (Biodrix K (0-0-60)). Le revêtement est composé de polymères biodégradables dont les compositions ne sont pas spécifiées pour protéger les secrets industriels. Les témoins sont des engrais conventionnels non enrobés ayant la même concentration en éléments minéraux que les engrais enrobés : urée (Ureia), phosphore (MAP) et potassium (KCI).

2.4.1. Caractéristiques du substrat

Le substrat utilisé dans cette étude est un substrat tourbeux (80 % tourbe + 20 % vermiculite v/v). Il contient 43,3 % de grosses et moyennes fibres (entre 0,850 et 2,00 mm), 55,4 % de fibres courtes (entre 0,075 et 0,850 mm) et 1,3 % de fines particules (<0,075 mm), déterminé après séchage des échantillons du substrat à l'étuve à une température de 65°C pendant 10 jours et tamisage à l'aide d'un tamiseur mécanique Tylers ® (en utilisant la fraction < 2 mm). Le $pH_{(H2O)}$ du substrat est de 3,80 et sa capacité d'échange cationique est de 106,3 méq/100 g. La teneur en eau volumique du substrat avant ajout d'eau (sections 2.4.3–2.4.5) était de 8 %, déterminée après séchage de trois échantillons à 105°C pendant 24 heures.

2.4.2. <u>Évaluation de la qualité et des caractéristiques physiques des engrais enrobés</u>

Trois échantillons de chaque engrais (7 traitements : Aminaex, Biodrix N, Biodrix P, Biodrix K, Ureia, MAP, KCI) ont été choisis aléatoirement, à raison de 3 g par échantillon. Les particules de chaque échantillon ont été étalées sur une plaque en plexiglas et analysées à l'aide du logiciel WinSEEDLETM (Instruments Régent Inc., Québec, QC, Canada). Ainsi plusieurs paramètres physiques ont été mesurés, à savoir : la surface projetée, la longueur rectiligne, la longueur curviligne, le diamètre, le volume, le périmètre et le coefficient de forme (CF) [CF = 4π *surface / (périmètre)²]. Ce dernier est un indicateur d'homogénéité variant entre 0 et 1. Plus ce coefficient s'approche de 1, plus l'homogénéité des particules de l'engrais est bonne.

2.4.3. <u>Cinétique de libération des éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés et engrais non enrobés</u>

En absence de substrat, quatre échantillons par engrais enrobé (Aminaex, Biodrix N, Biodrix P et Biodrix K) ont été solubilisés dans une solution d'eau déminéralisée à raison de 0,1 g par 75 ml d'eau désionisée dans des Erlenmeyers de 120 ml. De l'acide sulfurique (H₂SO₄) a par la suite été ajouté à chaque échantillon à une concentration de 0,1 g par 75 ml. Après une agitation mécanique pendant 24 heures à une température constante de 25 °C, les paramètres physicochimiques suivants ont été mesurés : le pH à l'aide d'un pH-mètre (Solea PHN 81), la conductivité électrique à l'aide d'un conductimètre (modèle CDM83, Radiometer, Copenhagen, Danemark), ainsi que la concentration en éléments minéraux dans chaque engrais solubilisé (Kalra et Maynard 1992; Carter et Gregorich 2008). La concentration en N-NO₃ et N-NH₄ a été déterminée par colorimétrie en utilisant un spectromètre à flux continu (modèle QuickChem 8000, Lachat Instruments, Milwaukee, Wis.). Les autres éléments, à savoir P, K, Ca et Mg, ont été dosés à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique au plasma (modèle ICAP 9000, Thermo Instruments, Franklin, Massachusetts, É.-U.).

La cinétique de libération des éléments minéraux des différents engrais enrobés a ensuite été évaluée dans le substrat tourbeux (80 % tourbe + 20 % vermiculite v/v). Cinq traitements ont été étudiés (Ureia, Biodrix N, MAP, Biodrix P, témoin sans engrais) dans un dispositif entièrement aléatoire à raison de trois répétitions par traitement et par date d'échantillonnage (8 dates). Chaque échantillon a été mis dans un Erlenmeyer de 250 ml avec du substrat tourbeux et de l'eau déminéralisée (tourbe et vermiculite:eau 3:1, v/v). Dans chaque Erlenmeyer, il y avait un mélange homogénéisé de 46 g de substrat tourbeux, 0,1 g d'engrais (sauf le témoin) et 175 ml d'eau déminéralisée pour maintenir une teneur en eau volumique relativement élevée, environ 60 %, durant toute l'expérience qui a duré 10 jours. Les Erlenmeyers ont été fermés à l'aide de parafilm pour éviter les pertes d'eau par évaporation. Trois Erlenmeyers par traitement et par date d'échantillonnage ont été prélevés après 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 et 10 jours. Pour chacun des échantillons, et afin de déterminer la concentration en éléments minéraux, la solution du sol a été extraite à l'aide de la méthode d'extraction par saturation du sol à l'eau. Le substrat était d'abord saturé avec de l'eau déminéralisée, puis l'eau chargée était extraite en filtrant sous vide (Timmer et Parton 1982). L'azote minéral a été dosé par colorimétrie avec un spectrophotomètre à flux continu (Quickchem 8000 ®, Lachat) alors que les autres éléments (P, K, Ca, Mg) ont été déterminés par spectrométrie d'émission atomique au plasma (modèle ICAP 9000, Thermo Instruments, Franklin, Massachusetts) (Carter et Gregorich 2008). Le pH et la conductivité électrique (CE) ont été mesurés directement dans l'extrait (Kalra et Maynard 1992; Lamhamedi et al. 2001; Lamhamedi et al. 2006).

2.4.4. <u>Lessivage des éléments minéraux engendré par les engrais enrobés et</u> les engrais non enrobés en présence d'un substrat tourbeux

L'expérience a été réalisée en utilisant des pots perforés d'une hauteur de 9 cm, d'un diamètre de 12,5 cm et d'un volume de 600 cm³. Deux substrats ont été utilisés pour caractériser le lessivage : (i) S1, un mélange de tourbe et de vermiculite (3:1, v/v); et (ii) S2, un mélange composé de 70 % (v/v) de S1 + 30 % (v/v) de compost BioSol de Fafard (1,2-0,7-0,6). Les deux substrats ont été préalablement humectés pour atteindre une teneur en eau volumique d'environ 60 % (v/v). Un total de huit traitements ont été testés, soit deux substrats (S1 et S2) x quatre traitements d'engrais (témoin, Ureia, Biodrix N et Aminaex). Pour le phosphore, trois traitements (Biodrix P, MAP et témoin) ont été évalués dans le substrat S1 uniquement. Tous les pots ont été disposés dans un dispositif entièrement aléatoire, à raison de quatre répétitions par traitement.

Dans chaque pot d'un même traitement, à l'exception des pots témoins, 10 g d'engrais ont été étalés en une seule couche à environ 2/3 de la hauteur des pots. À la base de chaque pot, un récipient de 250 cm³ a été installé pour récupérer la solution du sol lessivée. Pour tous les pots, la même quantité d'eau déminéralisée (entre 50 et 70 ml) a été ajoutée à chaque date d'échantillonnage pour engendrer un lessivage d'environ 40 ml. Pour le phosphore, les dates d'échantillonnage étaient après 1, 4 et 10 jours. Pour l'azote, les dates étaient 1, 4, 5, 7, 15 et 20 jours. La solution du sol lessivée a été collectée dans des tubes de 50 ml deux heures après l'irrigation. La conductivité électrique a été mesurée avant de mettre les échantillons au congélateur à une température de -20 °C (Landis et al. 1989) jusqu'au dosage des éléments minéraux en laboratoire. La teneur en eau volumique des pots était suivie par gravimétrie et ajustée autour de 60 % durant l'expérience.

2.4.5. <u>Évaluation des émissions du protoxyde d'azote (N₂O) par les engrais enrobés et non enrobés</u>

L'expérience a été réalisée en utilisant la méthode de chambre statique fermée (à l'état non stable) (Rochette et Bertrand 2008). Quatre traitements ont été étudiés : Aminaex, Biodrix N, Ureia, et témoin sans engrais. Le substrat S2, constitué de 70 % (v/v) d'un mélange de tourbe et de vermiculite (3:1, v/v) et de 30 % (v/v) de compost BioSol de Fafard (1,2-0,7-0,6), fut utilisé. Le compost a été ajouté à ce mélange pour améliorer l'activité microbienne du substrat. Le dispositif était entièrement aléatoire avec trois répétitions par traitement (Marble et al. 2012) pour un total de 12 pots. Des pots horticoles en plastique d'un diamètre de 15 cm et d'un volume de 1,33 L ont été utilisés. Les perforations à la base de chaque pot ont été scellées avec du ruban isolant pour éviter que les gaz s'y échappent. Dans chaque pot, à l'exception du traitement témoin, 10 g d'engrais ont d'abord été mélangés avec le substrat avant empotage afin d'optimiser les conditions de dénitrification (Marble et al. 2012), puis mis en pot et recouverts par 50 g de substrat S2 sans engrais. Les pots ont été maintenus à une teneur en eau volumique de 60 % en utilisant la méthode gravimétrique.

Des collets en chlorure de polyvinyle (PVC; diamètre = 10,5 cm et hauteur = 4,5 cm) ont été enfoncés à une profondeur de 3 cm dans le sol, 24 heures avant le début de l'expérience, et laissés en place pour la durée de l'étude. Des chambres fermées en PVC (diamètre = 9,3 cm et hauteur = 13,5 cm), équipées d'un septum en caoutchouc et d'un trou pour maintenir la pression atmosphérique sans perte significative de gaz, ont été installées sur ces collets à chaque date d'échantillonnage pour prélever le N_2O . Des mesures du flux de CO_2 ont également été effectuées à chaque date d'échantillonnage une heure avant le premier prélèvement des échantillons de gaz, à l'aide d'un système de mesure des échanges gazeux (LI-6400, équipé d'une chambre pour la respiration du sol, 6400-09 ; LI-COR Biosciences, Lincoln, NE, É.-U.).

Les mesures d'émissions de N₂O ont été effectuées aux jours 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15, et 20 en prélevant des échantillons d'air de 10 ml manuellement à 0, 2,5, 5 et 7,5 heures à l'aide d'une seringue hypodermique très étanche au gaz (10 ml, Becton-Dickinson 309643, Franklin Lakes, NJ, É.-U.) à travers le septum et directement transférés dans des fioles en verre de 11,1 ml (Agilent, 20 mm, 5 182-20388). Avant leur utilisation, ces fioles ont été préévacuées afin de minimiser leur concentration en gaz atmosphérique (Lange et al. 2008).

L'évacuation a été effectuée à l'aide d'une pompe à vide (CRB, cat. Betsy, Québec, Canada) connectée à un réservoir sous pression d'hélium (5,0 Ultra High Purity, Praxair, Québec, Canada). Les fioles ont été aspirées à trois reprises à -100 kPa, et l'He a été injecté entre chaque deux évacuations. Une fois aspirés, tous les flacons ont été fermés hermétiquement avec des septa 2-W-C (Helvoet-Pharma Wheaton cat. 224 100-194, Milleville, NJ, É.-U.), spécifiquement choisis pour le N₂O (Lange et al. 2008), et des joints en aluminium (20 mm, 224178-01, Wheaton, Milleville, NJ, É.-U.). Les standards ont été préparés avec la même procédure (Rochette et Bertrand 2008 ; DeKlein et Harvey 2015).

Les échantillons de gaz ont été analysés dans les sept jours qui ont suivi leur prélèvement, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (modèle 6890 N Agilent, Wilmington, DE, É.-U.) équipé d'un détecteur à capture d'électrons avec une colonne HP-PLOT-Q de 30 m (19095P-QO4PT) et un système d'échantillonneur automatique Combi-Pal. L'hélium (UH-T 5.0, Praxair, Darbury, CT, É.-U.) était le gaz vecteur. Le flux de N₂O (F_{N2O}, μg N₂O m⁻² h⁻¹) a été calculé en utilisant un modèle de flux pour concentration variable (changeante) de gaz dans la chambre (Rochette et Bertrand 2008), avec la formule suivante :

$$F_{N2O} = b \times (V_{CH} / A_{CH}) \times [(1 - (e_p/P))]$$

où b est l'augmentation en concentration (μ g N₂O ml⁻¹ h⁻¹) ; V_{CH} est le volume de la chambre de mesure de flux (cm³) ; A_{CH} est la surface de la base de la chambre de mesure (m²), e_p (kPa) est la pression partielle de la vapeur d'eau dans la chambre, et P (kPa) est la pression atmosphérique. La pression partielle de la vapeur d'eau déterminée avec le LI-6400 lors des mesures de respiration du sol a été utilisée comme valeur de e_p au temps 0 (t₀).

2.4.6. Analyses statistiques

Les postulats de normalité et d'homogénéité de la variance des résidus pour les différentes variables mesurées ont été vérifiés à l'aide de la procédure UNIVARIATE de SAS (SAS Institute Inc, 2011, SAS/STAT® 9.3 User's Guide, Cary, NC, É.-U.). Le seuil de signification statistique a été fixé à $P \le 0.05$ pour toutes les analyses. La comparaison de la qualité physique des engrais enrobés et non enrobés a été effectuée par des tests de comparaison de moyennes de t de Student (Steel et Torrie 1980). Pour l'azote, une analyse de variance à l'aide de procédure GLM a été effectuée suivie par une comparaison multiple des moyennes de Tukey.

Une régression à l'aide de la procédure REG de SAS a été utilisée pour évaluer la cinétique de libération des éléments minéraux en fonction du temps et du traitement et leur interaction, ainsi que pour évaluer les quantités de phosphore lessivées en fonction du temps par traitement. Les paramètres des fonctions de régression ont ensuite été comparés à l'aide d'une procédure PROC GLM. Ainsi, pour comparer les différences de libération des éléments minéraux à chaque date d'échantillonnage, une ANOVA avec mesures répétées a été réalisée à l'aide de la procédure PROC MIXED avec un ajustement de Tukey. La même approche a été utilisée pour évaluer l'effet des traitements sur le pH et la conductivité électrique du substrat.

Afin de comparer les émissions de N₂O et les quantités d'azote lessivées entre les engrais enrobés et non enrobés après chaque jour d'échantillonnage, une ANOVA à mesures répétées a été effectuée avec ajustement de Tukey. Les estimations des flux de N₂O cumulés ont été calculées par intégration dans le temps en utilisant la méthode trapézoïdale (Marble et al. 2012). Pour les jours non échantillonnés, une interpolation linéaire a été effectuée (Lévesque et al. 2018) après avoir confirmé une augmentation linéaire des flux jusqu'à 24 h durant les tests préliminaires. La comparaison des flux cumulés et des quantités d'azote cumulées après 20 jours de l'expérience a été effectuée par la procédure PROC MIXED avec un test de comparaison de moyennes de Tukey.

2.5. Résultats

2.5.1. Caractéristiques physiques des particules d'engrais

Pour les engrais azotés, la différence n'était pas significative entre Ureia, Aminaex et Biodrix N pour tous les paramètres physiques mesurés, sauf le coefficient de forme. Pour ce dernier, une différence significative (P < 0,0001) a été observée entre les trois engrais azotés Biodrix N, Aminaex, et Ureia (Tableau 2.1). Les particules d'Ureia non enrobées avaient un coefficient de forme de 0,96, une valeur légèrement plus élevée que celle des deux autres engrais et plus près de 1, indiquant une homogénéité légèrement supérieure chez Ureia. Pour les engrais phosphatés et potassiques, des différences significatives ont été observées entre les deux types d'engrais (enrobé vs non enrobé) pour les deux éléments minéraux (P et K) en termes de tous les paramètres physiques analysés (Tableau 2.2). Les coefficients de forme du KCI et de Biodrix K étaient respectivement 0,87 et 0,86, similaires à ceux de Biodrix P et de MAP (0,89 et 0,93 respectivement).

Tableau 2.1 : Caractéristiques physiques des engrais azotés enrobés (Aminaex et Biodrix N) et non enrobé (Ureia)

Caractéristiques	Engrais					
physiques	Ureia		Aminaex		Biodrix N	
Coefficient de forme	0.96 ± 0.05	a*	0.94 ± 0.04	b	0.94 ± 0.04	b
Aire projetée (mm²)	$6,83 \pm 2,51$	а	$7,00 \pm 1,51$	а	$6,83 \pm 2,15$	а
Longueur droite (mm)	$3,15 \pm 0,61$	a	$3,26 \pm 0,45$	а	$3,19 \pm 0,55$	а
Longueur courbée (mm)	$3,36 \pm 0,61$	а	$3,37 \pm 0,47$	а	$3,32 \pm 0,57$	а
Volume circulaire (mm³)	14,37± 7,71	a	$13,49 \pm 4,19$	а	$13,45 \pm 6,46$	а
Aire du cercle (mm²)	$23,40 \pm 8,21$	a	$22,81 \pm 4,93$	а	$22,47 \pm 6,93$	а
Aire ellipsoïdale (mm²)	$17,05 \pm 5,98$	а	$16,62 \pm 3,60$	а	$16,38 \pm 5,05$	а
Périmètre projeté (mm)	$9,30 \pm 1,77$	а	9,62 ± 1,12	а	$9,45 \pm 1,53$	а

^{*}Moyenne (n = 9) \pm écart-type. Le nombre moyen de particules par échantillon (3 échantillons) est : Aminaex (n = 211–222), Biodrix N (n = 201–241), Ureia (n = 198–216). Pour chacune des caractéristiques physiques, une même lettre indique une différence non significative entre les trois engrais selon le test de Tukey à α = 0,05.

Tableau 2.2 : Caractéristiques physiques des engrais potassiques (KCl et Biodrix K) et phosphatés (MAP et Biodrix P).

Caractéristiques	Engrais				
physiques	KCI	Biodrix K	Biodrix P	MAP	
Coefficient de forme	0,87 ± 0,06 a*	$0.86 \pm 0.06 \mathrm{b}$	0,89 ± 0,06 a	0.93 ± 0.07 b	
Aire projetée (mm²)	$8,98 \pm 3,09 a$	$10,58 \pm 3,49 b$	10,45 ± 3.28 a	$4,93 \pm 2,26 b$	
Longueur droite (mm)	$3,97 \pm 0,73$ a	$4,33 \pm 0,80 b$	4,10 ± 0,73 a	$2,75 \pm 0,65$ b	
Longueur courbée (mm)	4,28 ± 0,75 a	$4,57 \pm 0,81 \text{ b}$	4,33 ± 0,78 a	$3,04 \pm 0,66$ b	
Volume circulaire (mm³)	20,30 ± 11,04 a	24,31 ± 12,24 b	25,33 ± 12,46 a	$9,26 \pm 6,41 \text{ b}$	
Aire du cercle (mm²)	30,97 ± 10,50 a	34,93 ± 11,21 b	34,92 ± 11,17 a	$17,63 \pm 7,66$ b	
Aire ellipsoïdale (mm²)	22,57 ± 7,65 a	$25,46 \pm 8,17 b$	25,45 ± 8,14 a	12,85 ± 5,58 b	
Périmètre projeté (mm)	11,26 ± 1,92 a	$12,33 \pm 2,06 b$	12,07± 2,02 a	$7,99 \pm 1,90 b$	

*Moyenne (n = 6) \pm écart-type. Le nombre moyen de particules par échantillon (3 échantillons) est : Biodrix K (n = 97–98), Biodrix P (n = 83–104), MAP (n = 228–289) et KCI (n = 124–128). Pour chacune des caractéristiques physiques, une même lettre indique une différence non significative entre les deux types engrais (conventionnel vs enrobé : KCI vs Biodrix K ; Biodrix P vs MAP) selon le test t de Student à α = 0,05.

2.5.2. Cinétique de libération des engrais enrobés vs engrais conventionnels

Après 24 h dans l'eau désionisée, à une température stable de 25°C, 98 % et 97 % de l'urée ont été libérés respectivement par Biodrix N et Aminaex, alors que 45,5 % de P2O5 ont été libérés par Biodrix P. En s'appuyant sur les concentrations initiales en éléments minéraux contenus dans les engrais, on constate que la solubilisation des engrais enrobés était complète après 24 h (Tableau 2.3). Ces résultats indiquent que les polymères biodégradables utilisés pour l'enrobage des différents engrais n'ont pas affecté négativement la libération des éléments minéraux sous des conditions optimales de solubilisation. Lorsque les engrais azotés ont été incorporés dans un substrat tourbeux, la libération de l'urée et de N-urée par Biodrix N et Ureia ont suivi la même tendance par rapport au traitement témoin où aucun engrais azoté n'a été ajouté (Figure 2.1). Deux heures après le début de l'expérience, la différence était significative entre Ureia et Biodrix N (Anova à mesures répétées, P < 0,0001). Lors de cet échantillonnage, Biodrix N avait libéré 34 % moins d'urée et N-urée que Ureia (Figure 2.2). En utilisant un substrat saturé en eau, la différence s'est estompée après le premier jour et aucune différence significative n'a été observée entre la cinétique de libération des deux engrais (P = 0.5829) par la suite. Pour l'azote minéral, aucune différence significative n'a été observée entre les deux engrais (P = 0,3505). Selon l'analyse de régression, la concentration du substrat en azote minéral a varié de façon linéaire en fonction du temps pour les traitements Biodrix N et Ureia (Figure 2.3). Pour le phosphore, la cinétique de libération du Biodrix P et du MAP était similaire (Figure 2.4) et aucune différence significative (P = 0.3824) ne fut observée entre les deux engrais durant la période de 10 jours de l'étude.

Tableau 2.3 : Pourcentage des éléments minéraux contenus dans les engrais enrobés qui ont été libérés après 24 h dans l'eau déminéralisée.

<u> </u>	Engrais				
Éléments minéraux	Biodrix K	Biodrix P	Biodrix N	Aminaex	
N-NH ₄ (%)	0,17	10,40	0,04	0,04	
N-NO ₃ (%)	0,10	0,01	0,01	0,01	
P (%)	0.02 ± 0.29	$20,30 \pm 0,07$	0,01	0,01	
K (%)	$40,70 \pm 0,09$	$0,10 \pm 0,16$	0.05 ± 0.08	0.04 ± 0.29	
Ca (%)	$1,25 \pm 0,32$	1,84 ± 0,17	1,25 ± 0,10	$0,71 \pm 0,12$	
Mg (%)	$0,30 \pm 0,27$	$0,20 \pm 0,35$	$0,10 \pm 0,10$	0.30 ± 0.13	
CI (%)	$44,70 \pm 0,05$	0.06 ± 0.37	0,04	0.03 ± 0.17	
NO ₃ (%)	$0,25 \pm 0,09$	0.03 ± 0.57	0,02	0,02	
SO ₄ (%)	0.08 ± 0.25	8,01 ± 0,07	0.03 ± 0.22	0.02 ± 0.25	
HPO ₄ (%)	$0,11 \pm 1,20$	$57,40 \pm 0,02$			
Urée (%)			$98,00 \pm 0,04$	$97,00 \pm 0,02$	

^{*}Moyenne (n = 4) \pm écart-type. Ce test de solubilisation visait à vérifier les concentrations initiales en éléments minéraux dans chaque engrais enrobé. La cinétique de libération de ces engrais a, quant à elle, été évaluée lors des essais de lessivage (Figures 2.7 et 2.8).

Suivant la libération de l'azote par Biodrix N et Ureia, le pH et la conductivité électrique (CE) du substrat tourbeux ont augmenté significativement (P < 0,0001) par rapport au témoin (pH_(H2O) de 5,0 vs 4,3 et CE de 100 vs 80 µS cm⁻¹, respectivement ; Figure 2.5). L'augmentation du pH était attendue puisque l'utilisation de l'urée alcalinise le milieu (Trenkel 2010). Par ailleurs, les deux engrais (Ureia et Biodrix N) ont agi de façon similaire sur l'évolution du pH (Anova à mesures répétées, P = 0,0549) et de la conductivité électrique (P = 0,0964) du substrat tout au long de l'étude (pH_(H2O) : de 5,0 à 5,7 et CE : de 100 à 240 µS cm⁻¹; Figure 2.5). Contrairement à l'azote, le phosphore a diminué significativement (P < 0,0001) le pH par rapport au témoin (pH_(H2O) de 4,10 vs 4,35; Figure 2.6). La conductivité électrique du substrat a toutefois été quatre fois plus élevée chez les traitements Biodrix P et MAP en comparaison au traitement témoin (CE moyenne de 325 vs 80 µS cm⁻¹). Les mesures répétées ont démontré que le Biodrix P et le MAP ont eu un effet

similaire sur le pH (P = 0.3334) et la conductivité électrique (P = 0.4247) du substrat tourbeux durant toute la durée de l'expérience (Figure 2.6).

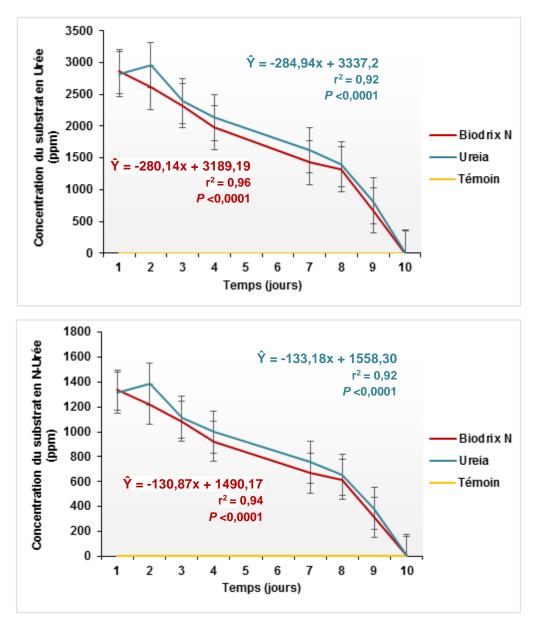


Figure 2.1: Concentrations du substrat en urée et en azote sous forme d'urée (N-urée) en fonction des jours pour Ureia, Biodrix N et le Témoin avec leurs équations. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

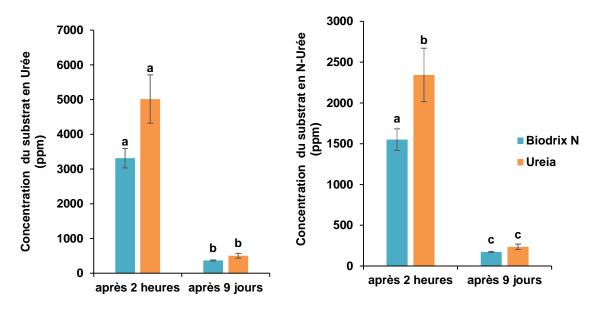


Figure 2.2: Concentration du substrat (idem) en urée et N-urée pour les deux traitements Biodrix N et Ureia après **2 heures et après 9 jours**. Les barres d'erreur représentent les erreurs types. Une même lettre indique des différences non significatives selon le test de Tukey à $\alpha = 0,05$.

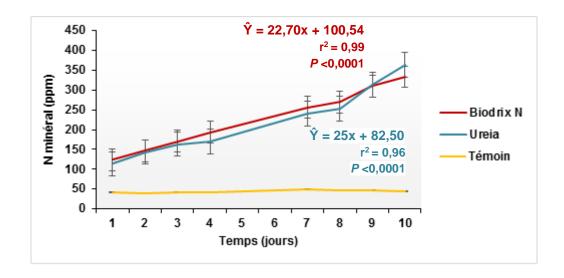


Figure 2.3 : Concentration du substrat en azote minéral en fonction des jours pour Ureia, Biodrix N et le Témoin avec leurs équations. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

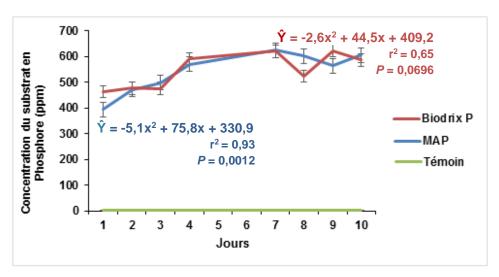


Figure 2.4: Concentration du substrat en phosphore pour Biodrix P, MAP et le Témoin en fonction du temps (jours). Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

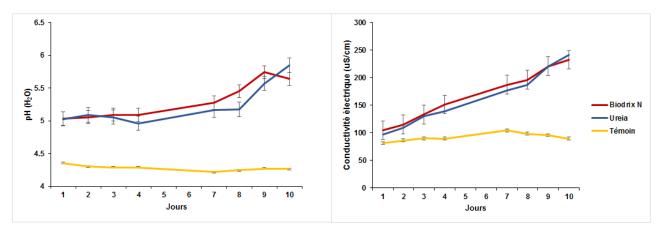


Figure 2.5 : Effet des engrais azotés (Ureia, Biodrix N et Témoin) sur le pH et la conductivité électrique du substrat. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

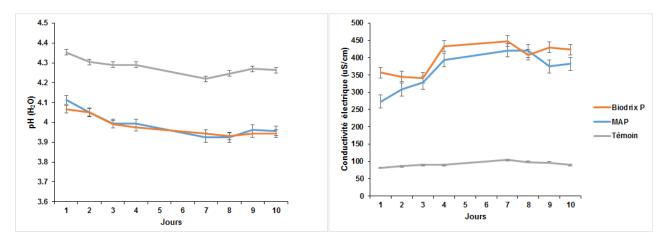


Figure 2.6 : Effet des engrais phosphatés (MAP, Biodrix P et Témoin) sur le pH et la conductivité électrique du substrat. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

2.5.3. <u>Lessivage des éléments minéraux par les engrais enrobés et les engrais conventionnels</u>

Le lessivage de l'azote dans le substrat S1, lequel ne contenait aucun compost, a révélé que les concentrations en N-NO₃+NO₂ dans les solutions lessivées durant les 20 jours étaient très faibles et négligeables (0 à 7 ppm; Figure 2.7). À l'inverse, la concentration des solutions lessivées en N-NH₄ était très élevée, atteignant une valeur maximale d'environ 1000 mg l⁻¹ le $4^{\rm e}$ jour chez le traitement Ureia. Un retard du lessivage de l'azote a toutefois été observé chez les traitements Aminaex et Biodrix N, les concentrations en azote minéral étant significativement plus faibles que celles du traitement Ureia le $4^{\rm e}$ et $5^{\rm e}$ jour après l'application des engrais (P < 0,0001; Figure 2.7). Le lessivage maximal pour Aminaex et Biodrix N fut observé le $7^{\rm e}$ jour avec des concentrations en azote minéral respectivement 48% et 20% inférieures à Ureia. Après 20 jours, Aminaex a réduit significativement (P = 0,0277) le lessivage cumulé en azote minéral de 40% par rapport à Ureia, alors qu'une réduction non significative de 26% fut observée chez Biodrix N par rapport à Ureia (P = 0,1469).

Dans le substrat S2, où du compost a été ajouté pour stimuler l'activité microbienne, la concentration des solutions lessivées en N-NH4 a augmenté de façon continue chez le traitement Ureia (Figure 2.8). Dès le premier jour d'échantillonnage, la concentration en N- NH_4 était significativement plus faible (P < 0.0001) pour Ureia que pour les traitements Biodrix N et Aminaex. Ces derniers ont d'ailleurs atteint des valeurs maximales de lessivage de N-NH₄ les jours 4 et 5, respectivement, suivi d'une diminution graduelle. Parallèlement à cette diminution, des concentrations significativement supérieures en N-NH₄ ont été observées les jours 15 et 20 pour Ureia. En revanche, après 20 jours, les trois traitements ne différaient pas significativement en termes de pertes en N-NH₄ cumulées (*P* = 0,2038) (Tableau 2.4). La concentration en N-NO₂+NO₃ des solutions lessivées du traitement Ureia était élevée durant les premiers jours, atteignant un maximum le 4e jour. De plus, la différence en nitrates lessivés entre Ureia et les traitements Aminaex et Biodrix N était significative lors de chacun des jours d'échantillonnage (P < 0.0001). Pour ces deux derniers traitements, le lessivage de N-NO₂+NO₃ a commencé à être plus important à partir du 5^e jour. Toutefois, les quantités cumulées de nitrates lessivés après 20 jours dans le traitement Ureia étaient significativement supérieures à celles lessivées par Aminaex (P = 0.0026) et à Biodrix N (P = 0.0004), soit 41 % et 54 %, respectivement (Tableau 2.4).

Par ailleurs, aucune différence significative de concentration en P lessivé n'a été observée entre les deux engrais MAP et Biodrix P malgré l'enrobage de ce dernier (P = 0,3505). Selon l'analyse de régression, la concentration de la solution lessivée en phosphore a diminué linéairement en fonction du temps (de 902 à 149 mg l⁻¹ en 10 jours) et de manière similaire pour les deux engrais (Figure 2.9).

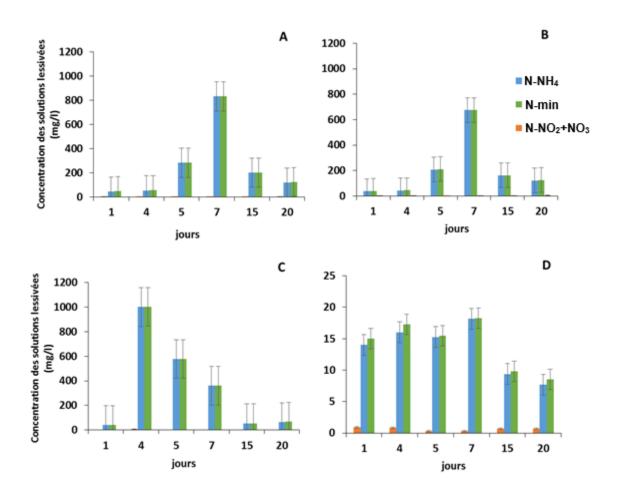


Figure 2.7 : Concentration en azote minéral, N-NH₄, et N-NO₂+NO₃ des solutions lessivées du <u>substrat S1</u> en fonction du temps et des traitements, A : Biodrix N, B : Aminaex, C : Ureia D : Témoin. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

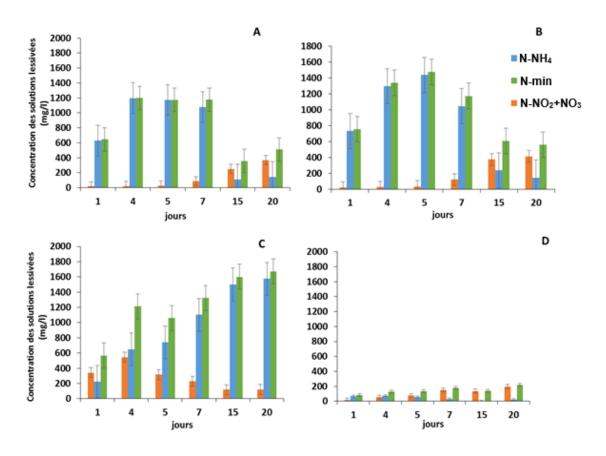


Figure 2.8: Concentration en azote minéral, N-NH₄, et N-NO₂+NO₃ des solutions lessivées du <u>substrat S2</u> (avec compost) en fonction du temps et des traitements, A: Biodrix N, B: Aminaex, C: Ureia D: Témoin. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

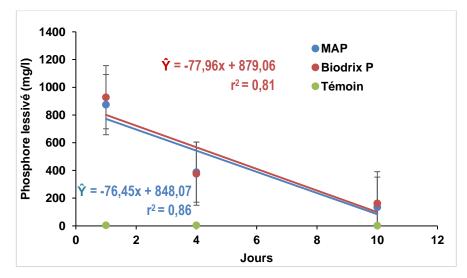


Figure 2.9: Concentration des solutions lessivées en phosphore par traitement en fonction du temps, avec les équations de régression. Le volume d'eau lessivée lors de chaque échantillonnage était d'environ 40 ml.

Tableau 2.4: Concentrations cumulées de l'azote minéral, N-NH₄, N-NO₂+NO₃ lessivés durant 10 jours pour les 4 traitements dans les substrats S1 et S2.

	Substrat S1	Substrat S2			
Traitement	Azote minéral cumulé (mg l ⁻¹)	N-NH ₄ cumulé (mg l ⁻¹)	N-NO ₂ +NO ₃ cumulé (mg l ⁻¹)	Azote minéral cumulé (mg l ⁻¹)	
Ureia	2102,0 a	5790,0 a	1677,0 a	7433,0 a	
Biodrix N	1545,5 ab	4326,3 a	777,0 b	5065,0 b	
Aminaex	1257,3 b	4968,5 a	984,0 b	5970,0 ab	
Témoin	84,3 c	250,8 b	629,0 b	880,5 c	

Les moyennes ont été séparées en utilisant le test de différences les moins significatives de Tukey (α = 0,05). Les volumes totaux d'eau lessivée lors des six échantillonnages (jours 1, 4, 5, 7, 15 et 20) étaient environ 250 ml dans chacun des traitements. Les concentrations observées dans le témoin du substrat S2 indiquent l'azote apporté par le compost.

2.5.4. Émissions de N2O par les engrais enrobés vs engrais conventionnels

Le flux moyen de N_2O le plus élevé a été observé le premier jour dans le traitement Ureia (1140 $\mu g \ m^{-2} \ h^{-1}$) alors que les engrais enrobés Aminaex (60,48 $\mu g \ m^{-2} \ h^{-1}$) et Biodrix N (57,89 $\mu g \ m^{-2} \ h^{-1}$) présentaient à ce même moment des flux de N_2O nettement inférieurs et qui ne différaient pas entre eux (P=1,0000; Figure 2.10). Les différences entre les flux moyens de N_2O émis par les trois engrais étaient significatives lors de chaque date d'échantillonnage (P<0,0001), à l'exception des jours 0 et 20. Le dégagement des flux de N_2O par Aminaex et Biodrix N fut similaire au cours des 20 jours de mesures (P=0,9778), la valeur maximale du flux de N_2O ayant été atteinte au jour 10, soit 10 jours plus tard que le pic observé chez le traitement Ureia. En outre, ce flux maximal a été réduit de 55 % et 38 % par Aminaex et Biodrix N, respectivement, par rapport à Ureia. Par contre, bien que la différence de flux cumulé de N_2O après 20 jours ait été statistiquement non significative entre les trois engrais (P=0,1504), Aminaex a émis 8 % plus de N_2O qu'Ureia, tandis que Biodrix en a émis 17 % de plus qu'Ureia (Tableau 2.5).

Les émissions moyennes de CO_2 provenant des pots fertilisés étaient significativement plus élevées que le témoin non fertilisé (P < 0,0001) (Figure 2.11). En outre, la différence entre les pots fertilisés (Aminaex, Biodrix N et Ureia) n'était pas significative pour toute la durée de l'expérience (20 jours) (P = 0,6622). Dans les pots fertilisés, le flux de CO_2 le plus élevé

a été en moyenne de 15,4 μ mol CO₂ m⁻² s⁻¹ et fut observé au jour 7 de l'expérience. Ce même jour, le flux de CO₂ dans le traitement témoin était de 2,74 μ mol CO₂ m⁻² s⁻¹.

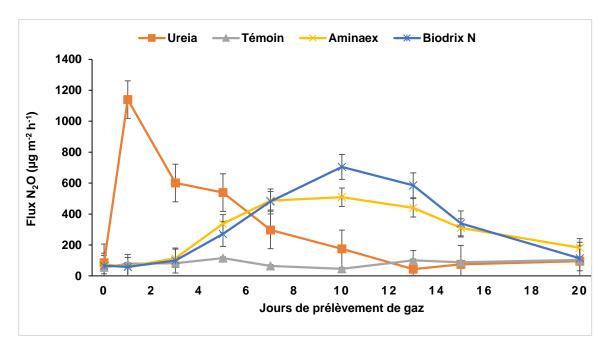


Figure 2.10: Flux de N_2O (µg m⁻² h⁻¹) émis à la surface du sol en fonction du temps (jours) et des traitements : Aminaex, Biodrix N, Ureia et Témoin. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

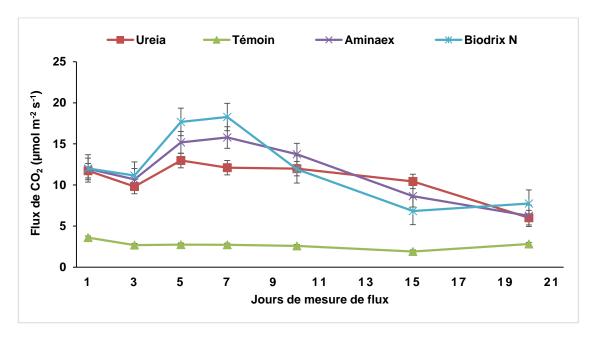


Figure 2.11 : Flux de CO₂ (μmol m⁻² s⁻¹) émis à la surface du sol en fonction du temps (jours) et des traitements : Aminaex, Biodrix N, Ureia et Témoin. Les barres d'erreur représentent les erreurs types.

Tableau 2.5 : Flux de N₂O cumulé après 20 jours par traitement.

Traitement	Flux cumulé N₂O (mg m⁻²)			
Ureia	142,2 ± 9,5 a			
Aminaex	154,0 ± 6,6 a			
Biodrix N	171,0 ± 3,8 a			
Témoin	39,8 ± 3,4 b			

Les moyennes (\pm écart-type) ont été séparées en utilisant le test de différences les moins significatives de Tukey (α = 0,05). Une même lettre indique des différences non significatives entre les traitements.

2.6. Discussion

Malgré la présence de certaines différences entre les engrais enrobés par des polymères biodégradables et non enrobés, l'ajout de polymères n'a pas affecté négativement la libération des éléments minéraux en solution d'eau et en présence de substrats tourbeux. Toutefois, les coefficients de forme des particules enrobées de polymères étaient légèrement inférieurs à ceux des engrais conventionnels. Ceci peut être dû à la structure de l'enrobage en termes d'épaisseur ou d'uniformité entre les particules, certains granules pouvant avoir reçu un revêtement plus épais que d'autres, ou l'épaisseur du revêtement pouvant varier sur différentes parties d'un même granule (Azeem et al. 2016). Cette non-uniformité du revêtement a légèrement diminué le ratio du coefficient de forme qui a été significativement inférieur à celui des engrais conventionnels pour les trois éléments nutritifs (N-P-K).

En solution, la solubilisation des engrais enrobés a été réalisée en 24 h. L'enrobage constitué de polymères biodégradables est donc relativement soluble et n'a pas affecté négativement la libération des éléments minéraux. Concernant la cinétique de libération de l'azote, dans un substrat tourbeux à une teneur en eau volumique de 60 % (v/v), l'engrais Biodrix N a libéré 34 % moins d'urée et de N-urée qu'Ureia après 2 heures, cette différence s'étant estompée après un jour. Ceci peut être avantageux vu que l'urée conventionnelle est rapidement solubilisée quand l'eau n'est pas un facteur limitant (Trenkel 2010). Donc, l'enrobage vient empêcher la solubilisation instantanée de l'urée. En pratique, cet enrobage peut être recommandé pour offrir immédiatement une partie des éléments minéraux et pour protéger partiellement contre les pertes par lessivage, en particulier en cas de pluies intensives.

L'effet des engrais enrobés sur le pH et la conductivité électrique des substrats était le même que celui des engrais conventionnels. L'urée enrobée et conventionnelle ont augmenté le pH du substrat car l'hydrolyse de l'urée consomme les protons ce qui alcalinise le milieu, mais à long terme acidifie le milieu (Trenkel 2010). Ainsi, l'enrichissement en sels solubles de la solution du sol durant les 10 jours de l'expérience suivait éventuellement la cinétique de libération des éléments minéraux en question par les engrais enrobés et non enrobés. La composition de l'enrobage en polymères biodégradables n'a donc pas affecté la physicochimie de la solution du sol, contrairement à d'autres matériaux d'enrobage qui

modifient le pH ou la salinité de la solution du sol, ce qui complique l'assimilation des éléments minéraux par les racines des plantes (Rose 2002 ; Shaviv 2005).

Dans le substrat tourbeux S1 (sans compost), les quantités de N-NH₄ lessivées étaient élevées. Par contre, les concentrations en N-NO₂+NO₃ dans les solutions lessivées étaient faibles. Ces résultats suggèrent donc que la nitrification n'a pas eu lieu, possiblement en raison de la faible activité microbienne dans le substrat, ce qui a été confirmé ultérieurement par les faibles taux de respiration de la population microbienne dans le substrat (0,6 μmol CO₂ m⁻² s⁻¹). L'enrobage a par conséquent retardé le lessivage en libérant lentement les éléments minéraux, ce qui a par la suite réduit la valeur maximale d'azote minéral lessivé. Bien que la période du lessivage ait été plus étalée pour les engrais enrobés (avec un pic de concentration décalé dans le temps et de moindre amplitude que pour Ureia), le lessivage cumulé en azote minéral après 20 jours a été réduit de 40 % et 26 % respectivement par Aminaex et Biodrix N par rapport au lessivage d'azote minéral observé dans le traitement Ureia.

Dans le deuxième substrat S2, l'ajout de compost a conduit à une meilleure activité microbienne que dans le substrat S1, avec des taux respiratoires moyens dans le témoin non fertilisé de 2,7 µmol CO₂ m⁻² s⁻¹ (comparativement à 0,6 µmol CO₂ m⁻² s⁻¹ pour S1). La nitrification de N-NH₄ a donc eu lieu, ce qui a augmenté la quantité de nitrates lessivés par rapport au substrat S1. Les concentrations en N-NO₂+NO₃ étaient élevées pour le traitement Ureia durant les premiers jours de l'expérimentation, étant donné l'hydrolyse rapide de l'Ureia et la disponibilité immédiate de N-NH₄. En outre, une accumulation de l'ammonium a été observée dans le substrat S2, possiblement en raison de (i) la teneur en eau élevée (60 % v/v), ce qui aurait limité la disponibilité de l'oxygène nécessaire pour la réaction de nitrification de l'ammonium; ou (ii) la présence d'une grande quantité d'ions ammonium dans le substrat, ce qui a pu inhiber l'activité des nitrobacters (Trenkel 2010). Les solutions lessivées des traitements Aminaex et Biodrix N contenaient plus de N-NH4 et moins de N-NO₂+NO₃ que le traitement Ureia durant les 5–6 premiers jours. Sous les mêmes conditions édaphiques, contrairement à Ureia, Aminaex et Biodrix N ont libéré les éléments minéraux lentement. Avec moins de N-NH4 dans le substrat (conséquent au lessivage accru mentionné plus haut), un retard de la nitrification de l'ammonium a eu lieu, induisant ainsi moins de lessivage des nitrates. Le lessivage cumulé des nitrates fut réduit d'environ 54 % par Biodrix N et de 41 % par Aminaex par rapport à Ureia. Ces résultats corroborent ceux

obtenus par d'autres études ayant examiné l'effet des engrais enrobés sur le lessivage des nitrates. Parmi celles-ci, Wilson et al. (2010) ont trouvé que l'urée enrobée de polymères a réduit de manière significative le lessivage des nitrates et a également amélioré son efficience d'utilisation. Des résultats similaires ont été obtenus par Zvomuya et al. (2003) dans le cadre d'une étude portant sur l'utilisation d'urée enrobée de polymères d'oléfine pour cultiver la pomme de terre.

Le flux de N₂O émis par le traitement d'Ureia a atteint une valeur maximale dès le premier jour, dû à l'abondance des nitrates dans le sol. Ceci est appuyé par les concentrations de N-NO₂+NO₃ observées dans le substrat lors de l'expérience sur le lessivage (menée sous les mêmes conditions). Les flux de N2O ont par la suite diminué, cette diminution étant parallèle à un épuisement du sol en nitrates et à une accumulation de N-NH4 provenant de l'hydrolyse de l'urée. Un retard dans le dégagement maximal de N₂O de 10 jours par les engrais enrobés Aminaex et Biodrix N par rapport à Ureia a également été observé. Ce retard était dû aux faibles quantités des nitrates dans le sol durant les premiers jours de l'étude. Par contre, Aminaex et Biodrix N ont eu une période d'émission de N₂O plus étalée que sous le traitement Ureia, ce qui a contribué à un flux cumulé en N₂O plus élevé après 20 jours pour les deux engrais enrobés comparativement au traitement Ureia. Plusieurs études ont démontré l'efficacité de la polymérisation de l'urée pour réduire les émissions de N₂O (Hyatt et al. 2010; Burton et al. 2008). Dans notre cas, l'urée enrobée par des polymères biodégradables n'a pas diminué les émissions cumulées de N₂O. Ceci peut être dû à des conditions physicochimiques du substrat, qui affectent la dénitrification, comme l'accumulation de l'ammonium ou le pH initial faible du sol.

Les faibles flux de CO₂ observés dans les traitements non fertilisés (témoin) sont attribuables à une respiration hétérotrophe inférieure de la population microbienne du sol, probablement limitée par la faible concentration en azote du substrat témoin par rapport aux pots fertilisés. Le flux moyen journalier de CO₂ était toutefois presque le même pour les traitements contenant Aminaex, Biodrix N et Ureia, une même quantité d'engrais azotés ayant été utilisée pour tous les traitements. L'augmentation du carbone disponible dans le sol améliore l'activité microbienne, ce qui augmente le taux de dénitrification (Miller et al. 2008). Dans les pots non fertilisés (témoin), les flux de N₂O étaient faibles. Ceci concorde avec les flux inférieurs de CO₂ observés dans les mêmes pots indiquant une faible activité microbienne par rapport aux autres traitements. L'ajout de l'engrais azoté a augmenté la

respiration hétérotrophe ainsi que les dégagements de CO₂. Cette augmentation a accru les taux de dénitrification, suggérant une activité biologique plus élevée des bactéries dénitrifiantes (van Zwieten et al. 2010).

Biodrix N et Aminaex ont eu des effets contrastés en termes de réduction du lessivage et des émissions de N₂O. D'une part, Biodrix N a été plus efficace qu'Aminaex pour réduire les pertes de nitrates par lessivage, diminuant celles-ci de 54 % par rapport à Ureia et de 13 % par rapport à Aminaex. Toutefois, en matière de réduction des émissions de N₂O, Aminaex et Biodrix N ont retardé de façon similaire le pic du flux de N₂O de 10 jours, mais Aminaex a produit un pic d'émission de N₂O qui était 17 % moins élevé que celui observé dans le traitement Biodrix N. Bien que les engrais Biodrix N et Aminaex soient tous deux enrobés avec des polymères biodégradables, cette différence est attribuée à une dissemblance dans la composition de leur enrobage, conférant à Aminaex un meilleur effet pour la réduction des émissions de N₂O.

Les résultats de l'expérience du lessivage ont montré que les quantités lessivées de l'ammonium et des nitrates varient selon la composition du substrat (avec ou sans compost). Le lessivage des nitrates était plus important dans le substrat S2 (contenant 30 % du compost) par rapport au substrat S1, lequel ne contenait aucun compost. Ces résultats laissent présager alors que les cultures organiques qui utilisent le compost pourraient engendrer un lessivage important des nitrates. Sachant aussi que le compost augmente la capacité de rétention de l'eau du substrat (Sorrenti et Toselli 2016), l'utilisation des engrais enrobés à l'aide de polymères biodégradables doit être accompagnée d'une bonne gestion de l'irrigation, en utilisant par exemple des volumes réduits ou des intervalles prolongés entre les irrigations consécutives, afin réduire le lessivage des nitrates et économiser l'eau, dans une culture organique utilisant du compost. En outre, il faut bien tenir compte de l'effet du compost sur la forme de l'azote présente dans le sol, cette dernière agit directement sur le développement et la croissance des cultures. En cas d'abondance des nitrates dans le sol, un meilleur développement racinaire sera observé, contrairement à l'ammonium, ce dernier favorisant le développement des parties aériennes des plantes (Gagnon 2009).

Dans un substrat tourbeux à teneur en eau volumique relativement élevée (60 %), la cinétique de libération du phosphore par Biodrix P était la même que MAP. Ce résultat est contraire à d'autres études qui ont confirmé l'efficacité de la polymérisation du phosphore

(de Figueiredo et al. 2012), notamment en termes de libération lente des éléments minéraux et de réduction de l'adsorption de P par les colloïdes du sol. Dans notre cas, cet enrobage n'a pas retardé la libération du phosphore et n'a pas réduit ultérieurement les pertes en phosphore par lessivage. Ceci peut être attribuable à la CEC élevée et au faible pH du substrat (autour de 4,3) qui a diminué davantage après l'ajout des engrais phosphatés puisque c'est un engrais ammoniacal qui acidifie le sol lors de la nitrification. Le faible pH pourrait avoir diminué l'efficacité du polymère en saturant les sites d'échange de ces polymères avec des ions H⁺, ce qui a probablement facilité la solubilisation du phosphore (de Figueiredo et al. 2012). Ces résultats, obtenus dans des substrats tourbeux à faible pH, suggèrent que l'efficacité de cet engrais phosphaté enrobé serait moindre dans des sols agricoles à pH acide. Des études ultérieures devraient cependant être conduites pour évaluer l'effet du Biodrix P en sols minéraux.

En conclusion, les engrais azotés enrobés de polymères biodégradables (Aminaex et Biodrix N) ont permis d'empêcher la solubilisation instantanée d'Ureia et de réduire le lessivage des nitrates de 41 % et de 54 % par rapport à Ureia. Ces deux engrais enrobés à base d'azote (Aminaex et Biodrix N) ont retardé le flux maximal de N₂O de 10 jours. En pratique, puisque les engrais azotés sont appliqués de manière fractionnée, ces engrais enrobés peuvent fournir des éléments minéraux pour une longue période contrairement à l'urée conventionnelle (Ureia), comme démontré par quelques recherches antérieures (Hyatt et al. 2010; Chen et al. 2018), tout en réduisant le lessivage des éléments minéraux en cas de fortes pluies, et diminuant les pics maximaux d'émission de N₂O par rapport à l'urée conventionnelle.

Conclusion

Sommaire des résultats

Les engrais inorganiques et le fumier figurent parmi les principales sources d'émissions de N_2O en agriculture (Bouwman et al. 2002). Les engrais azotés sont susceptibles de dégager, à travers le processus de dénitrification, le protoxyde d'azote (N_2O). Il s'agit d'un gaz à effet de serre très puissant, soit près de 300 fois plus que le CO_2 présent dans l'atmosphère (IPCC 2007; Myhre et al. 2013). Les sols agricoles sont reconnus comme la principale source d'émissions anthropiques de N_2O , contribuant à ~60 % des émissions mondiales de N_2O anthropique (Pachauri et Reisinger 2007; Syakila et Kroeze 2011). Au Canada, la production agricole est à l'origine de 77 % des émissions de N_2O (Environnement et Changement climatique Canada, 2018). Ces émissions sont principalement causées par l'application d'engrais azotés (N), pour lesquels environ 1 à 4 % du N appliqué au sol sont perdus sous forme de N_2O (Myhre et al. 2013). Or, le Canada figure parmi les 195 pays signataires de l'Accord de Paris lors de la COP 21, ce qui l'engage à réduire ses émissions de GES, notamment celles engendrées par N_2O .

Au cours des dernières décennies, plusieurs recherches ont été menées dans le but d'identifier des options de gestion de la fertilisation et des pratiques agricoles pour accroître l'efficacité d'utilisation des éléments minéraux par les grandes cultures et pour réduire les effets négatifs des engrais inorganiques sur l'environnement, notamment les émissions de N_2O (Millar et al. 2010). Diverses stratégies sont utilisées pour accroître l'efficacité de l'utilisation des engrais azotés, notamment le fractionnement des applications, la fertilisation de précision, la fertilisation par des systèmes d'irrigation, l'utilisation des inhibiteurs de l'uréase et de la nitrification (Linzmeier et al. 2001 ; Akiyama et al. 2010) et l'utilisation d'engrais à libération lente ou contrôlée respectueux de l'environnement (Shaviv 2005; Lü et al. 2016; Chen et al. 2018). Cependant, l'atteinte de cet objectif de réduction significative des gaz à effet de serre (GES) est incertaine en raison de différentes interactions multiples entre plusieurs facteurs biotiques et abiotiques qui régulent le cycle de l'azote, notamment les émissions de N_2O et le lessivage des nitrates (Venterea et al. 2012).

L'efficacité de l'urée enrobée de polymères en termes de réduction des émissions de N₂O et du lessivage des nitrates a fait objet de plusieurs études récentes. Halvorson et al. (2011)

ont rapporté que l'urée enrobée de polymères synthétiques a réduit les émissions de N_2O de 42 % par rapport à l'urée conventionnelle dans une culture maïs grain irriguée. En Alberta, Li et al. (2012) ont montré une réduction (statistiquement non significative) de 20 % des émissions de N_2O par l'urée enrobée de polymères synthétiques par rapport à l'urée conventionnelle. Contrairement à ces résultats, Zebarth et al. (2012) ont eu une plus grande quantité de N_2O émis en utilisant de l'urée enrobée avec des polymères synthétiques dans une culture de pomme de terre cultivée sur un sol à texture moyenne au Nouveau-Brunswick. Par ailleurs, l'utilisation de l'urée enrobée de polyoléfine dans une culture de pommes de terre irriguée dans des sols sableux a réduit considérablement le lessivage des nitrates au cours de la saison de croissance de 34 % à 49 % par rapport à trois applications de l'urée conventionnelle (Zvomuya et al. 2003).

En plus des polymères synthétiques, d'autres types de revêtements d'engrais ont été utilisés et testés comme le soufre, le neem, le ciment, etc. (Naz et Sulaiman 2016), mais la plupart de ces revêtements se distinguent par leur toxicité pour le sol. L'enrobage des engrais à l'aide de nouveaux polymères biodégradables constitue une solution prometteuse (Trenkel 2010). Dans cette optique, et dans le cadre du développement de nouvelles technologies de fertilisation, la présente étude consistait à évaluer une nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables respectueux de l'environnement (non synthétiques) en termes de qualité physique, cinétique de libération en solution et dans un substrat tourbeux, et leur effet sur la réduction du lessivage et les émissions de N₂O.

À cette fin, quatre engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables ont été étudiés, deux engrais azotés à base d'urée (Aminaex, Biodrix N), un engrais phosphaté (Biodrix P) et un engrais potassique (Biodrix K). Les témoins furent des engrais conventionnels non enrobés ayant la même concentration en éléments minéraux que les engrais enrobés : Ureia (46-0-0), MAP (11-48-0) et KCI (0-0-60). Dans cette étude-ci, les engrais ont été évalués dans un substrat tourbeux en absence de plantes, afin de mieux comprendre le comportement de ces engrais sans toutes les interactions avec les racines des plantes. Ainsi, deux substrats ont été utilisés: (i) S1 : un mélange de tourbe et de vermiculite (3:1, v/v); et (ii) S2, un mélange composé de 70 % (v/v) de S1 + 30 % (v/v) de compost BioSol de Fafard (1,2-0,7-0,6). Les deux substrats ont été préalablement humectés pour atteindre une teneur en eau volumique d'environ 60 % (v/v).

Les résultats des expériences menées durant cette étude ont révélé, dans un premier lieu, que les particules des engrais non enrobés ayant des coefficients de forme légèrement plus élevés par rapport aux engrais enrobés, ont une meilleure homogénéité entre leurs particules. Ceci peut être dû à une non-uniformité de la structure de l'enrobage ou du procédé d'enrobage lui-même. Avant d'évaluer la cinétique de libération de ces engrais enrobés dans un substrat tourbeux, une solubilisation dans l'eau désionisée a été effectuée, confirmant ainsi que l'enrobage avec les polymères biodégradables n'affecte pas de manière négative la libération des éléments minéraux sous de telles conditions. Des mesures réalisées dans un substrat tourbeux (S1) deux heures après le début de l'expérience ont montré, pour les engrais azotés, que Biodrix N avait libéré 34 % moins d'Urée et N-Urée que Ureia, mais la différence s'est estompée après un jour. Ainsi, dans des conditions contrôlées avec des teneurs en eau du sol élevées, les polymères biodégradables enrobant les engrais azotés ont ralenti la solubilisation instantanée de l'urée. Pour les engrais phosphatés, l'enrobage n'a pas assuré une libération lente, ni n'a réduit le lessivage des éléments minéraux.

Le lessivage de l'azote minéral par Aminaex et Biodrix N, dans un substrat tourbeux (S1), a été réduit par rapport à Ureia. La libération des éléments minéraux était plus prolongée par rapport à l'urée non enrobée (Ureia). Ainsi, pour Aminaex et Biodrix N, la quantité maximale de l'azote minéral lessivée était inférieure de 33 % et 20 % respectivement par rapport à Ureia. Malgré que la période du lessivage ait été plus étalée pour les engrais enrobés, le lessivage de l'azote minéral cumulé après 20 jours a été réduit de 40 % et 26 % respectivement par Aminaex et Biodrix N. Dans le deuxième substrat (S2), contenant du compost, les niveaux de nitrates lessivés étaient trois à cinq fois plus élevés par rapport au premier substrat. Or, le lessivage cumulé après 20 jours des nitrates fut réduit d'environ 54 % par Biodrix N et de 41 % par Aminaex par rapport à Ureia.

En augmentant l'activité microbienne du substrat tourbeux avec l'ajout du compost, l'urée enrobée de polymères biodégradables (Aminaex et Biodrix N) a retardé le flux maximal de N₂O de 10 jours par rapport à l'urée conventionnelle avec des pics environ 50 % inférieurs aux pics émis par l'urée conventionnelle (Ureia). Cependant, le flux cumulé en N₂O après 20 jours pour Aminaex et Biodrix N était plus élevé par rapport à Ureia, Aminaex et Biodrix N ayant eu une libération plus lente de l'azote, laquelle a provoqué une période d'émission de N₂O plus étalée qu'Ureia.

En conclusion, les engrais azotés enrobés de polymères biodégradables ont empêché la solubilisation instantanée de l'urée, dans un milieu à température et teneur en eau contrôlées, ils ont assuré une libération lente des éléments minéraux et ils ont réduit le lessivage des nitrates. Ainsi, un retard des émissions de N₂O a été observé, ce qui confirme partiellement notre hypothèse de recherche.

Limites de l'étude

L'objectif de cette étude était d'évaluer une nouvelle génération d'engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables en termes de qualité physique, cinétique de libération en solution et dans un substrat tourbeux, et leur effet sur la réduction du lessivage et les émissions de N₂O. L'hypothèse était que cette nouvelle génération d'engrais enrobés permet une libération lente des éléments minéraux et une réduction significative du lessivage des nitrates et des émissions de N₂O dans l'atmosphère.

Cette étude a montré que dans des conditions optimales, les engrais enrobés en polymères biodégradables ont retardé la solubilisation instantanée de l'urée, ont réduit le lessivage des nitrates de 30 à 40 %, et ont également retardé les émissions de N₂O avec des pics moins élevés. Cependant, cet enrobage n'était pas efficace dans le cas des engrais phosphatés, ceci peut être dû aux conditions du milieu (CEC élevée et faible pH du substrat). Aussi pour les engrais azotés, les flux de N₂O cumulés sur une période de 20 jours n'étaient pas réduits par l'urée enrobée de polymères biodégradables, probablement à cause des conditions physicochimiques du substrat qui affectent le processus de dénitrification, comme le faible pH du milieu ou l'accumulation de l'ammonium, qui en dépassant les 330 ppm entrave l'activité des nitrobacters (bactéries responsables de la nitratation) (Trenkel 2010).

Bien que ces résultats soient pertinents vu qu'ils présentent la capacité des engrais enrobés à l'aide de nouveaux polymères biodégradables à réduire le lessivage des nitrates et les émissions de N₂O dans un substrat, il faut prendre en considération que ces résultats proviennent de pots contenant du substrat tourbeux sans plantes, ce qui rend l'azote largement disponible aux micro-organismes du sol pour la nitrification et la dénitrification ainsi que pour les pertes par lessivage.

Perspectives de recherche

Les résultats de cette étude ont montré la nécessité de travaux supplémentaires pour évaluer davantage et mieux cerner le potentiel de cette source d'azote. D'abord en présence de plantes, afin de suivre la synchronisation de la cinétique de libération des éléments minéraux par engrais avec le « timing » de l'absorption des éléments minéraux par les racines des plantes. Notre étude a pu confirmer qu'un enrobage constitué de polymères biodégradables n'affecte pas la physicochimie de la solution du sol, et par conséquent l'absorption des éléments minéraux ne devrait pas être affectée négativement. Par ailleurs, l'eau n'était certainement pas un facteur limitant dans la présente étude puisque le substrat utilisé avait une teneur en eau relativement élevée (60 % v/v). Ainsi, afin d'optimiser l'utilisation des engrais enrobés, de futures expériences devraient être menées pour évaluer l'effet de différentes teneurs en eau du substrat (faibles à élevées) combinées une même quantité d'engrais enrobés et conventionnels, sur la cinétique de l'hydrolyse de l'urée et de libération des éléments minéraux ainsi que sur le lessivage et les émissions de N₂O.

Afin de réduire davantage les émissions de N₂O, il serait intéressant d'explorer la possibilité d'intégrer les inhibiteurs de nitrification dans l'enrobage de ces fertilisants. Ces inhibiteurs fonctionnent en entravant l'activité des nitrosomonases, responsables de convertir l'ion ammonium (NH₄+) en nitrite (NO₂-) qui est ensuite transformé en nitrate (NO₃-). L'efficacité des inhibiteurs de nitrification a été démontrée par plusieurs études. Par exemple, Chen et al. (2008) ont montré l'efficacité de l'ajout du dicyandiamide (DCD) pour empêcher la formation des nitrates dans le sol, afin de garder l'azote sous forme d'ammonium plus longtemps, réduisant la quantité des nitrates dans le sol ce qui réduira davantage les pertes par lessivage et par dénitrification.

En plus de la réduction des effets néfastes sur l'environnement, l'effet de ces engrais enrobés sur la productivité et les rendements des cultures déterminera le niveau de réussite de la mise en œuvre de cette nouvelle technologie. Néanmoins, les conséquences de pratiques agricoles visant l'atténuation des émissions de N₂O sur le rendement des cultures demeurent largement inexplorées (Millar et al. 2010). Hyatt et al. (2010) rapportent que des rendements élevés de pomme de terre dans un sol sableux avec des faibles émissions de N₂O ont été observés en utilisant de l'urée enrobée de polymères par rapport à l'urée conventionnelle. Au Québec, selon Gagnon et al. (2012), les rendements de maïs grain

étaient plus élevés avec l'urée enrobée de polymères synthétiques qu'avec l'urée conventionnelle. Par contre, Nelson et al. (2009) n'ont observé aucune différence de rendement entre l'urée conventionnelle et l'urée enrobée de polymères. Il est alors essentiel de bien comprendre la relation quantitative entre le rendement des cultures, les émissions de N_2O et le lessivage des nitrates afin d'orienter efficacement les stratégies reliées à la sécurité alimentaire et à l'atténuation des changements climatiques.

Bibliographie

- Aamlid, T.S., Kvalbein, A., and Pettersen, T. (2017). Evaluation of an amino-acid-based fertilizer for grow-in of creeping bentgrass putting greens. Crop Science 57, S-357-S-360.
- Adams, C., Frantz, J., and Bugbee, B. (2013). Macro- and micronutrient-release characteristics of three polymer-coated fertilizers: Theory and measurements. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 176, 76-88
- Agneessens, L., De Waele, J., and De Neve, S. (2014). Review of alternative management options of vegetable crop residues to reduce nitrate leaching in intensive vegetable rotations. Agronomy 4, 529 p.
- Agner, H. (2003). Denitrification in cultures of potted ornamental plants. Ph.D. Thesis, University of Hannover, Germany.
- Akiyama, H., Yan, X., and Yagi, K. (2010). Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N₂O and NO emissions from agricultural soils: meta-analysis. Global Change Biology 16, 1837-1846.
- Asghari, H.R. and Cavagnaro, T.R. (2012). Arbuscular Mycorrhizas Reduce Nitrogen Loss via Leaching. Plos One Journal. 7(1): e29825. doi:10.1371/journal.pone.0029825
- Azeem, B., KuShaari, K., and Man, Z. (2016). Effect of coating thickness on release characteristics of controlled release urea produced in fluidized bed using waterborne starch biopolymer as coating material. Procedia Engineering 148, 282-289.
- Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z.B., Basit, A., and Thanh, T.H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. Journal of Controlled Release 181, 11-21.
- Basu, S.K., Kumar, N., and Srivastava, J.P. (2010). Modeling NPK release from spherically coated fertilizer granules. Simulation Modelling Practice and Theory 18, 820-835.
- Bley, H., Gianello, C., Santos, L.d.S., and Selau, L.P.R. (2017). Nutrient release, plant nutrition, and potassium leaching from polymer-coated fertilizer. Revista Brasileira de Ciência do Solo 41. e0160142.
- Bouwman, A.F, Boumans, L.J.M., and Batjes N.H. (2002). Modeling global annual N₂O and NO emissions from fertilized fields. Global Biogeochemistry 16, p.1080, Doi: 10.1029/2001GB001812
- Burton, D.L., Zebarth, B.J., Gillam, K.M., and MacLeod, J.A. (2008). Effect of split application of fertilizer nitrogen on N₂O emissions from potatoes. Canadian Journal of Soil Science 88, 229-239.
- Cameira, M., and Mota, M. (2017). Nitrogen related diffuse pollution from horticulture production—mitigation practices and assessment strategies. Horticulturae 3, 25.
- Carson, L.C., and Ozores-Hampton, M. (2013). Factors affecting nutrient availability, placement, rate, and application timing of controlled-release fertilizers for Florida vegetable production using seepage irrigation. HortTechnology 23, 553-562.
- Carter, M.R. and Gregorich, E.G. (2008). Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science, second edition, CRC Press. Boca Raton, FL, USA. 1224 p.
- Castaldi, S., de Grandcourt, A., Rasile, A., Skiba, U., and Valentini, R. (2010). CO₂, CH₄ and N₂O fluxes from soil of a burned grassland in Central Africa. Biogeosciences 7, 3459-3471.
- Chalk, P.M., Craswell E.T, Polidoro J.C., and Chen D. (2015). Fate and efficiency of ¹⁵N-labelled slow- and controlled-release fertilizers. Nutrient Cycling in Agroecosystems 102, 167-178.

- Chen D., Suter H., Islam A., Edis R., Freney J.R., (2008). Prospects of improving efficiency of fertilizer nitrogen in Australian agriculture; a review of enhanced efficiency fertilizers. Australian Journal of Soil Research, 46, 1-13.
- Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P., and Liu, M. (2018). Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. Science of the Total Environment 613-614, 829-839.
- Choi, M., and Meisen. A. (1997). Sulfur coating of urea in shallow spouted beds. Chemical Engineering Science, 52, 1073-1086.
- Ciais, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao and P. Thornton. (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 465-570.
- Conseil des académies canadiennes. (2009). La gestion durable des eaux souterraines au Canada. Comité d'experts sur les eaux souterraines au Canada, 276 p.
- Conseil des académies canadiennes (2013). L'eau et l'agriculture au Canada : vers une gestion durable des ressources en eau. Le comité d'experts sur la gestion durable de l'eau des terres agricoles du Canada, Conseil des académies canadiennes, 324 p.
- Cookson, W.R., Cornforth, I.S., and Rowarth J.S. (2002). Winter soil temperature (2–15 °C) effects on nitrogen transformations in clover green manure amended or unamended soils; a laboratory and field study. Soil Biology and Biochemistry 34, 1404-1415.
- Daum, D., and Schenk, M.K. (1996). Gaseous nitrogen losses from a soilless culture system in the greenhouse. Plant and Soil 183, 69-78.
- Davies, D. B. (2000). The nitrate issue in England and Wales. Soil Use and Management 16, 142-144.
- De Figueiredo, C., Barbosa, D.V., de Oliveira, S.A., Fagioli, M., and Sato, J. (2012). Polymer-coated phosphate fertilizer and liming on the production and morphological parameters of corn. Revista Ciencia Agronomica 43, 446-452.
- DeKlein C, and Harvey M. (2015). Nitrous Oxide Chamber Methodology Guidelines. Ministry for Primary Industries. Wellington, UK, pp. 1–146.
- Di, H. J., et Cameron, K. C. (2002). Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. Nutrient Cycling in Agroecosystems 64, 237-256.
- Ding, Y., Liu, Y.-X., Wu, W.-X., Shi, D.-Z., Yang, M., and Zhong, Z.-K. (2010). Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns. Water, Air, & Soil Pollution 213, 47-55.
- Drury, C.F., Reynolds, W.D., Tan, C.S., Welacky, T.W., Calder, W. and McLaughlin, N.B. (2006). Emissions of nitrous oxide and carbon dioxide: influence of tillage type and nitrogen placement depth. Soil Science Society of America Journal, 70, 570-581.
- Dymond, J.R., Ausseil, A.G., Parfitt, R.L., Herzig, A., and McDowell, R.W. (2013). Nitrate and phosphorus leaching in New Zealand: a national perspective. New Zealand Journal of Agricultural Research 56, 49-59.
- Edmeades, D.C. (2004). Nitrification and Urease Inhibitors A Review of the National and International Literature on their Effects on Nitrate Leaching, Greenhouse Gas Emissions and Ammonia Volatilisation from Temperate Legume-Based Pastoral Systems. Environment Waikato Technical Report 2004/22.
- Eerd, L.L.V., Turnbull, J.J.D., Bakker, C.J., Vyn, R.J., McKeown, A.W., and Westerveld S.M. (2018). Comparing soluble to controlled-release nitrogen fertilizers: storage cabbage

- yield, profit margins, and N use efficiency. Canadian Journal of Plant Science 98, 815-829.
- Engelsjord, M., Fostad, O., and Singh, B. (1996) Effects of temperature on nutrient release from slow-release fertilizers. Nutrient Cycling in Agroecosystem 46, 179-187.
- Environnement Canada (2013). Tendances en matière d'émissions au Canada, 95 p.
- Environnement et Changement climatique Canada (2018) Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement : progrès vers la cible de réduction des émissions de gaz à effet de serre du Canada.13 p.
- ECCC Environnement et changement climatique canada (2016). Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement : éléments nutritifs dans le fleuve Saint-Laurent. 33p
- ECCC Environnement et changements climatiques Canada. (2018). National inventory report 1990–2016: greenhouse gas sources and sinks in Canada. Chapter 5: agriculture (CRF Sector 3). 26 p.
- Fan, X.H., and Li, Y.C. (2010). Nitrogen release from slow-release fertilizers as affected by soil type and temperature. Soil Science Society of America Journal 74, 1635-1641.
- FAO (2017). The future of food and agriculture Trends and challenges. Rome
- FAO (2016). Émissions de GES issues de l'agriculture, de la foresterie et autres affectations des terres. 16 p.
- Gagnon J. (2009). Impact des différentes formes d'azote (Urée, NH₄⁺, NO₃⁻) sur la croissance des plants et sur le lessivage des engrais. Session de formation sur la nutrition minérale des plants forestiers. (DRF, MRNF). 72 p.
- Gagnon, B., Ziadi, N., and Grant, C. (2012). Urea fertilizer forms affect grain corn yield and nitrogen use efficiency. Canadian Journal of Soil Science 92, 341-351.
- Gallais, A., and Hirel, B. (2004). An approach to the genetics of nitrogen use efficiency in maize. Journal of Experimental Botany 55, 295-306.
- Garnier, J., Billen, G., Vilain, G., Martinez, A., Silvestre, M., Mounier, E., and Toche, F. (2009). Nitrous oxide (N₂O) in the Seine River and basin: Observations and budgets. Agriculture ecosystems & environment 133, 223-233.
- Gasser, M.O., Laverdière, M.R., Lagacé, R., and Caron, J. (2002). Impact of potato-cereal rotations and slurry applications on nitrate leaching and nitrogen balance in sandy soils. Canadian Journal of Soil Science 82, 469-479.
- Geng, J., Sun, Y., Zhang, M., Li, C., Yang, Y., Liu, Z., and Li, S. (2015). Long-term effects of controlled release urea application on crop yields and soil fertility under rice-oilseed rape rotation system. Field Crops Research 184, 65-73.
- Giroux, I. et Sarrasin, B. (2011). Pesticides et nitrates dans l'eau souterraine près de cultures de pommes de terre. MDDEP, Québec, 31 p.
- Goulding, K. (2000). Nitrate leaching from arable and horticultural land. Soil Use and Management 16, 145-151.
- Groffman, P.M., Hardy, J.P., Driscoll, C.T., and Fahey, T.J. (2006), Snow depth, soil freezing and fluxes of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in a northern hardwood forest. Global Change Biology 12, 1748-1760.
- Gruffman, L., Ishida, T., Nordin, A., and Näsholm, T. (2012). Cultivation of Norway spruce and Scots pine on organic nitrogen improves seedling morphology and field performance. Forest Ecology and Management 276, 118-124.
- Halvorson, A.D., Del Grosso, S.J., and Jantalia, C.P. (2011). Nitrogen source effects on soil nitrous oxide emissions from strip-till corn. Journal of Environmental Quality 40, 1775-1786.
- HLPE (2012). La protection sociale pour la sécurité alimentaire. Rapport du Groupe d'experts de haut niveau sur la sécurité alimentaire et la nutrition du Comité de la sécurité alimentaire mondiale, Rome, 2012.

- Huang, J., Xu, C.-c., Ridoutt, B.G., Wang, X.-c., and Ren, P.-a. (2017). Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. Journal of Cleaner Production 159, 171-179.
- Hyatt, C.R., Venterea, R.T., Rosen, C.J., McNearney, M., Wilson, M.L., and Dolan, M.S. (2010). Polymer-coated urea maintains potato yields and reduces nitrous oxide emissions in a Minnesota loamy sand. Soil Science Society of America Journal 74, 419-428.
- IFA (2017). Fertilizer Outlook 2017 2021, Production & International Trade and Agriculture Services. International Fertilizer Association's 85th Annual Conference, 22-24 May 2017 Marrakech, Morocco. 7 p.
- IPCC (2006) N₂O emissions from managed soils, and CO₂ emissions from lime and urea application, Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use. Cecile De Klein (New Zealand), Rafael S.A. Novoa (Chile), Stephen Ogle (USA), Keith A. Smith (UK), Philippe Rochette (Canada), and Thomas C. Wirth (USA) (Eds). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), IPCC/IGES. 54 p.
- IPCC (2007). Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC (2014). Résumé à l'intention des décideurs. In: Changements climatiques 2014, L'atténuation du changement climatique. Contribution du Groupe de travail III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [sous la direction de Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel et J.C. Minx]. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni et New York (État de New York), États-Unis d'Amérique.
- Ito, R., Golman, B., and Shinohara, K. (2003). Controlled release with coating layer of permeable particles. Journal of Controlled Release 92, 361-368.
- Jarosiewicz, A., and Tomaszewska, M. (2003). Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51, 413-417.
- Johnson, P.A., Shepherd, M.A., and Smith, P.N. (1997). The effects of crop husbandry and nitrogen fertilizer on nitrate leaching from a shallow limestone soil growing a five course combinable crop rotation. Soil Use and Management 13, 17-23.
- Kalra Y.P., and Maynard, D.G. (1992). Méthodes d'analyse des sols forestiers et des tissus végétaux. Forets Canada, Region Nord-Ouest, Centre de foresterie du nord, Edmonton (Alberta). Rapport d'information NOR-X-319F
- Khalil, M.I., Buegger, F., Schraml, M., Gutser, R., Richards, K.G., and Schmidhalter, U. (2009). Gaseous nitrogen losses from a cambisol cropped to spring wheat with urea sizes and placement depths. Soil Science Society of America Journal 73, 1335-1344.
- Kochba, M., Gambash, S., Avnimelech, Y. (1990) Studies on slow release fertilizers: I. Effects of temperature, soil moisture, and water vapor pressure. Soil Science 149, 339-343.
- Koponen, H.T., Escude Duran, C., Maljanen, M., Hytonen, J., and Martikainen, P.J. (2006), Temperature responses of NO and N₂O emissions from boreal organic soil. Soil Biology and Biochemistry 38, 1779-1787.
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., and Karlen, D. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. Geoderma 158, 436-442.

- Lamhamedi, M.S., Labbé, L., Margolis, H.A., Stowe, D.C., Blais, L., Renaud, M. (2006). Spatial variability of substrate water content and growth of white spruce seedlings. Soil Science Society of America Journal 70, 108-120.
- Lamhamedi, M.S., Lambany, G., Margolis, H.A., Renaud, M., Veilleux, L., Bernier, P.Y. (2001). Growth, physiology and leachate losses in *Picea glauca* seedlings (1 + 0) grown in air-slit containers under different irrigation regimes. Canadian Journal Forest Research 31, 1968-1980.
- Lamhamedi, M.S., Margolis, H.A., Renaud, M., Veilleux, L., Auger, I. (2003). Effets de différentes régies d'irrigation sur la croissance, la nutrition minérale et le lessivage des éléments nutritifs des semis d'épinette noire (1 + 0) produits en récipients à parois ajourées en pépinière forestière. Canadian Journal of Forest Research. 33, 279-291.
- Landis, T.D., Tinus, R.W. and Barnett, J.P. (1989). Seedling nutrition and irrigation. Vol. 4. The container tree nursery manual. Agric. Handbook. 674. USDA Forest Service, Washington, DC.
- Lange, S. F., Allaire, S. E., and Van Bochove, É. (2008). Transfer of CO₂, N₂O and CH₄ to butyl rubber (polyisobutylene) septa during storage. Journal of Environmental Monitoring 10, 775-777
- Law, Y., Lant, P., and Yuan, Z. (2011). The effect of pH on N₂O production under aerobic conditions in a partial nitritation system. Water Research 45, 5934-5944.
- Lévesque, V., Rochette, P., Ziadi, N., Dorais, M., et Antoun, H. (2018). Mitigation of CO₂, CH₄ and N₂O from a fertigated horticultural growing medium amended with biochars and a compost. Applied Soil Ecology 126, 129-139
- Linzmeier, W., Gutser, R., and Schmidhalter, U. (2001). Nitrous oxide emission from soil and from a nitrogen-15-labelled fertilizer with the new nitrification inhibitor 3,4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP). Biology and Fertility of Soils 34, 103-108.
- Liu, X. J., Mosier, A.R., Halvorson, A.D., and Zhang, F.S. (2006). The impact of nitrogen placement and tillage on NO, N₂O, CH₄ and CO₂ fluxes from a clay loam soil. Plant and Soil 280, 177-188.
- Lü, S., Feng, C., Gao, C., Wang, X., Xu, X., Bai, X., Gao, N., and Liu, M. (2016). Multifunctional environmental smart fertilizer based on I-aspartic acid for sustained nutrient release. Journal of Agricultural and Food Chemistry 64, 4965-4974.
- Maljanen, M., Liikanen, A., Silvola, J., and Martikainen, P.J. (2003). Nitrous oxide emissions from boreal organic soil under different land-use. Soil Biology and Biochemistry 35, 689-700.
- Marble, S.C., Prior, S.A., Runion, G.B., Torbert, H., Gilliam, C., Fain, G.B., Sibley, J., and Knight, P. (2012). Effects of fertilizer placement on trace gas emissions from nursery container production. Hortscience 47, 1056-1062.
- MDDELCC (2016). Guide d'interprétation du Règlement sur la qualité de l'eau potable, Direction de l'eau potable et des eaux souterraines. 127 p.
- MDDELCC (2017). Bilan mi-parcours du Plan d'action 2013-2020 sur les changements climatiques. 78 p.
- MDDELCC (2018). Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2015 et leur évolution depuis 1990, Québec, MDDELCC, Direction générale de la réglementation carbone et des données d'émission, 33 p.
- Millar N., Robertson G.P., Grace P.R., Gehl R., and Hoben J. (2010). Nitrogen fertilizer management for nitrous oxide (N₂O) mitigation in intensive corn (maize) production: an emissions reduction protocol for US Midwest agriculture, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, Vol. 15 (2), 185-204.
- Miller M.N., Zebarth B.J., Dandie C.E., Burton D.L., Goyer C., and Trevors J.T. (2008). Crop residue influence on denitrification, N₂O emissions and denitrifier community

- abundance in soil. Soil Biology & Biochemistry 40, 2553–2562. doi:10.1016/j.soilbio.2008.06.024
- Moore, B.D., Kaur, G., Motavalli, P.P., Zurweller, B.A., and Svoma, B.M. (2018). Soil greenhouse gas emissions from agroforestry and other land uses under different moisture regimes in lower Missouri River Floodplain soils: a laboratory approach. Agroforestry Systems 92, 335-348.
- Mulder, W.J., Gosselink, R.J.A., Vingerhoeds, M.H., Harmsen, P.F.H., and Eastham, D. (2011). Lignin based controlled release coatings. Industrial Crops and Products 34, 915-920.
- Myhre, G., Shindell, D., Breon, and al. (2013). Climate Change: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- Nascimento, C.A.C. d., Vitti, G.C., Faria, L. d. A., Luz, P.H.C., and Mendes, FL. (2013). Ammonia volatilization from coated urea forms. Revista brasileira de ciência do solo 37, 1057-1063.
- Naz, M.Y., and Sulaiman, S.A. (2016). Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. Journal of Controlled Release 225, 109-120.
- Nelson, K.A., Paniagua, S.M., and P.P. Motavalli. (2009). Effect of polymer coated urea, irrigation, and drainage on nitrogen utilization and yield of corn in a claypan soil. Agronomy Journal 101, 681-687. doi:10.2134/agronj2008.0201
- Ni, B., Liu, M., Lü, S., Xie, L., and Wang, Y. (2011). Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. Journal of Agricultural and Food Chemistry 59, 10169-10175.
- Novak, M.J., Busscher, J.W., Laird, L.D., Ahmedna, W.M., Watts, A.S.D., and Niandou, A.S.M. (2009). Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. Soil Science 174, 105-112.
- Oertel, C., Matschullat, J., Zurba, K., Zimmermann, F., and Erasmi, S. (2016). Greenhouse gas emissions from soils—A review. Chemie der Erde Geochemistry 76, 327-352.
- Öhlund, J., and Näsholm, T. (2002). Low nitrogen losses with a new source of nitrogen for cultivation of conifer seedlings. Environmental Science & Technology 36, 4854-4859.
- Olfs, H.W., Westerschulte, M., Ruoss, N., Federolf, C.P., Zurheide, T., Vergara Hernandez, M.E., Neddermann, N., Trautz, D., Pralle, H., Fuß, R., and Well, R. (2018). A new chamber design for measuring nitrous oxide emissions in maize crops. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 181, 69-77.
- Pachauri, R.K. et Reisinger, A. (2007). Bilan 2007 des changements climatiques. GIEC, Genève, Suisse, 103 p.
- Parkin, T.B. and Venterea, R.T. (2010). Chamber-based trace gas flux measurements, USDA-ARS GRACEnet Project Protocols, Chapter 3.
- Pathak, H., and Nedwell, D. (2001). Nitrous oxide emission from soil with different fertilizers, water levels and nitrification inhibitors. Water, Air, and Soil Pollution 129, 217-228.
- Peña-Fleitas, M.T., Gallardo, M., Thompson, R.B., Farneselli, M., and Padilla, F.M. (2015). Assessing crop N status of fertigated vegetable crops using plant and soil monitoring techniques. Annals of Applied Biology 167, 387-405.
- Raave, H., Keres, I., Kauer, K., Nõges, M., Rebane, J., Tampere, M., and Loit, E. (2014). The impact of activated carbon on NO₃⁻-N, NH₄⁺-N, P and K leaching in relation to fertilizer use. European Journal of Soil Science 65, 120-127.
- Rawluk, C.D.L., Grant, C., and Racz, G. (2001). Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and varying rates of urease inhibitor NBPT. Canadian Journal of Soil Science 81, 239-246.
- Regina, K., Nyknen, H., Maljanen, M., Silvola, J., and Martikainen, P.J. (1998). Emissions of N₂O and NO and net nitrogen mineralization in a boreal forested peatland treated

- with different nitrogen compounds. Canadian Journal of Forest Research 28, 132-140.
- Regina, K., Syvasalo, E., Hannukkala, A., and Esala, M. (2004). Fluxes of N₂O from farmed peat soils in Finland. European Journal of Soil Science 55, 591-599.
- Robertson, GP. et Groffman, PM. (2007). Nitrogen transformations. In: Paul EA (ed) Soil microbiology, ecology, and biochemistry. Academic press, Burlington, pp 341–364
- Rochette, P. et Bertrand, N. (2008). Soil-Surface Gas Emissions. In: Soil Sampling and Methods of Analysis (eds M. Carter and E.G. Gregorich). CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 851-861.
- Rose, R. (2002). Slow Release Fertilizers 101. In: Dumroese, R.K.; Riley, L.E.; Landis, T.D., technical coordinators. National Proceedings: Forest and Conservation Nursery Associations-1999, 2000, and 2001. USDA Forest Service, Rocky Mountain Research Station, 304-308.
- Ruser, R., Fuß, R., Andres, M., Hegewald, H., Kesenheimer, K., Köbke, S., Räbiger, T., Quinones, T.S., Augustin, J., Christen, O., Dittert, K., Kage, H., Lewandowski, I., Prochnow, A., Stichnothe, H., and Flessa, H. (2017). Nitrous oxide emissions from winter oilseed rape cultivation. Agriculture, Ecosystems and Environment 249, 57-69.
- Sanz-Cobena, A., Sánchez-Martín, L., García-Torres, L., and Vallejo, A. (2012). Gaseous emissions of N₂O and NO and NO₃⁻ leaching from urea applied with urease and nitrification inhibitors to a maize (*Zea mays*) crop. Agriculture, Ecosystems & Environment 149, 64-73.
- Schaufler, G., Kitzler, B., Schindlbacher, A., Skiba, U., Sutton, M.A., and Zechmeister-Boltenstern, S. (2010). Greenhouse gas emissions from European soils under different land use: effects of soil moisture and temperature. European Journal of Soil Science 61, 683-696.
- Shang, Q., Ling, N., Feng, X., Yang, X., Wu, P., Zou, J., Shen, Q., and Guo, S. (2014). Soil fertility and its significance to crop productivity and sustainability in typical agroecosystem: a summary of long-term fertilizer experiments in China. Plant and Soil 381, 13-23.
- Shaviv, A. (2001). Advances in controlled-release fertilizers. In "Advances in Agronomy", Academic press. 71, 1-49.
- Shaviv, A. (2005). Environmental friendly nitrogen fertilization. Science in China series C: Life Sciences 48, 937-947.
- Sibley, K.J., Astatkie, T., Brewster, G., Struik, P.C., Adsett, J.F., and Pruski, K. (2008). Field-scale validation of an automated soil nitrate extraction and measurement system. Precision Agriculture 10, 162.
- Smith, V.H., Tilman, G.D., and Nekola, J.C. (1999). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. Environmental Pollution 100, 179-196.
- Snyder, C.S., T.W. Bruulsema, and T.L. Jensen. (2007). Best management practices to minimize greenhouse gas emissions associated with fertilizer use. Better Crops 91,16-18.
- Sorrenti, G., and Toselli, M. (2016). Soil leaching as affected by the amendment with biochar and compost. Agriculture, Ecosystems & Environment 226, 56-64.
- Statistique Canada. (2011). Document analytique, Un coup d'œil sur l'agriculture canadienne : L'engraissement des sols nourrit la population. N° 96 325-X, 12 p.
- Statistique Canada. (2016). Bulletin de service, enquête sur les expéditions d'engrais. N°21-022-X, 15p.
- Statistique Canada. (2014). Document analytique, Un coup d'œil sur l'agriculture canadienne : L'engraissement des sols nourrit la population. Nº 96 325-X, 12 p.

- Steel, R.G.D. et Torrie, J.H. (1980). Principles and Procedures of Statistics. A biometrical approach. 2nd edition. McGraw-Hill, New York, USA, pp. 20-90.
- Stehfest, E., and Bouwman, L. (2006). N₂O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. Nutrient Cycling in Agroecosystems 74, 207-228.
- Storer, K., Coggan, A., Ineson, P. and Hodge, A. (2018), Arbuscular mycorrhizal fungi reduce nitrous oxide emissions from N₂O hotspots. New Phytologist 220, 1285-1295. doi:10.1111/nph.14931
- Stowe, D. C., Lamhamedi, M. S., Carles, S., Fecteau, B., Margolis, H. A., Renaud, M., Bernier, P. (2010). Managing irrigation to reduce nutrient leaching in containerized white spruce seedling production. New Forests 40, 185-204.
- Syakila, A., and Kroeze, C. (2011). The global nitrous oxide budget revisited. Greenhouse Gas Measurement and Management 1, 17-26.
- Tan, I.Y.S., van Es, H.M., Duxbury, J.M., Melkonian, J.J., Schindelbeck, R.R., Geohring, L. D., Hively, W.D., and Moebius, B.N. (2009). Single-event nitrous oxide losses under maize production as affected by soil type, tillage, rotation, and fertilization. Soil and Tillage Research 102, 19-26.
- Timilsena Y.P, Adhikari. R, Casey. P, Muster.T, Gill. H, Adhikari.B, (2015). Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. Journal of the Science of Food and Agriculture 95, 1131-1142.
- Timmer, V.R. and Parton, W.J. (1982). Monitoring nutrient status of containerized seedlings. Ontario Ministry of Natural Resources Nurseryman's Meeting; 1982 June, Thunder Bay, ON. Toronto. pp. 48-58.
- Trenkel, M.E. (2010). Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. International fertilizer industry association, Paris, France.163 p.
- Van Zwieten L., Kimber S., Morris S., Downie A., Berger E., Rust J., Scheer C. (2010) Influence of biochars on flux of N_2O and CO_2 from Ferrosol. Australian Journal of Soil Research 48, 555-568.
- Venterea R.T, Halvorson A.D., Kitchen N., Liebig M.A., Cavigelli M.A., Grosso S.J.D., Motavalli P.P., Nelson K.A., Spokas K.A., Singh B.P., Stewart C.E., Ranaivoson A., Strock J., (2012). Challenges and opportunities for mitigating nitrous oxide emissions from fertilized cropping systems. Frontiers in Ecology and the Environment 10, 562-570.
- Wang, G., Yang, L., Lan, R., Wang, T., and Jin, Y. (2013). Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed. Particuology 11, 483-489.
- Ward, M. H., deKok, T. M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B. T., and VanDerslice, J. (2005). Workgroup report: Drinking-water nitrate and health—recent findings and research needs. Environmental Health Perspectives 113, 1607-1614.
- Wassenaar, L.I., Hendry, M.J., and Harrington, N. (2006). Decadal geochemical and isotopic trends for nitrate in a transboundary aquifer and implications for agricultural beneficial management practices, Environmental Science & Technology 40, 4626-4632.
- Wilson, A., Nzokou, P., Güney, D., and Kulaç, Ş. (2013). Growth response and nitrogen use physiology of Fraser fir (*Abies fraseri*), red pine (*Pinus resinosa*), and hybrid poplar under amino acid nutrition. New Forests 44, 281-295.
- Wilson, M.L., Rosen, C.J., and Moncrief, J.F. (2010). Effects of polymer-coated urea on nitrate leaching and nitrogen uptake by potato. Journal of Environmental Quality 39, 492.

- Wu, L., and Liu, M. (2008). Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. Carbohydrate Polymers 72, 240-247.
- Xue, Y., van Es, H.M., Schindelbeck, R.R., Moebius-Clune, B.N., Melkonian, J.J., Graham, C., and Yang, P. (2013). Effects of N placement, carbon distribution and temperature on N_2O emissions in clay loam and loamy sand soils. Soil Use and Management 29, 240-249.
- Zebarth, B.J., Snowdon, E., Burton, D.L., Goyer, C., and Dowbenko, R. (2012). Controlled release fertilizer product effects on potato crop response and nitrous oxide emissions under rain-fed production on a medium-textured soil. Canadian Journal of Soil Science 92, 759-769.
- Zhao, Y., Lu, C., Shi, Y., Huang, B., and Chen, X. (2016). Soil fertility and fertilization practices affect accumulation and leaching risk of reactive N in greenhouse vegetable soils. Canadian Journal of Soil Science 96, 281-288.
- Zhu, J.H., Li, X.L., Christie, P., and Li, J.L. (2005). Environmental implications of low nitrogen use efficiency in excessively fertilized hot pepper (*Capsicum frutescens* L.) cropping systems. Agriculture, Ecosystems & Environment 111, 70-80.
- Ziadi et al. 2007. Utilisation des engrais minéraux azotés en grandes cultures : description des différentes formes et leurs impacts en agroenvironnement. CRAAQ-OAQ Colloque sur l'azote. 29 p.
- Zotarelli, L., Scholberg, JM., Dukes, M.D., and Muñoz-Carpena, R. (2007). Monitoring of nitrate leaching in sandy soils. Journal of Environmental Quality 36, 953-962.
- Zvomuya, F., Rosen, C. J., Russelle, M.P., and Gupta, S.C. (2003). Nitrate leaching and nitrogen recovery following application of polyolefin-coated urea to potato. Journal of Environmental Quality 32, 480-489.