



HAL
open science

Mesures d'émissions indirectes de N₂O - Méthodes directes et indirectes

Adeline Ayzac, Agnès Grossel, Christian Le Lay, Anunciacion Martinez, Josette Garnier, Catherine Hénault

► **To cite this version:**

Adeline Ayzac, Agnès Grossel, Christian Le Lay, Anunciacion Martinez, Josette Garnier, et al.. Mesures d'émissions indirectes de N₂O - Méthodes directes et indirectes. J2M 2018 - 15. Journées de la Mesure et de la Métrologie, Oct 2018, Saint Pierre d'Oléron, France. hal-02735148

HAL Id: hal-02735148

<https://hal.inrae.fr/hal-02735148>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



MESURE D'EMISSIONS INDIRECTES DE N₂O

Méthodes directes et indirectes



SOMMAIRE

❖ Contexte

❖ Une méthode indirecte de mesure des émissions indirectes de N₂O

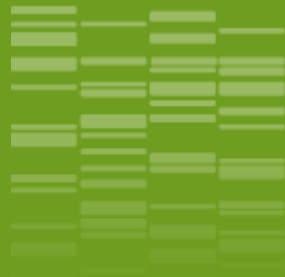
- ❖ Principe de la méthode : dosage du N₂O dissous et estimation du flux par application d'un modèle de diffusion du gaz vers l'air
- ❖ Evaluation par comparaison « inter laboratoires »

❖ Une méthode directe de mesure des émissions indirectes de N₂O

- ❖ Principe de la méthode : mesure de l'accumulation du N₂O dans une chambre flottante couplée à un spectromètre laser infra-rouge (SPIRIT)
- ❖ Evaluation par comparaison « inter méthodes »

❖ Conclusions

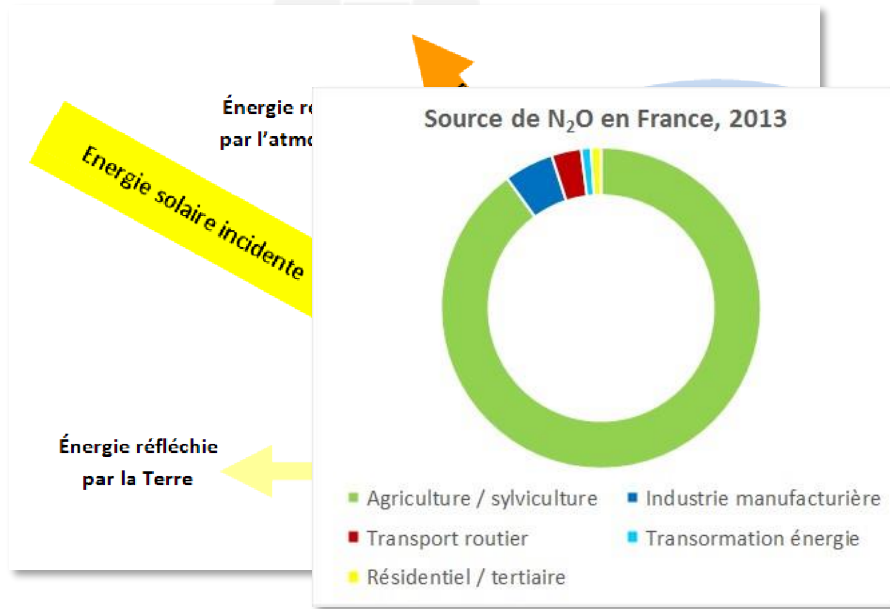
❖ Mise en application, perspectives



_01

Contexte

Le N₂O, protoxyde d'azote



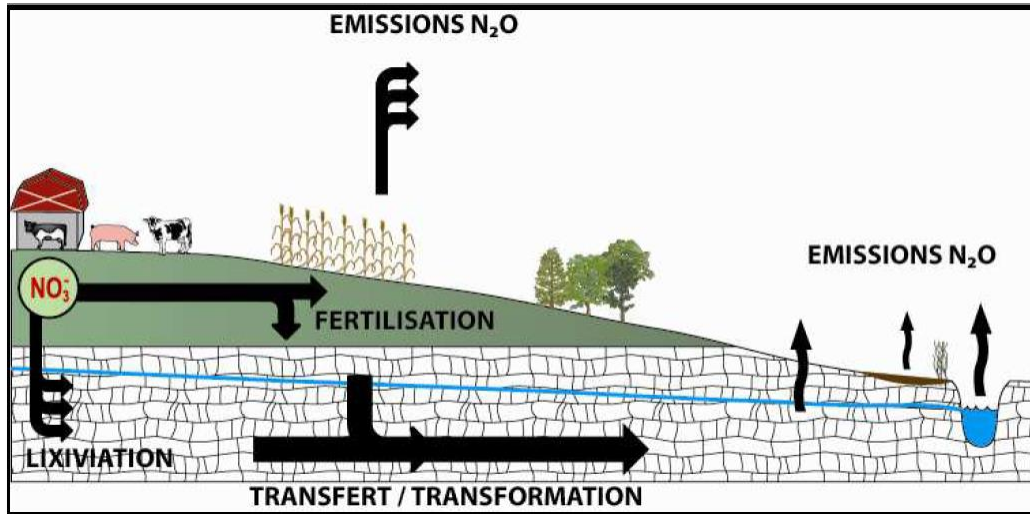
Un puissant gaz à effet de serre :

- un pouvoir de réchauffement global 298 fois supérieur à celui du CO₂
- le troisième gaz à effet de serre après le CO₂ et le CH₄ en France : les émissions de N₂O contribuent pour 10% à l'effet de serre anthropique ^[1]
- une source principale en France : l'agriculture, responsable pour 89% des émissions de N₂O ^[1]

^[1] Données CITEPA, inventaire format SECTEN 2015

Emissions directes et indirectes de N₂O

On distingue deux formes d'émissions de N₂O liées aux activités agricoles :



Production et transfert de N₂O à l'échelle d'un bassin versant

- **des émissions directes** : pertes de N₂O au niveau de la parcelle
- **des émissions indirectes** : pertes de N₂O au niveau des écosystèmes naturels, en particulier des cours d'eau, générées par des transferts d'azote depuis les surfaces agricoles (lessivage des nitrates, lixiviation du N₂O produit dans les sols ...)

Problématique

L'inventaire annuel des émissions de N₂O en France est effectué sur la base des méthodes de calcul de niveau 1 de l'IPCC.

- $N-N_2O = (\text{apports N}) * EF$
- Facteur d'émission unique, défini à l'échelle mondiale, pas de prise en compte des spécificités du climat, des caractéristiques des sols, des pratiques culturales françaises ...
- Incertitudes élevées sur les facteurs d'émission
 - émissions directes : 0,01 [0,003 - 0,03] ^[2]
 - émissions indirectes : 0,0075 [0,0005 - 0,025] ^[2]

Les émissions de N₂O, directes ou indirectes, sont les postes présentant les plus fortes incertitudes quantitatives.

^[2] De Klein C. et al., 2006 - IPCC guidelines for National greenhouse gas inventories



Projet HYDROGES « Composantes hydrologiques des émissions terrestres du N₂O »

Partenaires : INRA (UR SOLS), UPMC (METIS), IRSTEA (HBAN)

Financement : ADEME

Durée : 36 mois

- Améliorer les connaissances et la quantification des émissions indirectes de N₂O
 - Développement de deux méthodes de quantification des émissions indirectes



_02

Une méthode indirecte de mesure des émissions indirectes de N₂O

Par dosage du N₂O dissous

Principe : mise en équilibre eau/gaz dans une fiole, dosage du N₂O dissous par CPG-ECD et estimation du flux de N₂O par application d'un modèle de diffusion du gaz vers l'air

❶ Sur le terrain, prélèvement d'eau :
90 ml dans fiole de 150 ml sous N₂ à Patm



Au labo (J+1) : ❷ agitation 2h à 180 rpm,
❸ échantillonnage de l'atmosphère dans
vials de 20 ml sous vide,



❹ dosage du N₂Og
par CPG-ECD



❺ Estimation du flux de N₂O :
 $F_{\text{estimé}}(\text{N}_2\text{O}) = f^\circ (T^\circ\text{C}_{\text{eau}}, d, v)$;
modèle de diffusion du gaz de l'eau vers l'air

❻ Calcul de N₂O_d (µgN/l) :
loi des gaz parfait
+ loi de Henry

Par dosage du N₂O dissous

Modèle de diffusion du gaz de l'eau vers l'air [3]

$$F_{\text{estimé}}(\text{N}_2\text{O}) = K_{\text{N}_2\text{O}} * ([\text{N}_2\text{O}]d - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{eq}})$$

avec $K_{\text{N}_2\text{O}}$: vitesse transfert gazeux = $1,719 \left[\frac{600}{\text{Sc}_{\text{N}_2\text{O}}} * \frac{v}{d} \right]^{0,5}$ avec $\text{Sc}_{\text{N}_2\text{O}}$: nombre de Schmidt (dépendant de la température de l'eau)
 v : vitesse du courant
 d : profondeur du cours d'eau

et $[\text{N}_2\text{O}]_{\text{eq}}$: concentration

⑥ Estimation du flux de N₂O :
 $F_{\text{estimé}}(\text{N}_2\text{O}) = f^\circ (T^\circ\text{C}_{\text{eau}}, d, v)$;
modèle de diffusion du gaz de l'eau vers l'air

$T + 0,5038$
 T : température de l'eau

[3] Garnier et al., 2009

Evaluation par comparaison inter laboratoires

Ni méthode ni matériau de référence pour la mesure de N_2O dissous

- organisation d'essais comparatifs avec l'UMR METIS

METHODE UMR METIS

Prélèvement

Remplissage fiole 120 ml avec eau brute, ajout de $HgCl_2$ 6% pour stabilisation, sertissage sans bulle d'air

Analyse

Différée, sur chromatographe en phase gazeuse

Désorption
par courant
 Ar/CH_4

Piégeage +
concentration sur
tamis moléculaire

Analyse par
CPG-ECD

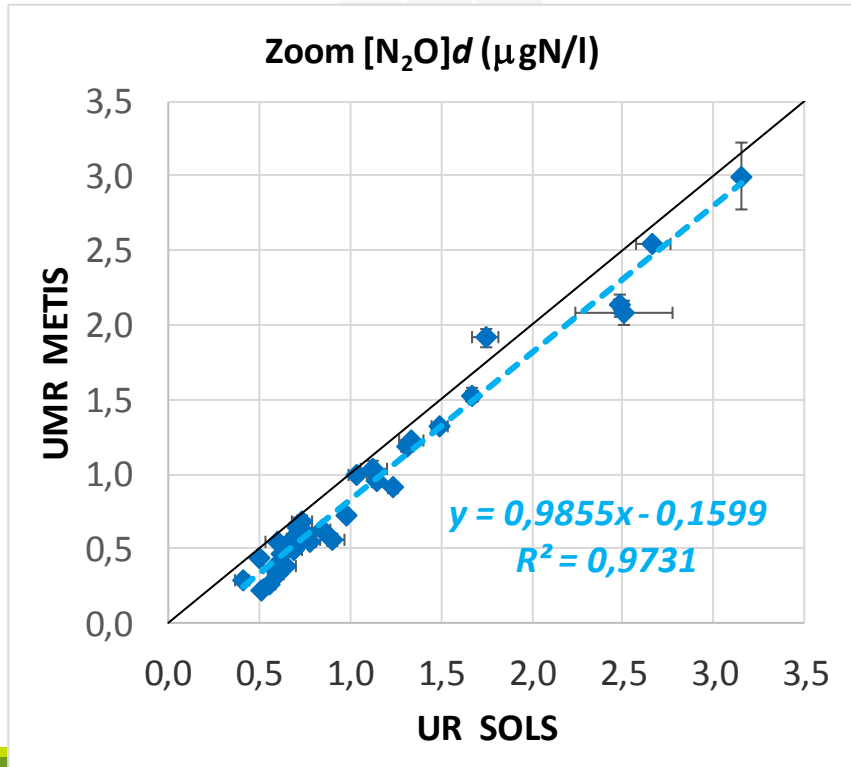
MISE EN OEUVRE

- Double échantillonnage par l'UR SOLS sur le site du Haut Loir selon protocoles respectifs
- Envoi des échantillons à l'UMR METIS par voie postale
- Analyse : chaque équipe applique sa propre méthode
- Partage des résultats



- 39 points de mesure
- 3 répétitions / points

Evaluation par comparaison inter laboratoires



- Sur la gamme $[\text{N}_2\text{O}]d$ de 0 à 3 $\mu\text{gN/l}$
 - $R^2 = 0,97$
 - penne # 1
 - Biais absolu moyen = 0,16
- Pour des $[\text{N}_2\text{O}]d > 3 \mu\text{gN/l}$
 - Résultats divergents, biais ↗
 - Saturation de la méthode de l'UMR METIS ?
 - ☞ organiser des comparaisons de gaz étalon ?
- Caractéristiques de notre méthode (UR SOLS)
 - Fidélité moy. : 0,07 $\mu\text{gN/l}$
 - C.V. moy. = 5% (max 10%)
 - Analyse de blancs
 - ☞ LD = 0,2 $\mu\text{gN/l}$
 - ☞ LQ = 0,6 $\mu\text{gN/l}$



_02

Une méthode directe de mesure des émissions indirectes de N₂O

Avec SPIRIT et chambre flottante

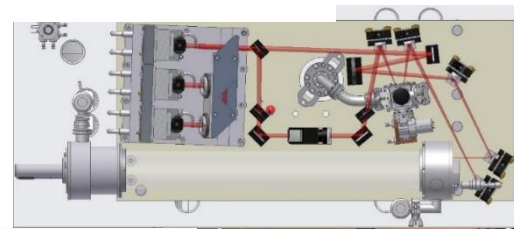
Principe : mesure de l'accumulation du N_2O dans une chambre flottante couplée à un spectromètre laser infra-rouge QCL, en système d'écoulement



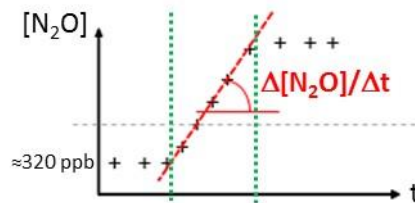
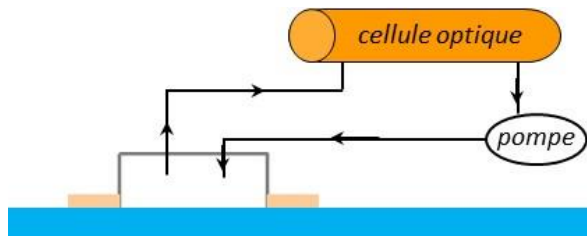
Analyseur SPIRIT
SPectromètre **I**nfra **R**ouge
In situ **T**roposphérique

Avec SPIRIT et chambre flottante

Un laser un cascade quantique ($\approx 4,5 \mu\text{m}$)
et une cellule à réflexion multiple (T.O. = 117 m)



PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT



F : flux ($\text{g N-N}_2\text{O}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$)
 $cste$: constante ($= 2,908$)
 P : pression atm (hPa)
 T : température (K)
 $\Delta[\text{N}_2\text{O}]/\Delta t$: taux
accumulation ($\text{ppb}\cdot\text{s}^{-1}$)
 h : hauteur chambre (cm)

$$F(\text{N}_2\text{O}) = cste * (P / T) * \Delta[\text{N}_2\text{O}]/\Delta t * h$$

Performances instrumentales

Mesure du N_2O à 0,7 Hz

Fidélité moy. = 0,15 ppb (sur air ou gaz de bouteille)

Gamme de mesure de $[\text{N}_2\text{O}]$: 0,5 ppb à ≈ 2 ppm

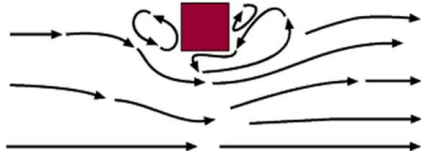
Méthode avec chambre flottante

Acquisition sur 4 min

Calcul du flux par ajustement linéaire sur les 2 premières minutes

Analyseur SPIRIT
SPectromètre Infra Rouge

Evaluation par comparaison inter méthodes



Le maintien de la chambre fixe sur un cours d'eau induit de la turbulence et une augmentation de la diffusion du N_2O vers l'atmosphère. Y-a-t-il un biais sur la mesure de flux ?

- organisation d'essais comparatifs avec la méthode indirecte ($F_{\text{estimé}}(N_2O) = f^\circ(N_2O \text{ dissous}, T^\circ\text{C eau}, d, v)$)

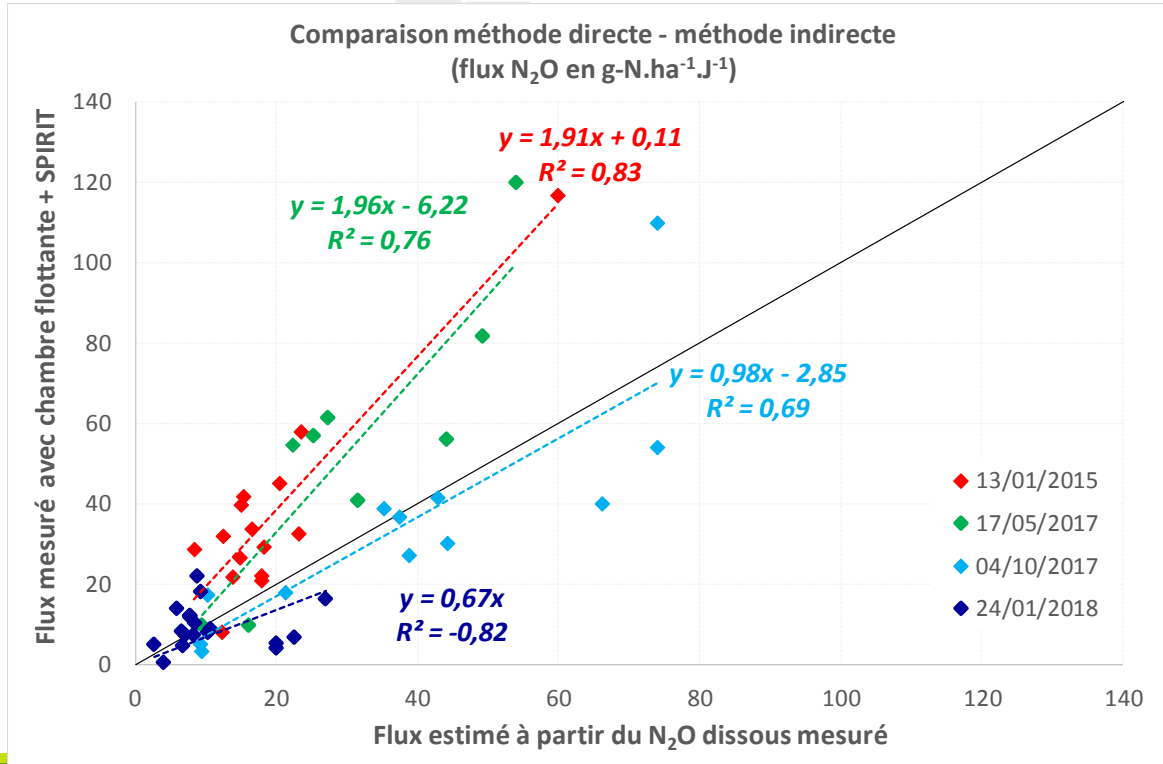
MISE EN ŒUVRE

- Mesure de flux simultanée au même point
 - par chambre flottante + SPIRIT
 - par prélèvement d'eau et dosage du N_2O dissous

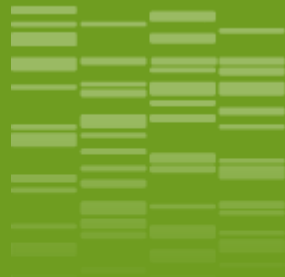


➤➤ 55 points de comparaison

Evaluation par comparaison inter méthodes



- Analyse des données par date
- Corrélation
 - Variabilité temporelle
 - ↗ variabilité pour les flux faibles
 - Mais $0,83 < r < 0,91$
 - ☞ résultats pas indépendants
- Ecart entre méthodes
 - Pente # 1 à 2
 - ☞ biais jusqu'à 100% !



_03

Conclusions

Deux méthodes de quantification *in situ* des émissions indirectes de N₂O



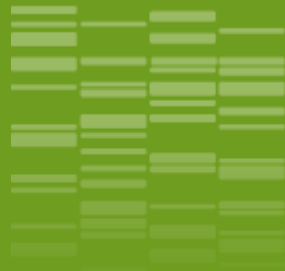
Méthode indirecte N₂O dissous

- ❑ Validation dosage N₂O dissous sur la gamme 0,6-3 µgN/l
- ❑ Jusqu'à 15 sites de mesure / jour / 2 personnes
- ❑ Avantage : facilité de mise en œuvre
- ❑ Contrainte : traitement des échantillons à J+1 au labo
- ❑ Performances
Flux min. = 0,3 g N-N₂O.ha⁻¹.j⁻¹
Flux max. = 500 g N-N₂O.ha⁻¹.j⁻¹
Erreur sur le flux ≈ 12 à 18 %



Méthode directe SPIRIT + chambre flottante

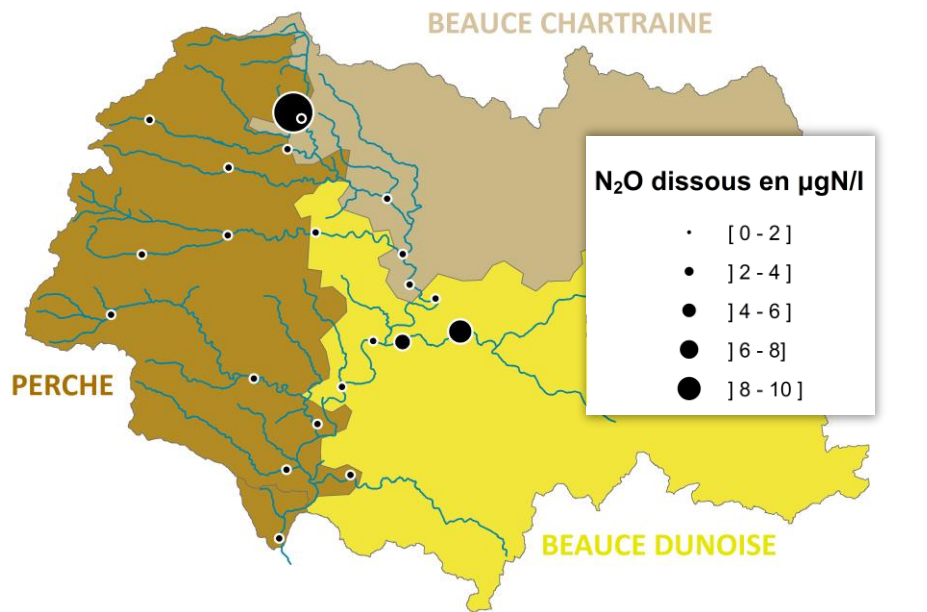
- ❑ Biais jusqu'à 100% au regard de la méthode indirecte
- ❑ Jusqu'à 15 sites de mesure / jour / 2 personnes
- ❑ Avantage : résultat immédiat
- ❑ Contrainte : ténacité de mise en œuvre du SPIRIT + facilité d'accès terrain
- ❑ Performances
Flux min. = 0,6 g N-N₂O.ha⁻¹.j⁻¹
Flux max. = 2500 g N-N₂O.ha⁻¹.j⁻¹



_04

Mise en application, perspectives

Acquisition de « références » locales d'émissions indirectes de N₂O



- Campagnes de mesures sur les eaux de surface sur le **bassin du Haut Loir** (Loir et affluents)
 - suivi mensuel sur 6 points
 - mesures saisonnières sur 22 points
- Dosage du **N₂O dissous**
- Mesure de variables explicatives
Différentes formes d'azote dissous (NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻), COD, Ntot
- Mesure de caractéristiques du milieu
pH, Eh, T°C eau, profondeur d'eau, vitesse du courant, T°C et HR% air

Base de données de mesures *in situ* d'émissions indirectes de N₂O

Avec pour objectifs de ...

Base de données
d'émissions indirectes
de N₂O

Proposer de nouvelles méthodes d'estimation des émissions

Niveau 1 : facteurs d'émissions

Valeurs contextualisées + incertitudes

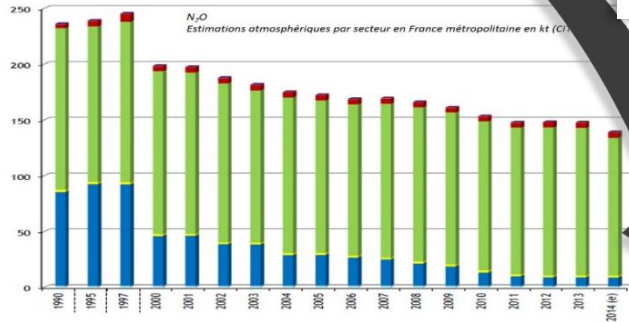
Niveau 2 : modèles statistiques

Liens entre émissions et facteurs de contrôle

Niveau 3 : modèle mécaniste

Intégration dénitrification dans SENEQUE (METIS)

Réaliser des
inventaires à
l'échelle d'un
bassin versant



Améliorer les méthodologies de comptabilité
nationales et régionales



*La Source
du
Loir*

Merci de votre attention !