



HAL
open science

Composantes hydrologiques des émissions terrestres du gaz à effet de serre N₂O

Catherine Henault, Patrick Ansart, Adeline Ayzac, Abdelkader Azougui, Gilles Billen, Sébastien Bosc, Hocine Bourennane, Cédric Chaumont, Lionel Cottenot, Isabelle Cousin, et al.

► To cite this version:

Catherine Henault, Patrick Ansart, Adeline Ayzac, Abdelkader Azougui, Gilles Billen, et al.. Composantes hydrologiques des émissions terrestres du gaz à effet de serre N₂O. [Rapport de recherche] l'ADEME. 2018, 58p. hal-03367094

HAL Id: hal-03367094

<https://hal.inrae.fr/hal-03367094v1>

Submitted on 15 Dec 2023

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.



HYDROGES



Composantes hydrologiques des émissions terrestres
du gaz à effet de serre N₂O



Rapport intermédiaire d'activité *Janvier 2018*

Catherine Hénault
INRA
catherine.henault@inra.fr

Josette Garnier
UPMC
josette.garnier@upmc.fr

Avec les contributions de :

UR SOLS : Adeline Ayzac, Hocine Bourennane, Lionel Cottenot, Isabelle Cousin, Guillaume Giot, Agnès Grosseil, Christian Le Lay, Catherine Pasquier, Flavien Poinçot

METIS : Gilles Billen, Sébastien Bosc, Anun Martinez, Benjamin Mercier

HBAN : Patrick Ansard, Abelkader Azougui, Cédric Chaumont, Hocine Hénine, Gaëlle Tallec, Julien Tournebize

FIRE: Marie Silvestre, Sylvain Théry

Numéro de contrat ADEME : 1660C0003

Numéro de contrat INRA : 32000805

RESUME

L'agriculture participe aux émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique (GES), notamment par la production d'oxyde nitreux (N_2O) par les sols. Ce GES se caractérise par un très fort pouvoir de réchauffement. Sur la base du dernier inventaire des émissions de GES en France, réalisé par le CITEPA, les émissions de N_2O , qu'elles soient directes (produites et émises par les sols) ou indirectes (émises par le réseau hydrologique) sont les postes présentant les plus fortes incertitudes quantitatives. Une équipe américaine a souligné au cours de l'été 2015 la nécessité d'approfondir nos connaissances sur les émissions indirectes de N_2O du fait des incohérences dans le bilan planétaire du gaz N_2O , notamment en réalisant des campagnes de mesures dans les grandes zones agricoles fertilisées dans le monde.

Les objectifs généraux du projet HYDROGES sont d'améliorer la comptabilité des émissions terrestres, directes et indirectes, de N_2O . L'angle sous lequel nous proposons d'intervenir concerne l'étude des interactions entre les compartiments eau et sol de l'écosystème terrestre, (i) en quantifiant in situ, de façon assez originale, les émissions indirectes de N_2O et celles directes dans des situations de forçage hydrologique (drainage, irrigation), (ii) en étudiant sur une maquette de sol et à l'échelle du paysage le déterminisme et les facteurs de contrôle de ces émissions ainsi que les mécanismes physiques et biologiques mis en jeu (approche isotopique) et (iii) en effectuant une ré-analyse des méthodes de calcul de ces émissions en s'appuyant sur les nouvelles connaissances acquises. Le but recherché est de diminuer les incertitudes dans les inventaires sur les émissions directes et indirectes de N_2O .

Le projet associe l'INRA (UR SOLS), l'UPMC (METIS) et l'IRSTEA (HBAN). Il s'appuie sur 2 sites expérimentaux référencés du Bassin Parisien, le site de l'Orgeval/Bassin du Grand Morin (Seine et Marne) et le site OS²/Vallée du Haut Loir (Eure et Loir). Les protocoles de caractérisation de l'azote dissous ont été mis en commun entre les laboratoires et des mesures d'inter-comparaison ont été réalisées montrant globalement une cohérence entre les résultats obtenus. Les travaux sur la définition du protocole de mesure des émissions indirectes montrent la pertinence des résultats obtenus à partir de la mesure de N_2O dissous. Les sites expérimentaux sont équipés et l'acquisition des données est en cours aux différentes échelles spatiales avec constitution et analyse des bases de données. Les travaux expérimentaux sur les mécanismes de production et d'émission de N_2O ont été lancés sur la maquette de sol ainsi qu'à l'échelle du paysage et restent à consolider. De nouvelles propositions de comptabilisation des émissions de N_2O à différentes échelles spatiales, ont émergées à partir d'analyses bibliographiques et de travaux de modélisation. Ces travaux vont être approfondis dans la suite du projet.

Mots clés : N_2O , émissions indirectes, sols et eaux, échelles spatiales, comptabilisation

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| RESUME | 2 |
| SOMMAIRE | 3 |
| LISTE DES ILLUSTRATIONS | 5 |
| LISTE DES ANNEXES | 6 |
| | |
| 1. INFORMATIONS GENERALES CONCERNANT LE PROJET | 7 |
| 2. ETAT D'AVANCEMENT DES TRAVAUX | 8 |
| 3. DESCRIPTIF DES DIFFERENTES TACHES | 9 |
| 3.1. Coordination et communication | 9 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>9</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats</i> | <i>9</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>10</i> |
| 3.2. Acquisition de références originales d'émission de N₂O | 11 |
| V1 : Protocoles et techniques | 11 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques</i> | <i>11</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats</i> | <i>12</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>14</i> |
| V2 : Instrumentation des sites | 14 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>14</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats</i> | <i>16</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>19</i> |
| V3 : Campagnes de mesures | 19 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>19</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats</i> | <i>20</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>22</i> |
| V4 : Gestion des données | 22 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>22</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats</i> | <i>22</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>23</i> |
| 3.3. Etudes des mécanismes impliquant les phases eau et sol, à l'origine des émissions de N₂O et de leur contrôle | 24 |
| V1 : Echelle de la maquette | 24 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>24</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats.....</i> | <i>24</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>25</i> |
| V2 : Echelle du paysage | 26 |
| <i>(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>26</i> |
| <i>(ii) Les premiers résultats</i> | <i>27</i> |
| <i>(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées.</i> | <i>28</i> |

| | |
|--|-----------|
| 3.4. Développement des méthodes de comptabilité des émissions indirectes de N₂O | 29 |
| V1 : Méthodologie Tier 1 / Tier 2 | 29 |
| (i) <i>Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>29</i> |
| (ii) <i>Les premiers résultats.....</i> | <i>29</i> |
| (iii) <i>Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées..</i> | <i>30</i> |
| V2 : Modélisation mécaniste | 30 |
| (i) <i>Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>30</i> |
| (ii) <i>Les premiers résultats.....</i> | <i>31</i> |
| (iii) <i>Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées..</i> | <i>31</i> |
| V3 : Inventaires Tier 3 | 31 |
| (i) <i>Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)</i> | <i>31</i> |
| (ii) <i>Les premiers résultats</i> | <i>32</i> |
| (iii) <i>Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées..</i> | <i>32</i> |
| 4. CALENDRIER PREVISIONNEL DE FIN DE PROJET | 33 |
| 5. STRATEGIE DE PARTENARIAT AVEC LE MONDE SOCIO-ECONOMIQUE ET PERSPECTIVES EN TERMES DE TRANSFERT | 33 |
| 6. PERSPECTIVES DE VALORISATION DES TRAVAUX | 34 |
| 7. BIBLIOGRAPHIE | 35 |
| ANNEXE 1 | 39 |
| ANNEXE 2 | 47 |
| ANNEXE 3 | 64 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Etat d'avancement des tâches prévues dans le projet | 8 |
| Tableau 2 : Actions réalisées ou à venir dans ce volet (V1 _ tâche 2) | 11 |
| Tableau 3 : Instrumentation mise en place sur les deux sites du projet Hydroges | 14 |
| Tableau 4 : Bilan sur les différents archivages des données utilisées et produites pour le projet | 23 |
| Tableau 5 : Perspectives de valorisation des travaux | 34 |
| Figure 1 : Résultats de l'inter-comparaison entre les laboratoires de l'UR Sols et de l'UMR METIS, pour les analyses des différentes formes de l'azote dissous. | 13 |
| Figure 2 : Comparaison des flux de N ₂ O indirectes obtenus par chambre flottante et par simulation à partir des mesures de N ₂ O dissous, sur trois campagnes différentes, dont une effectuée dans un fossé du site OS ² en 2015 (en vert). | 13 |
| Figure 3 : Premiers résultats des suivis obtenus sur le site instrumenté d'OS ² (teneur en eau volumique du sol, température du sol, émissions directe de N ₂ O en parcelle de blé drainée et non drainée). | 16 |
| Figure 4 : Chroniques de débit, volumes, concentrations et flux de nitrates sur le site de Chantemerle | 17 |
| Figure 5 : Variations des concentrations en N ₂ O dans les eaux souterraines de l'aquifère dans les pentes PBO (ru de Bourgogne) et PAV (ru des Avenelles) en 2016 et 2017. PZB, PZM et PZH pour les valeurs dans les piézomètres en haut de pente, à mi pente et en bas de pente respectivement. Les valeurs dans les eaux de surface du ru en bas de pente sont montrées en comparaison. | 17 |
| Figure 6 : Moyennes des valeurs ponctuelles des émissions de N ₂ O en agriculture conventionnelle (AC) dans la pente A (en plateau, LD -25 valeurs- et en zone enherbée LD BE -25 valeurs) et dans la pente PBO en agriculture biologique (AB)* (en plateau BR H -30 valeurs- et en zone enherbée BR ZE --12 valeurs- et en plateau CH H -30 valeurs-). | 18 |
| * AB ¹ agriculture biologique depuis 1 an, AB ¹⁰ agriculture biologique depuis 10 ans.. | |
| Figure 7 : Moyennes des valeurs ponctuelles des teneurs en N ₂ O dans les sols correspondant aux 5 jeux de chambres dans les pentes PAV et PBO pour respectivement les parcelles LD (Haut -H- et Bande Enherbée -BE-) et les parcelles BR et CH (Haut -H-, Mi-pente -M- et Bande Enherbée -BE-). | 18 |
| Figure 8 : Répartition des points de mesure sur le bassin du Haut-Loir. Les points 1, 2, 3, 4, 5 et 26 sont suivis mensuellement. | 20 |
| Figure 9 : Répartition des points de mesure sur le bassin de l'Orgeval. | 20 |
| Figure 10 : Chroniques de nitrate et de N ₂ O dissous pour le suivi mensuel sur le site du Haut Loir. | 21 |
| Figure 11 : Chroniques de N ₂ O dissous et nitrate pour le suivi mensuel de deux rus de l'Orgeval | 21 |
| Figure 12 : Flux de N ₂ O mesurés sur la maquette de sol. Les points rouges et bleus représentent des répétitions de mesure dans chaque zone. | 26 |
| Figure 13. Comparaison des émissions de N ₂ O dans deux jeux de chambres, l'un dans les conditions du terrain, l'autre après application d'une pluie de 20 mm dans chacune des chambres. | 26 |
| Figure 14 : Concentration de N ₂ O mesurée pendant une incubation de sol (site OS ²) en conditions dénitrifiantes (à gauche) et évolution simulée du delta ¹⁵ N sur cette incubation, en fonction de la concentration de N ₂ O (à droite). | 28 |
| Figure 15. Relation entre les émissions de N ₂ O des terres cultivées et la fertilisation | 29 |
| Figure 16. Relation entre les émissions de N ₂ O des prairies et la fertilisation. | 30 |
| Figure 17. Distribution des émissions de N ₂ O dans les territoires du nord de la France. | 30 |
| Figure 18. Exemple de résultats du modèle Seneque-Riverstrahler 3.7.1 : application au bassin du Haut Loir : variations saisonnières et interannuelles de la concentration en nitrates en différents points du réseau hydrographiques pour diverses valeurs du potentiel de dénitrification des sols ripariens. | 31 |
| Figure 19. Application du modèle Seneque-Riverstrahler 3.7.1 au bassin de la Seine : variations saisonnières et interannuelles de la concentration en nitrates en différents points du réseau hydrographiques pour diverses valeurs du potentiel de dénitrification des sols ripariens. | 32 |
| Illustration 1 : Réunion de lancement en salle de conférence | 9 |
| Illustration 2 : Visite des bords du Loir, à Vouvray lors de la réunion de lancement du projet | 9 |
| Illustration 3 : Instrumentation du site de Chantemerle, seuil déversoir à la sortie du collecteur de drain et abri avec l'interface | 16 |
| Illustration 4 : Schéma (à gauche) et photo à droite de la maquette de sol reconstitué (sol nu) | 24 |
| Illustration 5 : croissance du blé dans une maquette sol constituée de bandes tassées et non tassées | 24 |

LISTE DES ANNEXES

| | |
|--|-----------|
| ANNEXE 1 : Compléments d'informations sur les sites d'étude (1) de l'Orgeval et (2) du bassin du Haut Loir incluant le site OS²..... | 39 |
| ANNEXE 2 : Recueil des protocoles de caractérisation de l'azote dissous | 47 |
| ANNEXE 3 : Mesures réalisées sur l'eau des sites de l'Orgeval et du Haut Loir | 64 |

1. INFORMATIONS GENERALES CONCERNANT LE PROJET

Date d'engagement : 30 JUIN 2016

Durée : 36 mois

Financement :

Montant ADEME: 199223.96 euros

Co-financement(s):

| AutoFinancement INRA | AutoFinancement IRSTEA | AutoFinancement UPMC |
|----------------------|------------------------|----------------------|
| 31617,79 € | 65975.10 € | 40052.15 € |

- **Participants au projet :**

| | |
|--------------|-------------------------------|
| INRA UR SOLS | 73774.84 € (subvention ADEME) |
| UPMC | 60078.22 € (subvention ADEME) |
| IRSTEA | 65370.92 € (subvention ADEME) |

2. ETAT D'AVANCEMENT DES TRAVAUX

Indiquer de façon synthétique l'avancement du recueil et de l'analyse des données

TABLEAU 1 : ETAT D'AVANCEMENT DES TACHES PREVUES DANS LE PROJET

| Tâche | Terminée le | En cours ¹ | Reportée au ² | Abandonnée |
|--|----------------|-----------------------|-----------------------------|------------|
| 1. Coordination et communication | | 30 % | | |
| 2. Acquisition de références originales d'émission de N ₂ O | | | | |
| 2.1. Protocoles et techniques | | 70 % | | |
| 2.2. Instrumentation des sites | | 70 % | | |
| 2.3. Campagnes de mesures | | 50 % | | |
| 2.4. Gestion des données | | 30 % | | |
| 3. Etudes des mécanismes impliquant les phases eau et sol, à l'origine des émissions de N ₂ O et de leur contrôle | | | | |
| 3.1. Echelle de la maquette | | 30 % | | |
| 3.2. Echelle du paysage | | 30 % | | |
| 4. Développement des méthodes de comptabilité des émissions indirectes de N ₂ O | | | | |
| 4.1. Méthodologie Tier 1/Tier 2 | | 30 % | | |
| 4.2. Modélisation mécaniste | | 30 % | | |

¹ Indiquer un pourcentage estimé de l'état d'avancement et rappeler la date de fin de tâche initialement prévue dans le projet

² A remplir si un délai est à prévoir par rapport au projet initial

3. DESCRIPTIF DES DIFFERENTES TACHES

3.1. Coordination et communication

Coordination : Catherine Hénault, Josette Garnier

Les objectifs de cette tâche sont (i) d'organiser le déroulement de ce projet et de veiller à son bon déroulement et (ii) de communiquer les résultats obtenus dans le cadre de ce projet, vers le monde académique et la sphère socio-économique.

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données).

Pour un bon déroulement du projet, nous avons mis en place un comité de suivi, une réunion de lancement du projet, des réunions internes aux laboratoires, des opérations croisées entre laboratoires, un site WEB et des visuels du projet. La rédaction du rapport intermédiaire est aussi utilisée pour favoriser les interactions entre les laboratoires et consolider les motivations pour le projet.

Les travaux de communication des résultats du projet ont débuté sous forme de communication orale et de publication.

(ii) Les premiers résultats

➤ Organiser le bon déroulement du projet

- Constitution du comité de suivi du projet avec comme membre extérieur Pr L. Bouwman, Dr C. Fléchar, A. Durand et T. Eglin (financeur). Celui-ci se réunira pour la réunion de lancement du projet, lors d'une réunion à mi-parcours (actuellement prévue les 19 et 20 mars 2018) et lors de la restitution finale du projet.
- Kick-off meeting du projet : Organisé à Orléans les 8 et 9 décembre 2016, le kick-off meeting a rassemblé 29 participants pour la journée plénière et 10 participants pour la visite de terrain. Les participants étaient les acteurs du projet et les membres du comité de suivi auxquels le texte du projet en français ou en anglais leur a été remis. En plus de la présentation générale du projet et de chacun des WP, cette journée a permis une présentation par L. Bouwman sur les flux d'azote dans l'écosystème terrestre.

Illustration 1 : Réunion de lancement en salle de conférence



Agenda

8/12 – salle D. King INRA Ardon

| | |
|---|---|
| <p>9h30-10h Welcoming coffee</p> <p>10h-10h40 General presentation of the HYDROGES project (Catherine and Josette)</p> <p>10h40-11h 'Tour de table'</p> <p>11h-11h30 Call REACTIF : aims and first results – Thomas Eglin</p> <p>11h30-12h30 "Trends in global nutrient flows from land to sea. Legacies of past nutrient management " – Pr Lex Bouwman (presentation opened also to INFOSOL)</p> <p>12h30-14h15 Lunch buffet with optional activities</p> <p style="margin-left: 20px;">(i) Posters dealing with HydroGES (thematic, technical, or sites description) will be exposed</p> <p style="margin-left: 20px;">(ii) A visit of the soil conservatory will be organized</p> <p style="margin-left: 20px;">(iii) Some equipments from the UR Sols will be shown</p> <p>14h15-16h15 Presentation of tasks 1, 2, 3, 4 of the HydroGES Project by the workpackages leaders</p> <p>16h15-16h30 Comments from the steering committee</p> <p>16h30-17h Open discussion between participants</p> | <p>A site visit (OS², Haute Vallée du Loir) is organised on Friday 9th December</p> <p style="text-align: center;">HydroGES - Kick-off meeting – December 8th 2016 – Orléans</p> |
|---|---|



Illustration 2 : Visite des bords du Loir, à Vouvray lors de la réunion du lancement du projet

La journée de visite de site de OS² à l'issue de ce meeting a permis, non seulement de mettre en avant l'intérêt de travailler sur le modèle hydrologique Haute vallée du Loir / Beauce, d'avoir des échanges d'organisation des campagnes de terrain, mais aussi nouer des liens amicaux entre les participants.



- Des animations internes à chaque laboratoire : Des réunions internes sont régulièrement organisées pour planifier et prioriser les opérations sur le terrain et les analyses au laboratoire. Après l'annonce de l'acceptation du projet HydroGES, l'UMR Metis a engagé un assistant-ingénieur pour faire équipe en octobre 2016 avec le technicien permanent, et a mis en place les suivis de mesures de N_2O émis par les sols dans les chambres d'accumulation, les concentrations de N_2O dans les eaux souterraines et les aquifères.
- Des opérations croisées entre les laboratoires deux à deux. En été 2017, une expérience simulant une pluie sur les chambres d'accumulation a été organisée par Metis en lien avec HBAN. Le laboratoire HBAN qui possède une antenne locale sur le site de l'Orgeval, animée par deux assistant-ingénieurs (dont l'un a été recruté sur HydroGES à partir d'août 2017), qui peuvent détecter et réparer les anomalies des équipements mis en place dans le cadre d'HydroGES (chambres automatiques, sondes piézométriques). Par ailleurs HBAN a mis en route la sonde SCAN le 15/12/2016 et poursuit les suivis de débits et des variables de qualité des cours d'eau du bassin de l'Orgeval (formes de l'azote inorganique dissous et du phosphore, silice, et carbone inorganique dissous) qui seront nécessaires à l'interprétation des mesures de N_2O . HBAN possède également une station météo dont les données seront également mises à disposition. Une intercomparaison des analyses des N_2O dissous dans l'eau a été effectuée entre l'UMR Metis et l'UR sols et est présentée dans les résultats. Une thèse a démarré à l'UR sols en même temps qu'HydroGES, financée par l'INRA et la Région Centre Val de Loire sur le contrôle des émissions directes et indirectes de N_2O par la structure des sols (thèse de Flavien Poinçot), et un comité de thèse a été organisé en mars 2017 en invitant le laboratoire partenaire Metis à y participer. Le laboratoire HBAN a aussi échangé sur l'interprétation des données hydrologiques du site OS² (analyse des débits de drainage).
- Le site Web du projet (<http://hydroges.fire.upmc.fr/>) a été créé pour la réunion de lancement. Il est hébergé par la FIRE. Une mise à jour est prévue à l'issue de la rédaction de ce rapport en vue de la prochaine réunion du comité de suivi.
- Les visuels du projet incluant un logo et des masques de présentation 
- La rédaction du rapport intermédiaire. Sur la base de la matrice des responsables de tâches et de volets du projet, les coordinatrices du projet ont demandé une participation de chacun des binômes en responsabilité de prendre part à cette rédaction. Ceci a permis de renforcer les échanges entre laboratoire et d'avoir une vision à jour des travaux en cours et des résultats déjà obtenus.

➤ Communiquer les résultats du projet :

Les actions de communication des résultats du projet ont débuté sous forme de communication orale et de rédaction d'articles scientifiques.

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Du mois de Septembre 2017 2018 au mois de Mars, Catherine Hénault fait face à des problèmes de santé. Une prolongation du projet de 6 mois pourra être demandée en fonction de l'avancement du projet.

3.2. Acquisition de références originales d'émission de N₂O

Coordination: Gaëlle Tallec, Catherine Hénault

Les objectifs de cette tâche sont l'acquisition de références originales d'émissions indirectes de N₂O et d'émissions directes dans les sols cultivés soumis à des forçages hydriques (drainage, irrigation). On entend par références, des valeurs mesurées *in situ* d'émissions de N₂O accompagnées de la description des conditions de mesures ainsi que des caractéristiques du milieu au moment de la mesure. Ces références seront présentées dans une base de données.

Cette tâche est organisée en 4 volets :

- V1 : Protocoles et techniques
- V2 : Instrumentation des sites
- V3 : Campagnes de mesures
- V4 : Gestion des données

Les travaux expérimentaux conduits dans le projet s'appuient sur deux sites à l'échelle du paysage agricole, ayant préalablement été mobilisés dans d'autres projets de recherche, récemment l'ANR Escapade. Il s'agit du site de l'Orgeval dans le bassin du Grand Morin et du site OS² dans le bassin du Haut Loir. Ces sites sont décrits dans l'annexe 1.

V1 : Protocoles et techniques

Animation : Adeline Ayzac, Anunciacion Martinez

Liste des participants actuels : UR Sols INRA Orléans + UMR METIS Paris

Un des points important du projet était de rassembler et analyser les protocoles utilisés par chacune des équipes, afin de les définir et de respecter un cadre Qualité avec la réalisation d'essais d'inter-comparaison si nécessaire. Ces protocoles concernaient (1) les analyses des différentes formes de l'azote sur les différents milieux eaux, air, sols (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, N₂O), (2) le suivi des conditions de milieu et (3) la mesure des flux de N₂O. Cette tâche inclut l'optimisation métrologique des émissions directes de N₂O, notamment au niveau de la conception et de l'utilisation de la chambre flottante en système d'écoulement. Le tableau 2 suivant résume le travail réalisé à ce jour.

Tableau 2 : Actions réalisées ou à venir dans ce volet (V1 _ tâche 2)

| Protocoles | Milieux | Actions réalisées |
|--|---------|--|
| Analyses des différentes formes de l'azote (NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , N ₂ O) | Eaux | Inter-comparaisons sur 42 points de mesures |
| | Air | A venir pour N ₂ O |
| | Sols | Non prévu |
| Suivi des conditions de milieu | Sols | A venir |
| Mesure des flux de N ₂ O direct | Sols | Non prévu |
| Mesure des flux de N ₂ O indirect | Eaux | Comparaison des émissions indirectes de N ₂ O par mesures directes (chambres flottantes) et indirectes (N ₂ O dissous), en cours |

(i) Les aspects méthodologiques

- Analyses des différentes formes de l'azote (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, N₂O) dans les eaux de surface : Inter-comparaisons sur 42 points de mesures.

L'ensemble des protocoles expérimentaux (e.g. échantillonnage) et d'analyses des différentes formes d'azote dissous dans les eaux, utilisés par l'UR Sols et par l'UMR METIS ont été partagés (voir Annexe 1). Des inter-comparaisons ont été organisées entre ces deux laboratoires dans le cadre de plusieurs campagnes de prélèvements d'eaux du Loir et de ses affluents. Entre Février et Novembre 2017, 4 campagnes de 5 points de prélèvement et 1 campagne de 22 points de prélèvement ont fait l'objet d'un double échantillonnage. Les prélèvements ont été effectués par l'équipe technique de l'UR Sols, selon ses protocoles d'une part et selon les protocoles de l'UMR METIS d'autre part (en utilisant les flacons et matériels fournis par leurs soins). Les analyses de NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻ et N₂O dissous ont été réalisées par chacun des laboratoires selon leurs propres

méthodes et les résultats ont été compilés. Au total, la comparaison inter-laboratoire a porté, jusqu'à présent, sur plus de 40 points de mesure (avec 3 répétitions par point pour chacun des paramètres).

➤ Optimisation métrologique des mesures des émissions indirectes de N₂O.

Des mesures d'émissions indirectes de N₂O ont été conduites d'une part avec une chambre flottante couplée au spectromètre QCL SPIRIT (mesures directes) et d'autre part à partir de mesures du N₂O dissous dans l'eau (mesures indirectes). Quatre campagnes de mesures comparatives ont été conduites, chacune sur 4 sites (sites 2, 3, 4 et 5 – figure 8) à raison de 4 mesures/site. En complément de la mesure avec la chambre couplée au spirit, la vitesse d'écoulement a été mesurée avec un vélocimètre. La profondeur du cours d'eau aux points de mesure a aussi été mesurée. A partir du N₂O dissous mesuré par l'UR SOLS, un modèle de diffusion précédemment utilisé sur le bassin de la Seine (Garnier *et al.*, 2009) a été appliqué pour calculer le flux de N₂O (encadré 1). On pourrait essayer d'autres équations pour calculer le K, mais il était pratique à ce stade d'utiliser la même que Garnier *et al.* (2009) pour comparaison des premiers résultats. Les conditions d'application de ce modèle concernent l'effet du courant qui doit être très supérieur à celui du vent.

| <p>The N₂O flux of N₂O across the water-atmosphere interface (<i>F</i>) can be calculated for each stream order river of the Seine drainage network according to the relation:</p> $F = K_{N_2O}([N_2O] - [N_2O]_{eq})$ <p>where <i>F</i> (μg N m⁻² h⁻¹) is the flux of N₂O from the water column to the atmosphere; [N₂O] (μg N l⁻¹) is the mean N₂O concentration in river water; [N₂O]_{eq} (μg N l⁻¹) is the concentration at saturation for the atmospheric N₂O concentration; <i>K</i>_{N₂O} (m h⁻¹) is the gas transfer velocity.</p> <p>The saturation concentrations of N₂O in water at present ambient atmospheric concentration (310 ppb) was determined using temperature dependent values of N₂O solubility in water</p> | <p>following polynomial relationship:</p> $[N_2O]_{eq} (\mu g N l^{-1}) = 0.0002T^2 - 0.0167T + 0.5038$ <p>where <i>T</i> is the temperature in °C.</p> <p>According to the work by Wanninkhof (1992) and Borges <i>et al.</i> (2004), the gas transfer velocity <i>K</i>_{N₂O} (m h⁻¹) in rivers, under conditions where the wind speed can be neglected, can be expressed as:</p> $K_{N_2O} = 1719 \left[\frac{600 \nu}{Sc_{N_2O} d} \right]^{0.5}$ <p>where <i>ν</i> (m s⁻¹) is the water flow rate; <i>d</i> (m) is the depth of the water column; <i>Sc</i>_{N₂O} is the Schmidt number, defined as the ratio between kinematic viscosity and mass diffusivity. It expresses the</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|----------------|------------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|---------------|--------|-----------------|------------------------------|------------------------------|----------------|------------|-------------|-------------|-------------------------|---------------|------------|-------------|
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 20%;"></th> <th style="width: 20%;">Site</th> <th style="width: 20%;">Vitesse</th> <th style="width: 20%;">Profondeur</th> <th style="width: 20%;">K_{N₂O}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Borges <i>et al.</i>, 2004</td> <td>Estuaire de l'Escaut</td> <td>0.5 à 0.7 m/s</td> <td>> 10 m</td> <td>0.1 à 0.3 m / h</td> </tr> <tr> <td>Garnier <i>et al.</i>, 2009</td> <td>BV de la Seine (ordre 1 à 8)</td> <td>0.2 à 0.84 m/s</td> <td>4 cm à 5 m</td> <td>0.04 à 0.37</td> </tr> <tr> <td>Cette étude</td> <td>BV du Loir, ordre 0 à 3</td> <td>0 à 0.7 m / s</td> <td>8 cm à 1 m</td> <td>0.04 à 0.41</td> </tr> </tbody> </table> | | | Site | Vitesse | Profondeur | K _{N₂O} | Borges <i>et al.</i> , 2004 | Estuaire de l'Escaut | 0.5 à 0.7 m/s | > 10 m | 0.1 à 0.3 m / h | Garnier <i>et al.</i> , 2009 | BV de la Seine (ordre 1 à 8) | 0.2 à 0.84 m/s | 4 cm à 5 m | 0.04 à 0.37 | Cette étude | BV du Loir, ordre 0 à 3 | 0 à 0.7 m / s | 8 cm à 1 m | 0.04 à 0.41 |
| | Site | Vitesse | Profondeur | K _{N₂O} | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Borges <i>et al.</i> , 2004 | Estuaire de l'Escaut | 0.5 à 0.7 m/s | > 10 m | 0.1 à 0.3 m / h | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Garnier <i>et al.</i> , 2009 | BV de la Seine (ordre 1 à 8) | 0.2 à 0.84 m/s | 4 cm à 5 m | 0.04 à 0.37 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cette étude | BV du Loir, ordre 0 à 3 | 0 à 0.7 m / s | 8 cm à 1 m | 0.04 à 0.41 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Encadré 1 : Modèle de diffusion utilisé pour calculer le flux de N₂O à la surface d'une colonne d'eau (Garnier <i>et al.</i>, 2009, extrait) ; Tableau récapitulatif des conditions dans lesquelles le modèle a précédemment été utilisés</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(ii) Les premiers résultats

➤ Analyses des différentes formes de l'azote (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, N₂O) dans les eaux de surface : Inter-comparaisons sur 42 points de mesures.

Les premiers résultats obtenus (figure 1) montrent que pour le NO₃⁻, les résultats obtenus par les 2 laboratoires sont très proches. Pour le NH₄⁺ et NO₂⁻, il est difficile de tirer des conclusions sur l'inter-comparaison, dans la mesure où les concentrations mesurées sont très faibles et donc très proches des limites de quantification des méthodes. Pour le N₂O dissous (préservé avec du HgCl₂ pendant le transport), les résultats sont globalement en cohérence. Il semble néanmoins y avoir un biais sur les concentrations les plus élevées, soit une surestimation par l'UR Sols ou une sous-estimation par l'UMR METIS.

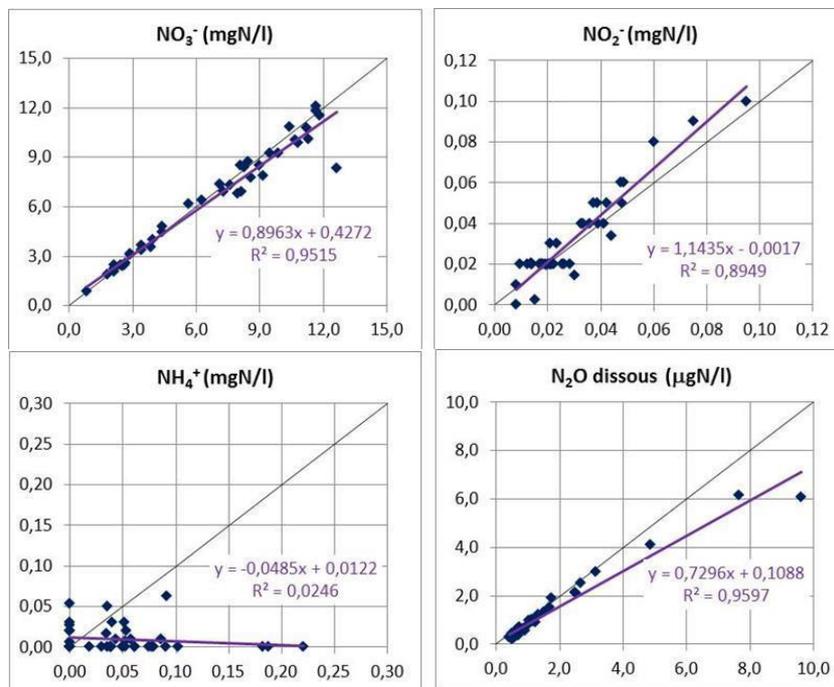


Figure 1 : Résultats de l'inter-comparaison entre les laboratoires de l'UR Sols (axes des abscisses) et de l'UMR METIS (axes des ordonnées), pour les analyses des différentes formes de l'azote dissous.

➤ Optimisation métrologique des mesures des émissions indirectes de N_2O .

Les vitesses d'écoulement allaient de 0 à 0,7 m/s sur des profondeurs de cours d'eau de 7 à 95 cm. Les résultats des mesures de flux, calculées à partir des valeurs de N_2O dissous et celles obtenues par chambre flottante sont corrélées (R^2 de 0.81 et 0.92). La mesure par chambre flottante ne semble pas donner une estimation systématiquement supérieure au modèle, lui-même calé avec des mesures par chambre flottante dérivante sur la surface de l'eau, même à des vitesses de 0.7 m/s. Les deux types de mesures semblent donc comparables (figure 2).

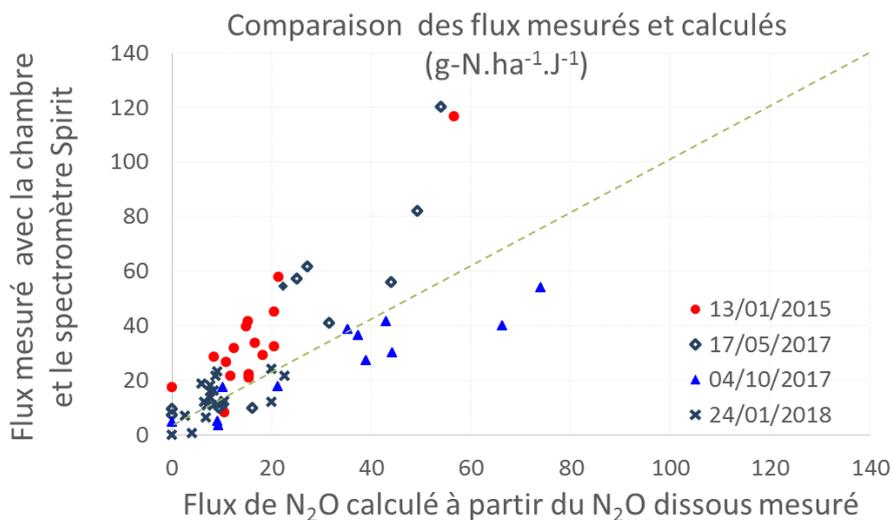


Figure 2 : Comparaison des flux de N₂O indirects obtenus par chambre flottante et par simulation à partir des mesures de N₂O dissous, sur 4 campagnes de mesure, chacune incluant des mesures sur les sites 2, 3, 4 et 5 du Haut Loir

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Nous allons poursuivre les essais inter-laboratoires sur d'autres campagnes de mesures, afin d'avoir un jeu de données conséquent, et effectuer une analyse plus poussée des premiers résultats d'inter-comparaison : étude des biais (systématiques, aléatoires, facteurs, interférences), calculs d'écart-types et d'écart normalisés, pour valorisation dans une communication méthodologique ou technique (article, poster ou présentation). Nous allons aussi travailler sur les étalonnages des appareils et les étalons que nous utilisons. En particulier, nous allons mettre en cohérence nos résultats d'analyse de N₂O dissous (teneurs les plus élevées). Il s'agira d'abord de vérifier nos étalonnages respectifs des CPG puis si nécessaire d'approfondir les résultats que nous obtenons sur chacune des étapes de réalisation de cette mesure. Nous allons aussi analyser nos résultats par rapport à la littérature pour mettre leur qualité en perspective.

V2 : Instrumentation des sites

Animation : Cédric Chaumont, Guillaume Giot

Liste des participants : UR Sols INRA Orléans + UMR METIS + UR HBAN

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

Si le projet Hydroges bénéficie de sites instrumentés, avec un suivi hydro-chimique déjà opérationnel, une instrumentation spécifique à la mesure des émissions de N₂O directes et indirectes a été mise en place. Le tableau suivant récapitule l'instrumentation propre au projet, sur les sites de l'observatoire ORACLE/BVRE Orgeval et OS² (tableau 3 et annexe 1).

Tableau 3 : Instrumentation mise en place sur les deux sites du projet Hydroges

| Sites d'étude | Instrumentation | | Jeux de données correspondant | Période de mesure | Fréquence |
|---|--|--|--|---|---------------------|
| | Mesures directes | Mesures indirectes | | | |
| Obs. ORACLE/ BVRE Orgeval Pente du ru des Avenelles | un site de plateau en agriculture conventionnelle mais sans labour (PAV-LD-H) et une bande enherbée en bas de pente (PAV-LD-BE), soit 2 jeux de 5 chambres manuelles | | 2 chroniques d'émissions de N ₂ O gazeux provenant de sols agricoles, en AC | 01-2016 – en cours 01-2016 – en cours | Mensuelle |
| | Sol : Mesure des gaz du sol à 3 horizons | | 2 chroniques de gaz du sol | | 2 mois |
| PAV, 1 parcelle La Derrier (LD) | | 3 piézomètres (PZ) + 1 site rivière adjacente | 3 chroniques de mesures de N ₂ O dissous dans les 3 piézomètres (aquifère sous plateau H, milieu de pente M, bas de pente – bande enherbée B) | 01-2016 – en cours | Mensuelle |
| Obs. ORACLE/ BVRE Orgeval Pente du | 2 sites de plateau en agriculture biologique depuis 10 ans (PBO- CH-H-) ou depuis 1 an (PCH-BR-H) soit 2 jeux de 5 chambres manuelles. 2 sites à mi-pente en | Prélèvements d'eau dans le bassin de drainage en bas de CH | 5 chroniques d'émissions de N ₂ O gazeux provenant de sols agricoles, en AC et en AB (agriculture biologique) | 01-2016 – en cours pour les chambres automatiques | Bimensuel à mensuel |

| | | | | | |
|--|--|---|--|--|------------------|
| ru de Bourgogne PBO, 2 parcelles, Chantemerle (CH) et Barrière (BR) | agriculture biologique depuis 15 ans (PBO- CH-M) ou depuis 1 an (PBO- BR-M) équipés chacun d'un jeu de 3 chambres automatiques). 1 bande enherbée en bas de pente (PBO- BR- BE) soit un jeu de 5 chambres manuelles. | | | 08-2016 – en cours pour les chambres manuelles | |
| | Mesures des gaz du sol à 3 horizons aux niveaux des 5 sites de chambres | | 2 chroniques de gaz du sol à 5 sites | | 2 mois |
| | | 3 piézomètres (PZ) + 1 site rivière adjacente | 3 chroniques de mesures de N ₂ O dissous dans les 3 piézomètres (aquifère sous plateau H, milieu de pente M, bas de pente – bande enherbée B) | 01-2016 – en cours | Mensuelle |
| Obs. OS² | 2 sites (un drainé et un non drainé) équipés de 5 chambres statiques, le couple de site étant différent en 2016-2017 de celui en 2017-2018. | | 2 chroniques d'émissions de N ₂ O par les sols (1 drainée et 1 non drainée) | 11/2016 à 06/2017 | Bimensuelle |
| | | 2 sites équipés de 3 bougies poreuses et 1 piézomètre | 9 mesures ponctuelles | 11/2016 à 06/2017 | Bimensuelle |
| | 2 stations d'acquisition pour caractérisation thermo-hydrique (1 par site du couple drainé, non drainé) | | 2 chroniques de suivi de la teneur en eau du sol et 2 chroniques de suivi de la température du sol | | Continue horaire |
| | 1 station météorologique installée sur le site de l'observatoire | | Chronique des paramètres météorologiques | | Continue horaire |

Sur le site OS² et dans le cadre du projet Hydroges, des réflectomètres de teneur en eau CS616 ont également été installés à 3 profondeurs : 10 cm, 20 cm et 40 cm. Des thermistances (107T) installées aux mêmes profondeurs ont également permis d'assurer un suivi de la température du sol. L'ensemble de ces sondes connectées à des centrales d'acquisition CR1000 Campbell Scientific ont permis un suivi continu des paramètres thermo-hydriques. Des piézomètres ont été installés sur les 2 parcelles du site OS². 3 bougies poreuses ont été installées sur chaque parcelle du site OS² à 80 cm de profondeur pour prélèvement de la solution du sol en vue des analyses nitrate – ammonium

Sur l'observatoire ORACLE/BVRE Orgeval et en particulier sur le site de Chantemerle (Illustration 3), des dispositifs de mesures sont installés pour le suivi hydrologique (débit chaque 30 minutes) et de qualité d'eau à l'exutoire du BV drainé. Le dispositif est composé d'un abri qui contient la station de mesure associée à un seuil déversoir en « V » positionné à l'arrivée du collecteur (diamètre 500 mm). Un suivi haute fréquence des nitrates est assuré par un spectrophotomètre UV visible installé depuis le 15/12/2016 à une fréquence variant de 30 à 60 minutes.



Illustration 3 : Instrumentation du site de Chantemerle, seuil déversoir à la sortie du collecteur de drain et abri avec l'interface.

(ii) Les premiers résultats

➤ Site OS².

Les premiers résultats montrent les variations fortes d'humidité et de températures du sol, ainsi que des différences d'émissions directes de N₂O sur parcelle drainée ou non et confirment l'intérêt de cette étude (Figure 3). Les piézomètres ont permis de mettre en évidence une remontée de nappe superficielle du 4 mars 2017 au 14 mars 2017 sur la modalité drainée et du 5 mars au 30 mars 2017 sur la modalité non-drainée. Ce fonctionnement sera mis en perspective par une analyse pluri-annuelle.

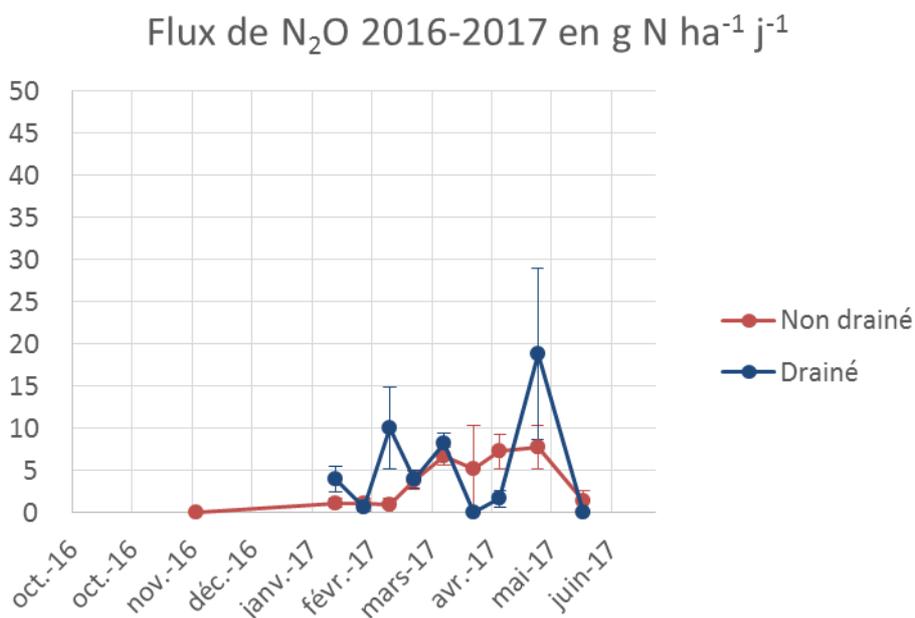


Figure 3 : Premiers résultats des suivis d'émissions directes de N₂O en parcelle de blé drainée et non drainée sur le site OS² (moyennes et écart-types pour les 2 traitements)

➤ Site de l'Orgeval :

Hydrologie de surface à Chantemerle. L'année hydrologique du 1/9/2016 au 31/08/17 présente une lame d'eau écoulee assez faible puisqu'elle ne représente que 41,6 mm de drainage contre 120 mm en moyenne sur les 10 dernières années (écartype de 67,2 mm). La pluviométrie est quant à elle plus proche de la

moyenne avec 634 mm mesurés à Boissy sur l'observatoire ORACLE / BVRE Orgeval (moyenne des 10 ans passés = 665,6 mm). Il y a donc peu d'évènements de crues (figure 4). La concentration maximale observée de nitrate atteint néanmoins 125 mg/L pendant la crue de début Mars (figure 4). La masse de nitrate exportée à l'échelle de la saison et du bassin versant vaut 1072 kg avec une concentration de flux de 76,1 mg/L de NO₃, soit 6,65 unités d'azote par hectare. Cette valeur de lixiviation peut sembler importante, mais elle est cependant faible en comparaison de nos observations passées sur ce bassin versant. En effet, les concentrations moyennes pondérées de nitrate, déjà observées sur ce site sont assez proches pour les années antérieures, et ce, même pour des lames d'eau drainées supérieures. Ces 6,65 unités d'azote lessivées sont donc proportionnelles aux 41.6 mm de lame d'eau drainée (soit 1.6 unité/10 mm de drainage). A titre comparatif, l'année 2009-2010 avait exporté 15,68 unités d'azote / ha soit 1,75 unité/10 mm de drainage.

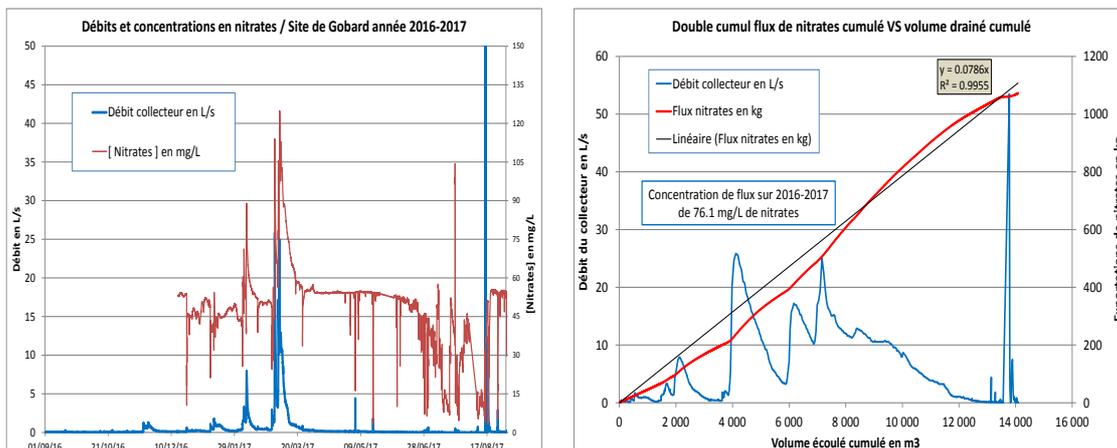


Figure 4 : Chroniques de débit, volumes, concentrations et flux de nitrate sur le site de Chantemerle

Concentrations en N₂O dans l'aquifère.

Les concentrations dans les rus sont de l'ordre de 0,4 µgN/L et varient assez peu au cours du temps (Figure 5). Les concentrations des eaux des aquifères en haut de pente sont de l'ordre de 4 µgN/L (PZH), tant dans la pente PAV que PBO, soient 10 fois plus concentrées que celles des eaux de surface. Les concentrations dans les piézomètres à en mi-pente (PZM) et en bas de pente (PZB) se situent en général dans cet intervalle de 0.4 à 4 µgN/L, avec parfois des variations importantes, par exemple en bas de pente PCH (PZB), où l'on trouve des concentrations élevées pendant tout le printemps 2017.

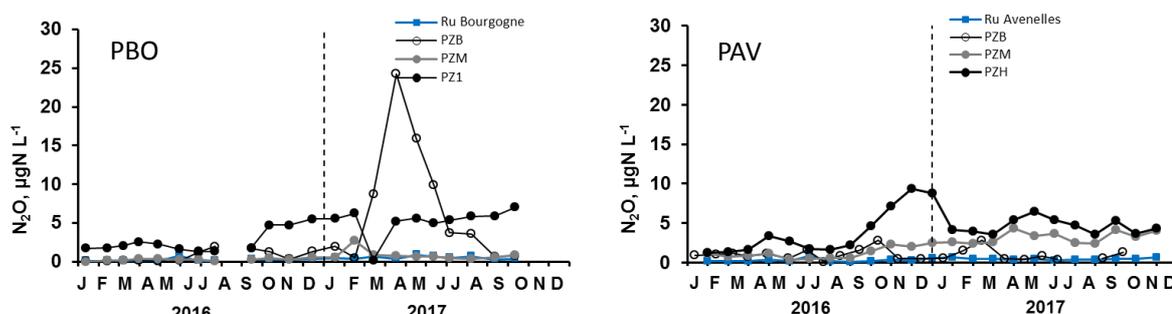


Figure 5 : Variations des concentrations en N₂O dans les eaux souterraines de l'aquifère dans les pentes PBO (ru de Bourgogne) et PAV (ru des Avenelles) en 2016 et 2017. PZB, PZM et PZH pour les valeurs dans les piézomètres en haut de pente, à mi pente et en bas de pente respectivement. Les valeurs dans les eaux de surface du ru en bas de pente sont montrées en comparaison.

Emissions directes de N₂O par les sols. Les émissions moyennes sont présentées ici pour les 5 sites équipés en chambres manuelles, les résultats des chambres automatiques n'ayant pas été encore analysés (Figure 6). Les émissions sont relativement plus faibles pour le site du ru des Avenelles (PAV), tant en plateau qu'en zone enherbée, soit 3-4 gN/ha/j ce qui correspond à la moyenne obtenue sur le site OS². Les émissions sont un peu plus élevées (6-7 gN/ha/j) dans la pente du ru de Bourgogne (PBO), quelque soit l'historique du passage en agriculture biologique (Figure 6). Les émissions sont les plus importantes dans la zone enherbée de la pente de la parcelle Chantemerle avec en moyenne (18 gN/ha/j), ce que nous ne savons pas clairement expliquer à ce stade du travail.

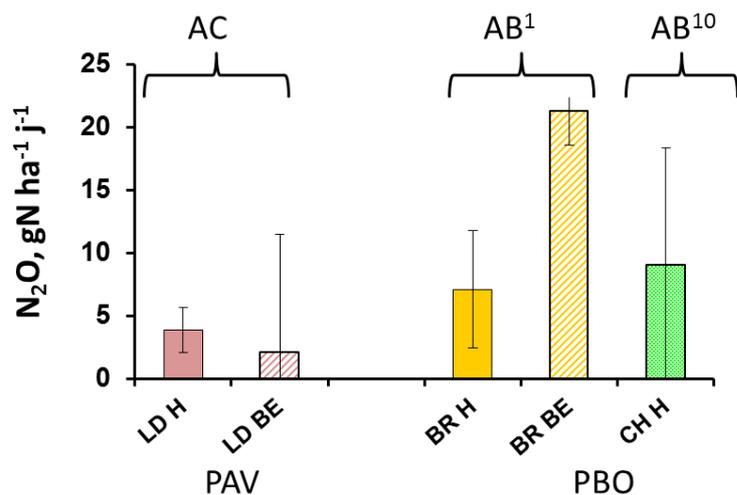


Figure 6 : Moyennes des valeurs ponctuelles des émissions de N₂O en agriculture conventionnelle (AC) dans la pente PAV (en plateau, LD H -25 valeurs- et en zone enherbée LD BE -25 valeurs-) et dans la pente PBO en agriculture biologique (AB)* (en plateau BR H -30 valeurs- et en zone enherbée BR ZE --12 valeurs- et en plateau CH H -30 valeurs-).

* AB¹ agriculture biologique depuis 1 an, AB¹⁰ agriculture biologique depuis 10 ans.

Les teneurs en gaz des sols sont les plus élevées dans la pente PBO pour la parcelle CH en agriculture biologique depuis 10 ans (Figure 7). Ailleurs les teneurs sont dans une gamme de 1,2 à 3 fois celles des teneurs atmosphériques (328 ppb).

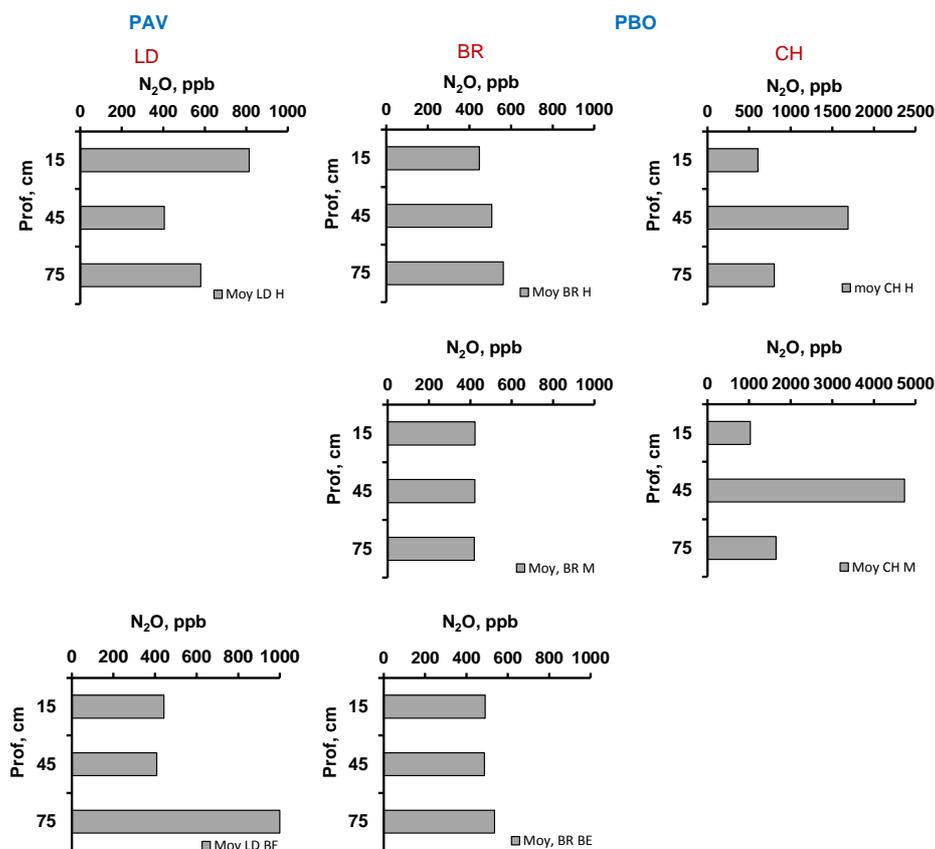


Figure 7 : Moyennes des valeurs ponctuelles des teneurs en N₂O dans les sols correspondant aux 5 jeux de chambres dans les pentes PAV et PBO pour respectivement les parcelles LD (Haut -H- et Bande Enherbée -BE-) et les parcelles BR et CH (Haut -H-, Mi-pente -M- et et Bande Enherbée -BE-).

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées➤ Site OS²

Le dispositif de mesure et de suivi du débit en sortie de drain, associé à un préleveur d'eau automatique, installé en 2013 par l'IRSTEA a été en panne de janvier à mars 2017 puis fin 2017. Les échanges entre l'équipe IRSTEA et l'équipe de l'UR SOLS et les interventions de celle-ci ont permis un redémarrage de celui-ci au cours du 1^{er} semestre 2018 en espérant que tout se passera bien maintenant.

L'abandon de la parcelle non drainée par l'agriculteur a nécessité de retrouver un couple de parcelles drainée/non drainée sur OS². Nous n'avons donc pas de suivi annuel. Toutefois, le suivi sur les 2 nouveaux sites a débuté en décembre 2017.

➤ Site de Chantemerle

L'instrumentation (suivis hydrologique et de la qualité de l'eau, chambres automatiques des gaz) a plutôt correctement fonctionné, excepté 2 pannes de courant (31/07 au 08/08/17 puis du 1/09 au 15/09/17) liées à des manipulations inopportunes sur le chargeur de la chambre d'irrigation qui alimente notre système.

V3 : Campagnes de mesures

Animation : Julien Tournebize, Christian Le Lay

Liste des participants actuels : UR Sols INRA Orléans + UMR METIS + UR HBAN

Aux mesures réalisées en continue sur les sites s'ajoutent des campagnes de mesures des émissions indirectes de N₂O sur les cours d'eau (Figure 8) :

- a) du site du Haut Loir (sur d'autres sites qu'OS², répartis sur le Loir et ses affluents), en période de hautes eaux et d'étiage :
 - 4 points de mesures + 2 rus (sept 2016, basses eaux, mars 2017, hautes eaux)
 - Deux ou trois autre temps à prévoir (avec Picaro) :
 - Période dégel (début Février)
 - Période épandage (Avril)
 - Période étiage septembre-octobre (éventuellement)
- b) du site du BVRE Orgeval (Figure 9)
 - 2 points de mesures dans les rus des pentes des Avenelles et de Bourgogne, à une fréquence mensuelle, incluant les basses eaux et hautes eaux, ainsi que les périodes de gel/dégel ou de canicule ;
 - 4 campagnes incluant des prélèvements d'eau de surface supplémentaires en amont (Mélarchez) et en aval (le Teil) des sites instrumentés dans les deux pentes.

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

➤ Site du Haut Loir.

Sur le bassin du Haut-Loir, des campagnes pour mesurer les émissions indirectes de N₂O (N₂O dissous) ainsi que des variables explicatives ont été conduites :

- Une fois par mois depuis février 2017 sur 6 points (dont 1 avec écoulement temporaire)
- A la fin des fertilisations de printemps (mai) et en fin d'étiage (octobre) sur 22 points.

Les mesures ont été réparties sur le Loir et ses différents affluents (figure 8). La localisation des prélèvements a été choisie en partie en fonction de la location des mesures réalisées par l'agence de l'eau (OSUR Web) sur ce territoire, leurs mesures permettront ainsi de compléter nos bases de données. Les mesures effectuées sont les différentes formes d'azote dissous dans l'eau : N₂O, NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻ le pH, la température de l'eau, le potentiel d'oxydo-réduction, Eh, et à certaines dates le carbone organique et l'azote total.

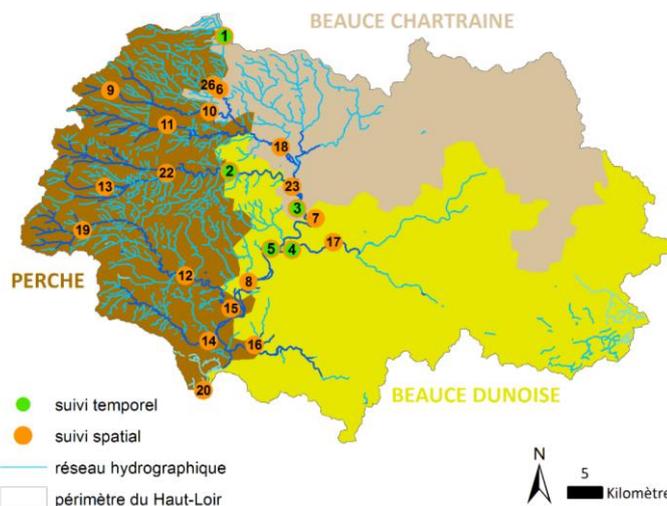


Figure 8 : Répartition des points de mesure sur le bassin du Haut-Loir. Les points 1, 2, 3, 4, 5 et 26 sont suivis mensuellement.

➤ Site Orgeval :

Les 4 points (indiqués par la flèche rose) sont suivis mensuellement pour les éléments nutritifs (annexe 3) et le carbone organique dissous. Si des prélèvements pour l'analyse du N₂O dissous sont effectués mensuellement aux 2 sites équipés, ainsi qu'à l'exutoire du bassin de la Marne, les deux autres sites (Mélarchez et Le Theil) ne font l'objet de prélèvements qu'à des périodes contrastées (hiver, été).

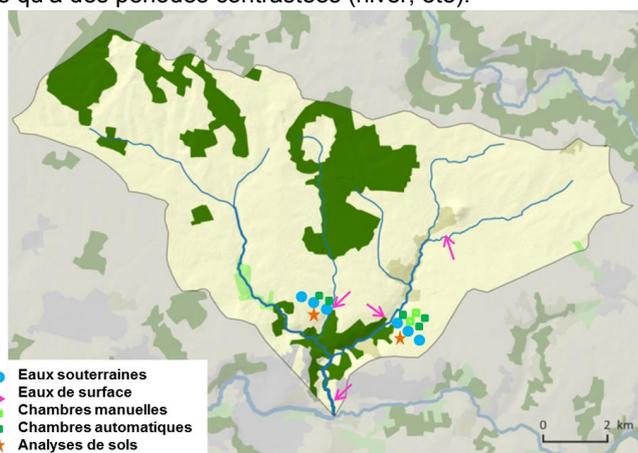


Figure 9 : Répartition des points de mesure sur le bassin de l'Orgeval. Des informations complémentaires sont fournies dans l'annexe 1.

(ii) *Les premiers résultats*

➤ Site du Haut Loir

Les teneurs en nitrate et N₂O sont plus fortes sur l'affluent de Beauce (Conie et Marboué) que sur le Loir (Vouvray) et l'affluent côté Faux-Perche (Dangeau) ; la source du Loir présente une très forte concentration en N₂O dissous (Figure 10).

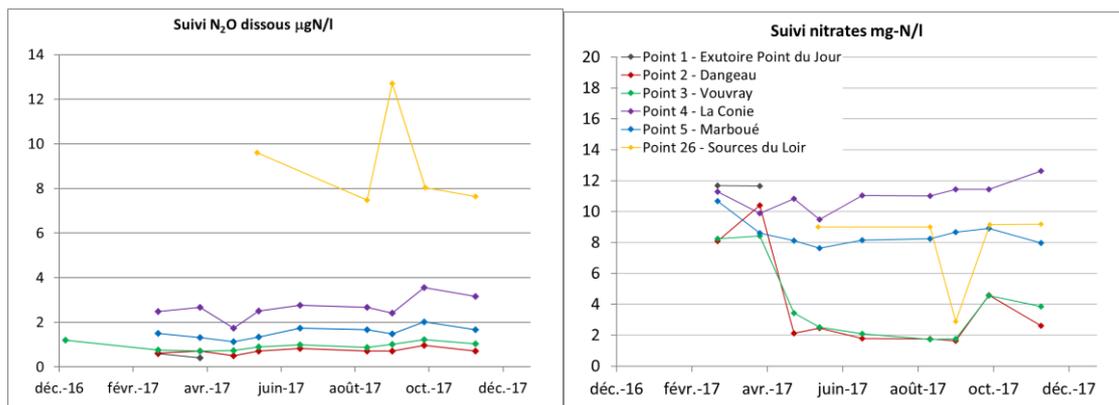


Figure 10 : Chroniques de nitrate et de N₂O dissous pour le suivi mensuel sur le site du Haut Loir.

➤ Sur le site de l'Orgeval

Les teneurs en nitrate sont plus élevées pour le ru des Avenelles (11,9 mgN-NO₃/l) que pour le ru de Bourgogne (8,5 mgN-NO₃/l), (Figure 11). Ces différences peuvent s'interpréter en termes d'apports azotés moindre pour la pente PBO que PAV, car ces parcelles sont cultivées en AB, mais aussi en termes d'activité de la bande enherbée, (Cf. Figure 6). Ces concentrations en nitrate sont caractéristiques des bassins agricoles.

Les concentrations en N₂O sont faibles dans ces petits rus (environ 0,5 µgN-N₂O/l) mais sont légèrement plus élevées en 2017, plus sèche qu'en 2016 (Figure 11).

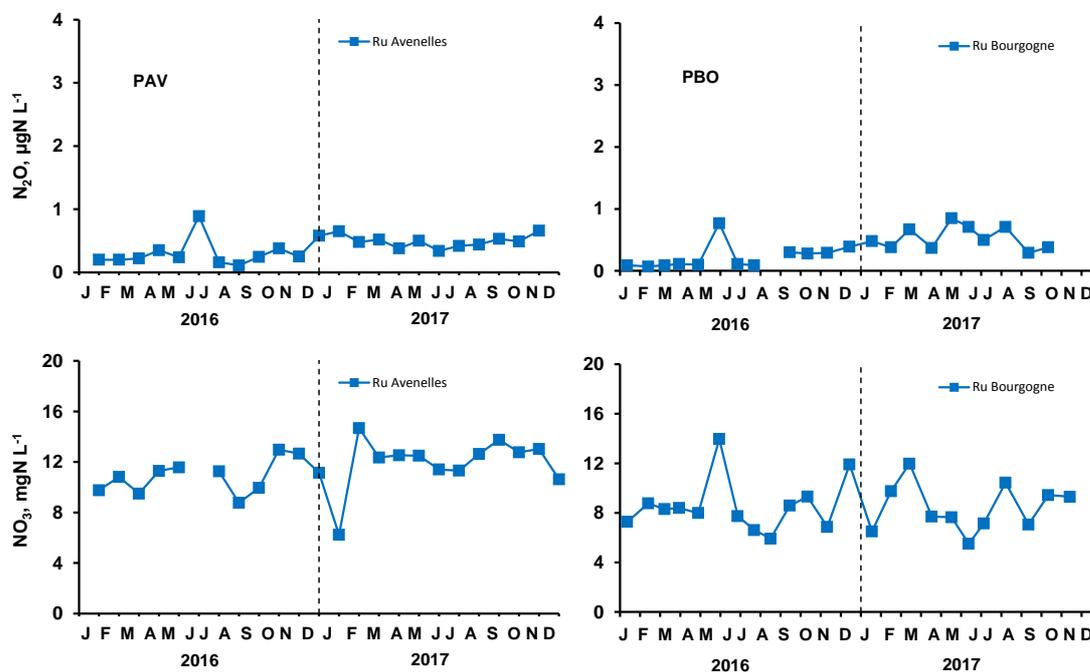


Figure 11 : Chroniques de N₂O dissous et nitrate pour le suivi mensuel des deux rus de l'Orgeval

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Sur le site OS², 3 campagnes multi-ponctuelles de mesure/an étaient prévues ; seules 2 ont été réalisées. 4 devront donc être faites en 2018, en commençant dès janvier (soit hiver ; fertilisation de printemps ; étiage, automne-hiver à la reprise des pluies). Par ailleurs, une réflexion est engagée pour évaluer dans quelle mesure une campagne de mesure directe des émissions de N₂O par le réseau hydrique du bassin de l'Orgeval, impliquant un déplacement de l'équipe technique de l'UR SOLS sur le site de l'Orgeval, aurait un intérêt ou non pour la généralité des résultats du projet.

V4 : Gestion des données

Animation : Marie Silvestre, Catherine Pasquier

Liste des participants : UR Sols INRA Orléans + UMR METIS + UR HBAN.

La gestion des données est un point essentiel du projet Hydroges. Il est prévu de collecter et de centraliser l'ensemble des données du projet, dans une base de données disponible dans un premier temps en interne (durée du projet + 1 an), puis ouverte à l'extérieur.

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

Ce projet fonctionne avec plusieurs bases de données :

- La base de données ESCAPADE, au format Excel. Elle est composée des onglets suivants : « Métadonnées du site », « Lieux de mesure », « Méthodologie », « Données sol » (analyse chimique et granulométrie), « Mesures chambres » (Flux de N₂O), « Chimie du sol » (teneur en N), « Cours d'eau – discontinu » (Nitrate, ammonium Ntotal et CO dissous), « Cours d'eau – Continu » (débit en m³/s), « Données Nappe » (hauteur et conc en N), « Données écosystèmes » (biomasse), « Données météo », « Dépôt humide ». A cette base ont été ajoutés deux onglets pour le projet : « Mesures pédoclimatiques » (température et humidité du sol) et « Eau du sol » (bougies poreuses).
- La base de données APOCA (INRA Mirecourt) au format Access qui recueille les ITK des agriculteurs du site ORACLE/BVRE Orgeval. Les ITK du site OS² ont été collectés par voie d'enquêtes chez les agriculteurs, l'historique des pratiques remonte jusqu'à 2008.
- Des bases de données internes sous format Excel (e.g. base de données des mesures sur les eaux prélevées lors des campagnes de suivi de la qualité des eaux du Haut-Loir et de l'Orgeval).
- Des bases de données SIG qui réunissent les formats ESRI raster ou shapefile. Pour exemple, sur le site OS² un travail de collecte des données géographiques existantes sur le Haut-Loir a été mené (BD Carthage, BD Topo, BD Alti ...© IGN, RPG, SAFRAN, AGRESTE 2010...). De nouvelles données ont été calculées par croisement sous SIG des différentes couches ainsi collectées (surface de ripisylve, pression azotée ...). Ces mêmes bases de données sont également rassemblées pour le bassin de l'Orgeval.
- La base de données internet BDOH, qui recueille toutes les données pérennes des observatoires d'Irstea en libre accès (<https://bdoh.irstea.fr/ORACLE/>)

(ii) Les premiers résultats

Les premiers résultats ont permis de lister l'ensemble des données et leur archivage sur les trois sites d'étude (Tableau 4),

Un travail spécifique a été réalisé sur les données SIG du Haut-Loir qui a permis de caractériser 16 sous-bassins versants, par des variables paysagères ou climatiques. Une base de données de plus de 100 variables a ainsi été constituée et mise au regard des mesures de NO₃ mesurées par l'agence de l'eau (OSUR Web), sur ces mêmes bassins versants (Pasquier et al., 2017).

Tableau 4 : Bilan sur les différents archivages des données utilisées et produites pour le projet

| Données | | Forme archivage actuel | | | BD prévue |
|--|-------------------------------|------------------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| | | Obs. OS ² | ORACLE | Orgeval | |
| Caractéristiques des obs. | hydro-météo, chimie, hydrogéo | Escapade | BDOH Escapade | Excel Interne | BD Hydroges (Format Escapade) |
| | ITK | Excel Interne | Apoca | Excel Interne | |
| | SIG | Interne | Interne | Interne | |
| Mesures directes du N ₂ O | | Escapade | Escapade | Escapade | |
| Conditions du milieu | | Escapade | Escapade | Escapade | |
| Mesures indirectes du N ₂ O | | Excel Interne | Excel Interne | Excel Interne | |

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Ce travail suit son cours.

3.3. Etudes des mécanismes impliquant les phases eau et sol, à l'origine des émissions de N₂O et de leur contrôle

Coordination : Isabelle Cousin, Julien Tournebize

Les objectifs de cette tâche sont de comprendre les mécanismes à l'origine des émissions de N₂O, en s'appuyant sur des expérimentations en conditions contrôlées et sur des mesures réalisées *in situ*. On met ici en particulier l'accent sur l'analyse du fractionnement isotopique du N₂O qui donnerait des indications sur les sources d'émissions. On propose également une expérimentation en conditions contrôlées sur une maquette de paysage. Cette tâche est organisée en 2 volets :

- V1 : Echelle de la maquette
- V2 : Echelle du paysage

V1 : Echelle de la maquette

Animation : Isabelle Cousin, Lionel Cottenot

Liste des participants actuels : UR SOLS

L'objectif de ce volet est de proposer une interprétation spatiale des émissions de N₂O à partir d'une expérimentation en conditions contrôlées, sur une maquette de paysage intégrant des éléments fonctionnels majeurs du fonctionnement hydrique du sol, considéré comme étant un déterminant essentiel des émissions de N₂O. La maquette de sol est ainsi un objet de 10 m² x 0.2 m d'épaisseur présentant une pente, à l'origine de l'expression de transferts hydriques latéraux. Des variations de masse volumique, et des zones en sol nu non fertilisé ou en sol cultivé fertilisé figurent des espaces différenciés, modèles de pratiques agricoles variables. Cette maquette est soumise à des pluies contrôlées intercalées d'épisodes non pluvieux permettant l'évaporation et la transpiration. Un suivi des émissions de N₂O dans les différentes zones de la surface de la maquette, ainsi qu'une quantification de la spéciation des espèces azotées dans les eaux drainées à la base de la maquette et ruisselées en aval de la maquette, et une mesure de la concentration en azote dans le sol permettent une quantification complète de l'azote dans le système.

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

Les activités de cette tâche sont découpées en trois actions.

- La première action a consisté à **déterminer la structure de la maquette de paysage** (pente, variations de masse volumique, zones en sol nu et en sol cultivé) et les conditions de son utilisation.
- La seconde action associée à cette tâche est la **construction de la maquette de paysage**.
- La troisième action est la **réalisation d'expérimentations de simulations de pluie** sur les 3 phases de la maquette. Les expérimentations sur la première phase ont été réalisées durant la première partie du projet

(ii) Les premiers résultats

Action 1 - Le design de la maquette, réalisé dans le cadre de la thèse de F. Poinçot est désormais terminé. Il conduit à une proposition expérimentale en 3 phases :

Phase 1 : la maquette est un assemblage de zones de sol tassées et non tassées ; le sol est non cultivé ; la pente est nulle. Dans cette phase, les flux hydriques dans la maquette sont essentiellement verticaux et il n'y a pas d'interactions spatiales des flux. On évalue ici la faisabilité de construction de la maquette, et on identifie si des variations de masse volumique en surface conduisent à des variations d'émissions de GES ;

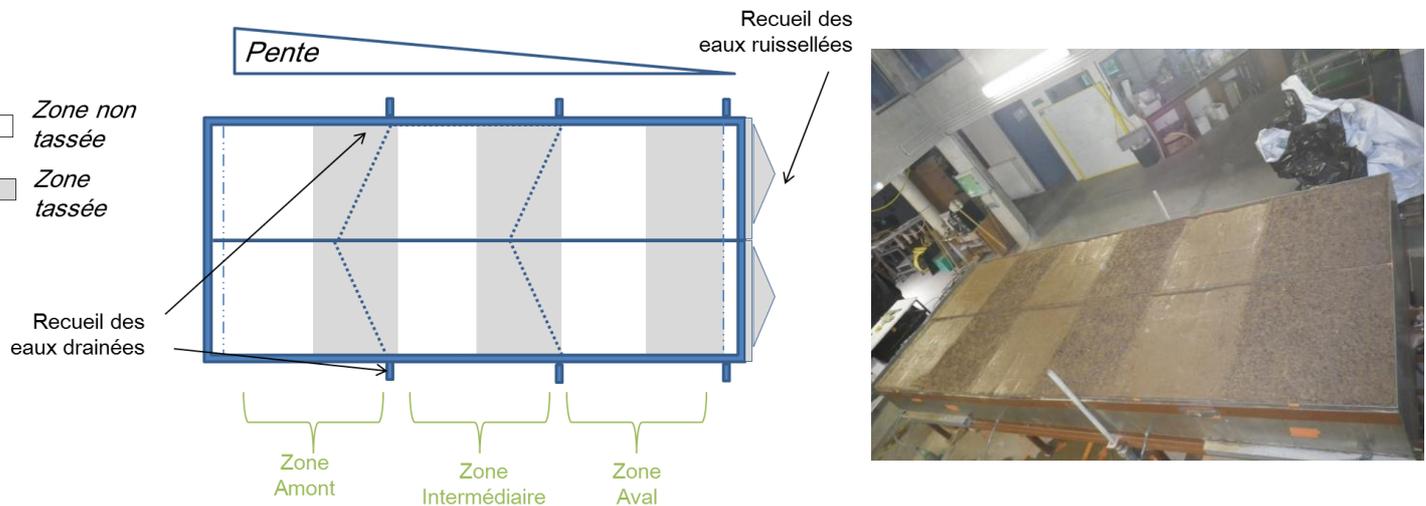
Phase 2 : la maquette de la phase 1 est mise en pente. Dans cette phase, des flux hydriques latéraux sont simulés. On évalue ici l'effet combiné d'interactions spatiales du fonctionnement hydrique et de variations de la masse volumique ;

Phase 3 : la maquette de la phase 2 est partiellement cultivée et fertilisée. Dans cette phase, on simule le fonctionnement d'une parcelle agricole en pente et plus ou moins fertilisée.

Action 2 – Construction et équipement de la maquette. L'UR Sols dispose d'un bac de 500 x 200 cm (séparable en 2 longueurs de 100 cm de large), de 30 cm de profondeur, conçu à l'occasion de la thèse de Sophie Leguëdois (2004). Il est disposé sous le simulateur de pluie de l'UR SOLS, lequel permet de réaliser une pluie

homogène sur le bac, dans un hall fermé donc sans influence de pluies extérieures. Ce bac a été rempli avec du sol provenant de l'horizon de surface de la parcelle du site OS², sur laquelle sont réalisés les suivis du volet 2. Des zones de différentes masses volumiques ont été créées sur ce bac, selon la configuration spatiale de l'illustration 4.

Illustration 4 : Schéma (à gauche) et photo à droite de la maquette de sol reconstitué (sol nu)



Pour anticiper sur la phase 3 des expérimentations, nous avons également conduit des expérimentations de faisabilité dans des petits bacs, dans lesquels nous avons semé du blé (Illustration 5).

Illustration 5 : croissance du blé dans une maquette sol constituée de bandes tassées et non tassées



Action 3 – Premières mesures d'émissions de N₂O sur la maquette de sol.

Les mesures associées à la phase 1 (sol nu, sans pente) ont été réalisées en novembre-décembre 2017. Les résultats sont en cours d'analyse.

Les premiers résultats que nous obtenons sont les suivants : (Figure 12):

- Les émissions augmentent dans les premières 24 heures qui suivent la pluie réalisée sur la maquette ;
- Les émissions ne sont pas significativement différentes en fonction du tassement des zones, ce qui n'est pas en cohérence avec nos hypothèses (Hénault et Germon, 2000).
- Les parties droite et gauche de la maquette présentent des comportements différents, en lien probablement avec un fonctionnement hydrique local différencié lié à des micro-différences de structure du sol (organisation de la porosité) lors de la construction de la maquette.

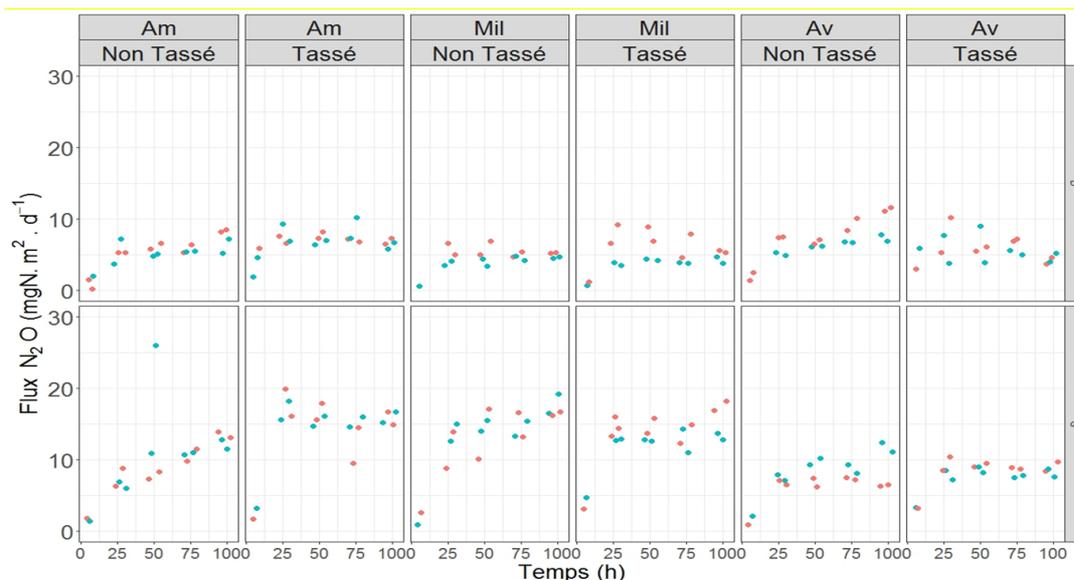


Figure 12 : Flux de N_2O mesurés sur la maquette de sol. Les points rouges et bleus représentent des répétitions de mesure dans chaque zone (Am : Amont ; Mil : Milieu ; Av : Aval)

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Les expérimentations de la phase 1 sont terminées et sont en cours d'analyse, avant que les phases 2 et 3 ne soient mises en œuvre. Cette tâche a pris un peu de retard, mais les expérimentations de phase 2 et 3 seront conduites en 2018.

V2 : Echelle du paysage

Animation : Agnès Grossel, Gilles Billen

Liste des participants actuels : UR SOLS, UMR METIS

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

- Site de l'Orgeval : Effet expérimental d'une pluie sur les émissions directes

Une expérience préliminaire a été menée les 10 et 11 août 2017 sur un jeu de chambres (pente PBO, BR) en simulant une pluie de 20mm sur 4 des 5 chambres (la 5^{ème} étant réservée aux prélèvements de sols). Un jeu de chambres témoin était suivi en parallèle. Afin de suivre l'impact de cette pluie de 20 mm, des prélèvements pour mesurer les émissions directes induites ont été effectués au temps zéro (0h), immédiatement après la pluie, puis à 2h, 4h et 24h après la pluie.

- OS² : Origine des émissions directes et indirectes de N_2O

L'objectif de ce volet est d'utiliser l'analyse de l'abondance isotopique naturelle du N_2O pour comprendre l'origine des émissions directes et indirectes.

L'UR SOLS a acquis récemment un analyseur Picarro G5131-i qui permet la mesure du rapport de mélange isotopique de N_2O , et de la déviation isotopique (δ) de ses 3 principaux isotopomères : les 2 positions du ^{15}N et le ^{18}O . Le constructeur spécifie une valeur de sensibilité sur la mesure du δ de chaque isotopomère, inférieure à 1%. Nous avons expérimentalement évalué la sensibilité sur la mesure du δ de chaque isotopomère en considérant l'écart-type sur des mesures continues après avoir moyenné par fenêtres de 100 s.

Pour prédire le fractionnement isotopique, nous utilisons le modèle de Rayleigh. Ce modèle permet de prédire le fractionnement isotopique lors d'une réaction en milieu fermé, c'est-à-dire que le substrat consommé n'est pas renouvelé. Dans ce cas, l'équation générale de la cinétique pour une espèce isotopique x de la réaction substrat S → produit P est :

$$\delta x_S = \delta x_{sS\text{ ini}} + \varepsilon_{x\text{ réaction}} * \ln \frac{S}{S\text{ ini}}$$

Lors de la production du N₂O par dénitrification, cette équation s'applique au nitrate. Dans ce cas le fractionnement du ¹⁵N est donné par :

$$\delta^{15}N_{NO_3} = \delta^{15}N_{NO_3\text{ ini}} + \varepsilon_{15N\text{-dénit}} * \ln f$$

$$f = \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-]_{\text{ini}}}$$

Et pour le produit (N₂O) qui s'accumule dans une enceinte fermée :

$$\delta^{15}N_{N_2O} = \delta^{15}N_{NO_3\text{ ini}} - \varepsilon_{15N\text{-dénit}} * \frac{f * \ln f}{1 - f}$$

Où $\varepsilon_{15N\text{-dénit}}$ est le facteur d'enrichissement caractéristique de la dénitrification pour le ¹⁵N.

Du fait de pannes successives de l'instrument lors de son installation, seulement quelques mesures de calibration et d'évaluation de l'instrument ont pu être réalisées avant fin 2017. Les campagnes de mesure avec cet instrument ont démarré en 2018 et les premiers résultats obtenus sont en cours de traitement.

Un travail préparatoire a néanmoins été réalisé dans le cadre d'un stage de M1 de chimie (Ayan Mousse-Rayaleh, avril à juillet 2017). L'objectif du stage a été de mettre au point des protocoles d'incubations de sol en laboratoire en situation de nitrification et de dénitrification. Ils devront être appliqués ultérieurement pour caractériser l'évolution des isotopes du N₂O produit par nitrification et produit et réduit par dénitrification. Il s'agissait donc (1) de favoriser le processus d'intérêt expérimentalement et (2) de vérifier à partir des connaissances théoriques actuelles sur le fractionnement isotopique que l'analyseur sera assez sensible pour mesurer la variation de la composition isotopique.

(ii) Les premiers résultats

➤ Site de l'Orgeval : Effet expérimental d'une pluie

Si l'effet sur l'émission de N₂O directe est particulièrement visible immédiatement après la pluie, cet effet diminue très rapidement après 2 heures et n'est quasi plus visible après 4h (Figure 13). Cette expérience n'a pas pu être reproduite en 2017, mais d'autres investigations seront effectuées en 2018, notamment pour explorer la significativité des différences et expliquer la variabilité des mesures d'émission de N₂O.

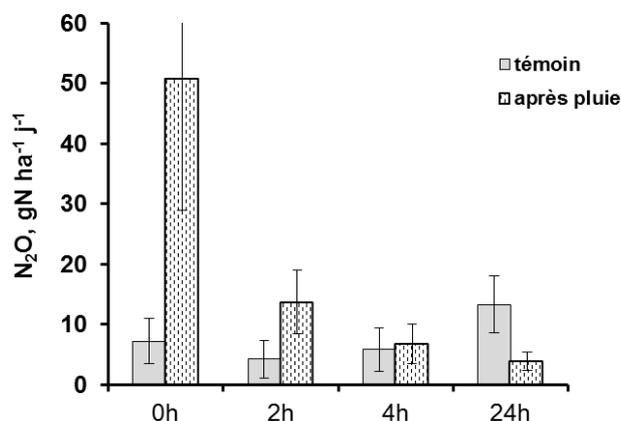


Figure 13. Comparaison des émissions de N₂O dans deux jeux de chambres, l'un dans les conditions du terrain, l'autre après application d'une pluie de 20mm dans chacune des chambres.

Ces expériences au champ devront être construites et interprétées en fonction des travaux de Rabot et al. (2015a, b) mettant en évidence la dynamique des émissions de N_2O , en lien avec la phase hydrique (saturation ou désaturation), le fonctionnement hydrodynamique des sols, le transport gazeux et la configuration spatiale de l'air et de l'eau dans le réseau de pores.

➤ OS² : Origine des émissions directes et indirectes de N_2O

Nous avons développé un protocole permettant de caractériser – à l'aide de l'analyseur Picarro - le fractionnement isotopique créé par les processus de dénitrification (en anoxie) (Figure 14). Nos premiers résultats indiquent qu'un fractionnement de 7‰ est obtenu pour le ^{15}N lors d'incubations sur une semaine, ce qui serait mesurable avec le Picarro.

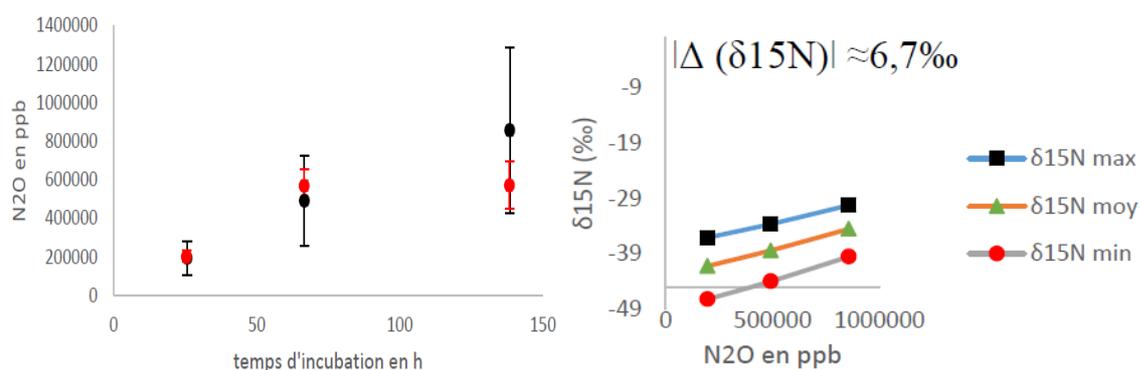


Figure 14 : Concentration de N_2O mesurée pendant une incubation de sol (site OS²) en conditions dénitrifiantes (à gauche) et évolution simulée du $\delta^{15}N$ sur cette incubation, en fonction de la concentration de N_2O (à droite).

Le protocole développé pour la nitrification doit être amélioré. Lors des expérimentations, une augmentation du NH_4^+ et une forte émission de N_2O en présence d'acétylène ont montré que la dénitrification a persisté dans nos essais, alors que l'objectif était de n'avoir que de la nitrification comme source de N_2O .

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

La première campagne de mesure de 2017 n'a pas pu être couplée à des mesures isotopiques. L'objectif reste pour 2018 d'effectuer ces mesures lors des campagnes de prélèvement de N_2O dissous pour les émissions indirectes (Tâche 2) et sur les sites, drainés et non drainés.

3.4. Développement des méthodes de comptabilité des émissions directes et des émissions indirectes de N₂O

Coordination : Gilles Billen/Josette Garnier, Catherine Hénault

Cette tâche est organisée en 2 volets :

- V1 : Méthodologie Tier 1 / Tier 2
- V2 : Modélisation mécaniste

V1 : Méthodologie Tier 1 / Tier 2

Animation : Hocine Bourennane, Marie Silvestre

Liste des participants actuels : METIS

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

Un inventaire bibliographique des émissions directes de N₂O pour les terres agricoles a été établi pour les régions tempérées en fonction de la fertilisation et des précipitations. Une vingtaine d'articles ont été analysés, et 139 valeurs de N₂O ont pu être séparées en classe de pluviométries. Les mesures des différents travaux sont réalisées en chambres d'accumulation au champ (comme dans notre projet HydroGES), pour des sites situés dans un gradient de pluviométrie typique des conditions variées de l'échelle nationale et en couvrant une large gamme de fertilisations (cf. Figure 15).

Pour les prairies, 5 publications ont été jusqu'alors analysées (39 couples de données entre les émissions de N₂O et la fertilisation). A ce stade, compte tenu du faible nombre de données, les émissions en prairies n'ont pas été analysées en classes de pluviométrie.

En ce qui concerne les forêts, la moyenne de 32 valeurs mesurées dans la forêt de l'Orgeval en 2014 et 2015, conduit à une émission de 0,08 kgN-N₂O/ha/an. Tous ces chiffres seront affinés au cours de la seconde phase du projet.

Ces travaux ont été retenus pour une présentation orale au 20ème congrès sur l'Azote à Rennes (25 au 27 juin 2018).

(ii) Les premiers résultats

S'il est bien connu que les émissions directes de N₂O des terres cultivées sont bien positivement liées à la fertilisation, il apparaît ici que les émissions sont les plus élevées dans des régions de plus fortes pluviométries, d'un facteur 5 à 8 au-dessus de 700 mm de pluie annuelle, par rapport à une pluviométrie de 500-700 mm/an et inférieure à 500 mm/an respectivement (Figure 15). Il existe toutefois une forte variabilité qu'une analyse de données supplémentaires pourrait diminuer. Toutefois la qualité des sols et le type de cultures sont aussi des facteurs de contrôle des émissions de N₂O, et les études ne sont actuellement pas suffisantes pour prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

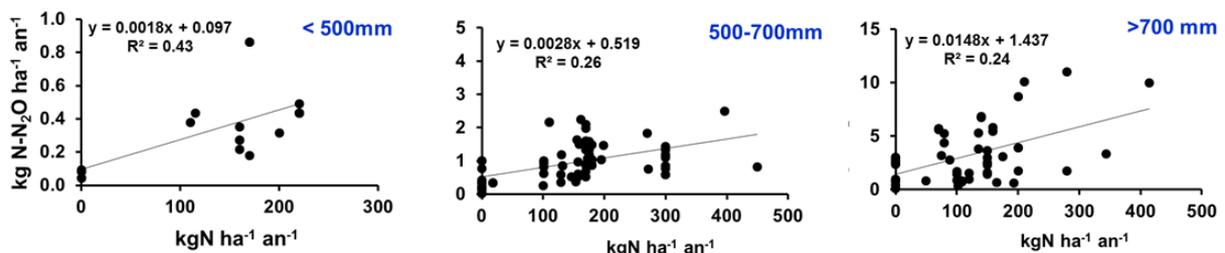


Figure 15. Relation entre les émissions directes de N₂O des terres cultivées et la fertilisation pour 3 classes de pluviométrie.

Les publications rassemblées sur les prairies n'ont pas encore été toutes analysées, mais la répartition des émissions de N₂O par classe de pluviométrie pourra être réalisée. La recherche bibliographique sur les émissions en forêts tempérées sera également effectuée en début de seconde phase du projet.

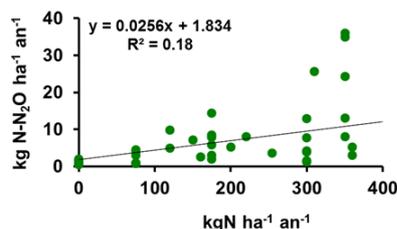


Figure 16. Relation entre les émissions directes de N₂O des prairies et la fertilisation.

Ces relations, encore provisoires, permettent de calculer les émissions de N₂O à l'échelle des territoires du nord de la France, sur la base des analyses des fertilisations obtenues par l'analyse GRAFS des statistiques agricoles départementales (Le Noë et al., 2017), (Figure 17). Ces résultats devront être comparés à l'inventaire des émissions de N₂O produit par ailleurs (CITEPA).

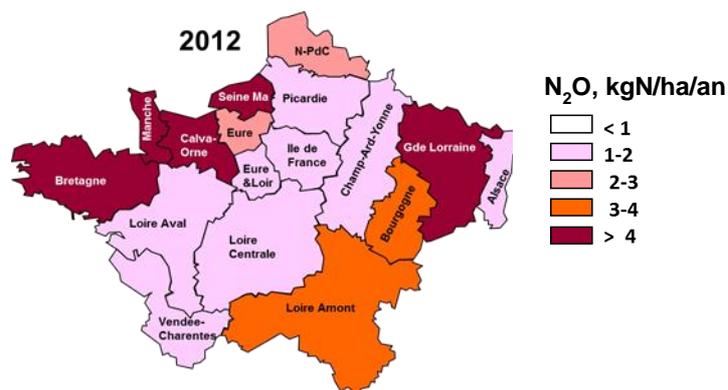


Figure 17. Distribution des émissions directes de N₂O dans les territoires du nord de la France.

Les territoires du pourtour des bassins de la Seine et de la Loire, ont les émissions les plus fortes tant en raison de l'importance des cultures que celles de l'élevage (cf. le coefficient d'émission important des prairies fertilisées), les régions centrales des bassins en céréaliculture intensive montrant des émissions plus modérées. Ces régions de la façade atlantique du nord de la France et la Grande Lorraine sont en outre les plus pluvieuses (> 700 mm/an).

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Cette action ne présente pas de difficultés majeures, mais elle requiert un lourd travail de recherches bibliographiques, parfois infructueux. Les travaux ici présentés seront complétés par l'introduction dans l'analyse des données collectées pendant le projet.

V2 : Modélisation mécaniste

Animation : Catherine Hénault, Hocine Hénine

Liste des participants actuels : METIS et UR SOLS

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

Pour modéliser les émissions indirectes de N₂O à l'interface bassin versant-cours d'eau, nous avons modifié en profondeur la prise en compte de la dénitrification riparienne dans le modèle Riverstrahler. Auparavant, ce processus était représenté par un simple coefficient d'abattement, déterminé par calage. Une nouvelle approche, plus mécaniste, a été mise au point, basée sur la comparaison, pour chaque bassin versant élémentaire modélisé, du flux de nitrate écoulé et du potentiel de dénitrification des sols ripariens, dont l'extension spatiale est définie à partir de l'indice topographique et de l'usage des sols. Une revue bibliographique des mesures de potentiel de dénitrification des sols a été réalisée pour en borner la valeur. La dépendance à la température du processus de dénitrification a également été paramétrée.

(ii) Les premiers résultats

L'application du modèle aux bassins de l'Orgeval, du Haut Loir, a été réalisée avec succès, montrant la capacité du modèle sous sa nouvelle forme à rendre compte des variations géographiques et saisonnières de la concentration en nitrates liées au processus de dénitrification riparienne (Figure 18). Un article est accepté pour la revue Biogeochemistry sur ce sujet.

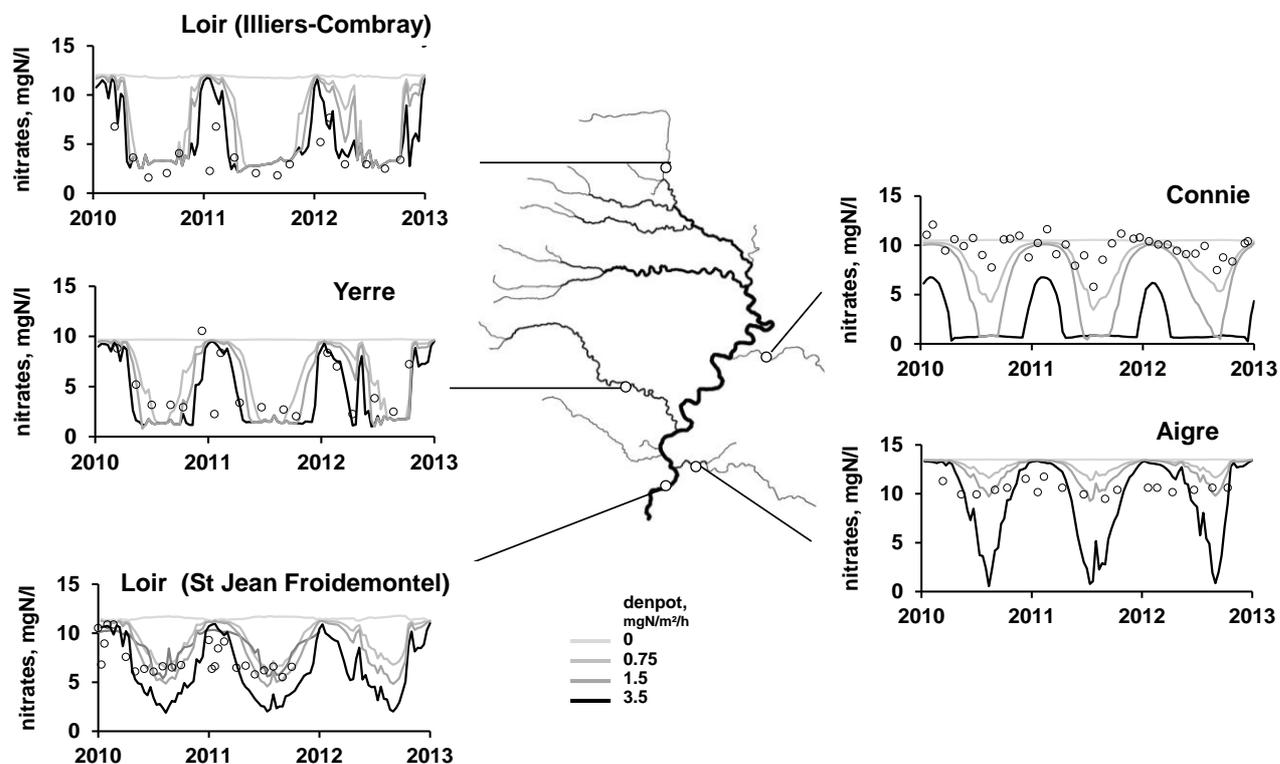


Figure 18. Exemple de résultats du modèle Seneque-Riverstrahler 3.7.1 : application au bassin du Haut Loir : variations saisonnières et interannuelles de la concentration en nitrates en différents points du réseau hydrographique pour diverses valeurs du potentiel de dénitrification des sols ripariens.

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

Dans la version actuelle, du modèle Seneque-Riverstrahler 3.7.1, qui inclut le développement du nouveau module de dénitrification riparienne, c'est la dénitrification totale qui est modélisée. Pour en déduire les émissions correspondantes de N_2O , il convient :

- (1) de définir le ratio N_2O/N_2 du processus et éventuellement sa dépendance aux conditions du milieu. Le lien sera fait avec les résultats du projet SOLGES sous réserve d'accéder aux pH des sols des zones ripariennes ;
- (2) d'inclure la variable N_2O dans le modèle de manière à modéliser les émissions dans l'eau ayant traversé la zone riveraine et son dégazage ultérieur vers l'atmosphère dans le réseau hydrographique. Le modèle résultant devra alors être confronté aux mesures disponibles de concentration en N_2O dans le réseau hydrographique lui-même. Ce travail, déjà amorcé, fera l'objet de l'essentiel des efforts dans la deuxième phase du programme.

V3 : Inventaires Tier 3

Animation : Gilles Billen, Catherine Pasquier

Liste des participants actuels : METIS et UR SOLS

(i) Les aspects méthodologiques (recueil et analyse des données)

Il s'agit ici d'appliquer l'ensemble des modèles développés spécifiquement sur les sols, les zones humides artificielles, les zones humides ripariennes et le réseau hydrographique pour évaluer les émissions de N_2O des territoires couverts par le projet. Ces territoires sont d'abord constitués par les deux bassins expérimentaux

étudiés : OS² et Orgeval. Un premier saut d'échelle pourra être effectué par l'application du modèle au territoire du Haut Loir (3590 km²) et à celui du Grand Morin (1100km²). On pourra éventuellement envisager l'application exploratoire du modèle à l'échelle du bassin de la Seine et de la Loire dans leur ensemble, couvrant ainsi l'ensemble des régions de grandes cultures du Nord de la France et au-delà.

(i) Les premiers résultats

L'application de la version 3.7.1 du modèle Seneque-Riverstrhaler est opérationnelle aux échelles du Haut-Loir et de l'Orgeval, ainsi qu'à celles des bassins de la Seine (Figure 19) et de la Loire.

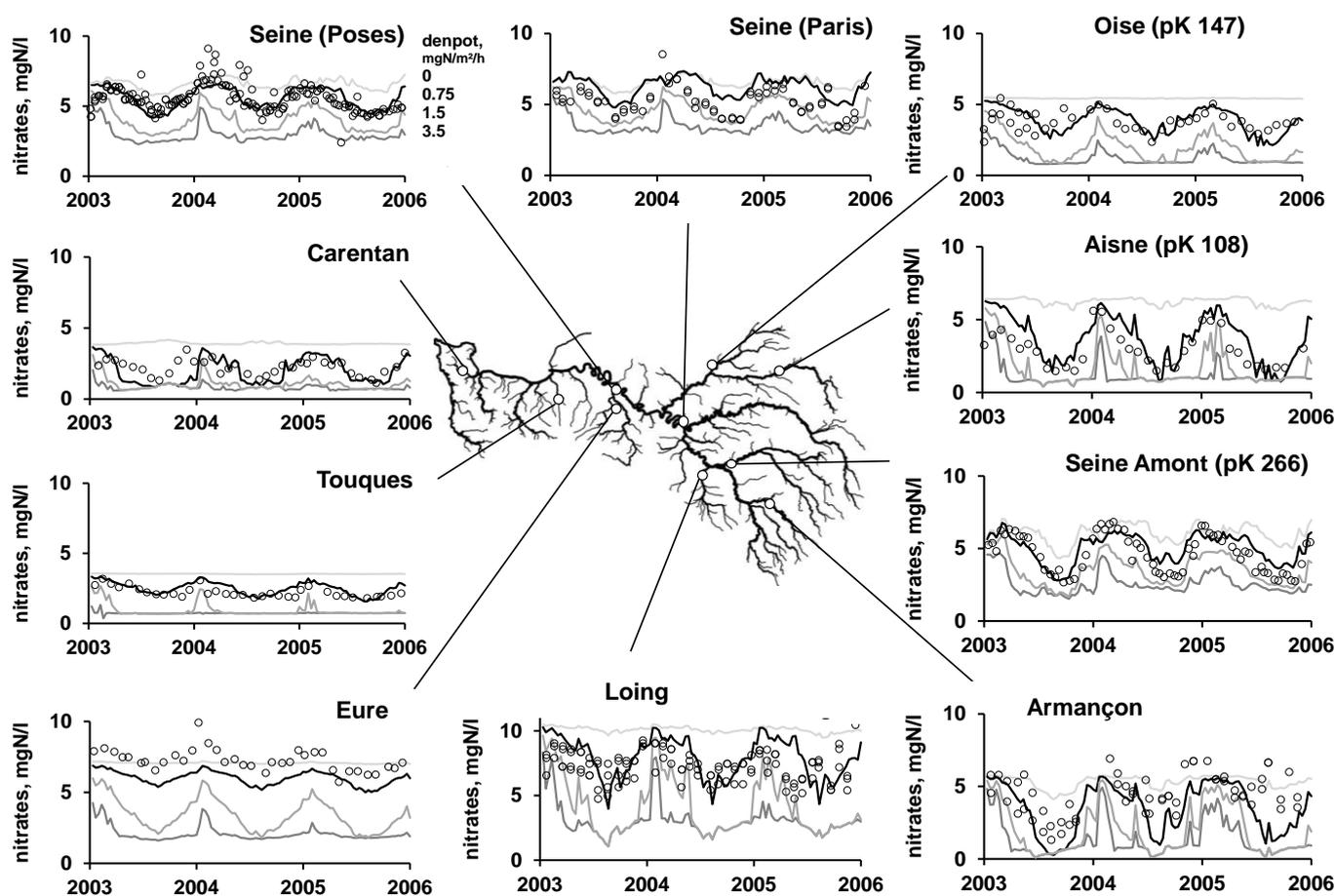


Figure 19. Application du modèle Seneque-Riverstrhaler 3.7.1 au bassin de la Seine : variations saisonnières et interannuelles de la concentration en nitrates en différents points du réseau hydrographiques pour diverses valeurs du potentiel de dénitrification des sols ripariens . .

(iii) Les difficultés éventuellement rencontrées ainsi que les actions correctives proposées

La poursuite du développement de l'approche de modélisation avec le modèle complet incluant l'évaluation des émissions de N₂O ne devrait pas poser de problèmes particuliers dans la mesure où la première version du modèle est dès à présent opérationnelle.

4. CALENDRIER PREVISIONNEL DE FIN DE PROJET

Le cas échéant, indiquer et justifier les changements par rapport au calendrier prévisionnel.

Tache 2

V1 : Protocoles et techniques : Beaucoup d'échanges ont déjà eu lieu entre les partenaires concernant la détermination des composés azotés dans l'eau. Contrairement à ce qui était annoncé, ce travail va se prolonger pour aller le plus loin possible dans la maîtrise des mesures de N₂O dissous en particulier. Nous réfléchissons actuellement à l'intérêt ou non de consolider le protocole de mesures directes des émissions indirectes.

Tache 3

V1 : Echelle de la maquette Les expérimentations de la phase 1 sont terminées et sont en cours d'analyse, avant que les phases 2 et 3 ne soient mises en œuvre. Cette tâche a pris un peu de retard, mais les expérimentations de phase 2 et 3 seront conduites en 2018.

V2 : Echelle du paysage : La première campagne de mesure de 2017 n'a pas pu être couplée à des mesures isotopiques. L'objectif reste pour 2018 d'effectuer ces mesures lors des campagnes de prélèvement de N₂O dissous pour les émissions indirectes (Tâche 2) et sur les sites, drainé et non drainé. L'analyseur de l'isotopie de N₂O est actuellement fonctionnel.

5. STRATEGIE DE PARTENARIAT AVEC LE MONDE SOCIO-ECONOMIQUE ET PERSPECTIVES EN TERMES DE TRANSFERT

Distinguer :

- (i) *les partenaires socio-économiques collaborant au projet*
- (ii) *des partenaires non inclus dans le projet mais identifiés comme cible pour la valorisation des résultats*

Préciser la nature des relations et les plus values identifiées dès les premières phases de la collaboration

Rappeler la stratégie de partenariat et de transfert proposée dans le projet, les éventuelles inflexions envisagées au vu des premiers travaux réalisés, l'implication des partenaires socio-économiques (s'il y en a) pour aider au transfert des connaissances et/ou des technologies sur une large échelle.

Les objectifs annoncés dans le projet sont maintenus. Il s'agit :

- de la communication auprès des utilisateurs potentiels, CITEPA et IPCC via des rencontres,
- de la mise en place des bases de données,
- de faire vivre le site WEB
- de réaliser des communications et publications dans la sphère scientifique.
- d'interactions avec le pôle de compétitivité DREAM.

6. PERSPECTIVES DE VALORISATION DES TRAVAUX

Tableau 5 : Perspectives de valorisation des travaux

| | Fait | En cours | A faire | | |
|--|--|---|---|--|-------------------------------------|
| | | | Thème | Cadre proposé | Echéance |
| Publications scientifiques | | <p>Billen et al. "Nitrate retention at the river-watershed interface: a new conceptual modeling approach." soumis à Biogeochemistry. en décembre 2017, en révision au 1^{er} février 2018. Accepté en mai 2018</p> <ul style="list-style-type: none"> Marecaux et al. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed (France). STOTEN en révision | <ul style="list-style-type: none"> Synthèse sur les émissions indirectes de N₂O L'intensité et le déterminisme des émissions de N₂O par le réseau hydrologique terrestre La répartition des émissions indirectes dans les différents éléments du réseau hydrologique Isotopie du N₂O dissous des eaux de surface de la vallée du Haut Loir Analyse conjointe de la structure des sous bassins-versants du Haut-Loir et de l'azote dans le réseau hydrographique | BiogéoScience of the total Environment, | <p>2019</p> <p>2019</p> <p>2019</p> |
| Communications à des congrès | Pasquier et al. 2017. Analyse conjointe de la structure des sous bassins-versants du Haut-Loir et de l'azote dans le réseau hydrographique. Colloque Payote. Paris, 4-5 octobre. | | <ul style="list-style-type: none"> Isotopie du N₂O dissous Modélisation des émissions indirectes de N₂O Greenhouse gases emissions from agriculture in the North of France (1852-2014). Consequence of specialisation and intensification | 20th Nitrogen Workshop, Rennes | 2018 |
| Rapports de stage | Mousse Rayaleh A. 2017. Fractionnement isotopique du protoxyde d'azote (N ₂ O) émis par les sols. Université d'Orléans. 27 p. | | | | |
| Publications de valorisation/transfert | | | <ul style="list-style-type: none"> Mesure de N₂O dissous | Cahier des Techniques de l'INRA | 2019 |
| Brevets | | | | | |
| Autres | | | • | | |

7. BIBLIOGRAPHIE

- *Liste des articles et ouvrages consultés permettant de resituer l'originalité du projet par rapport aux connaissances existantes.*
- *Synthèse bibliographique lorsque celle-ci est inscrite dans les livrables du projet*

- Aguilera E., Lassaletta L., Sanz-Cobena A., Garnier J., Vallejo A. (2013). The potential of organic fertilizers and water management to reduce N₂O emission in Mediterranean climate cropping systems. A review. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 164 : 32– 52
- Anderson TR, Goodale CL, Groffman PM, Walter MT (2014). Assessing denitrification from seasonally saturated soils in an agricultural landscape: a farm scale mass-balance approach. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 189: 60-69.
- Anglade , Billen , Garnier (in press). Reconquérir la qualité de l'eau en régions de grande culture : agriculture biologique et reconnexion avec l'élevage. *Fourrages* (in press)
- Anglade, J., Billen, G. & Garnier, J. (2015). Relationships for estimating N₂ fixation in legumes: incidence for N balance of legume-based cropping systems in Europe. *Ecosphere* (3):37. <http://dx.doi.org/10.1890/ES14-00353.1>
- Baggs E.M. 2008. A review of stable isotope techniques for N₂O source partitioning in soils : recent progress, remaining challenges and future considerations. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22: 1664–1672
- Baggs E M, Streminska M, Barrett G, et al. 2010. Nitrous oxide production in soil: microbial source partitioning to inform management options for mitigation. *Journal of Radiation Research*. 19:290-300.
- Berthier L., Bardy M., Chenu J.P., Guzmova L., Laroche B., Lehmann S., Lemerrier B., Martin M., Mérot P., Squidant H., Thiry E., Walter C., 2014. Enveloppes des milieux potentiellement humides de la France métropolitaine. Notice d'accompagnement. Programme de modélisation des milieux potentiellement humides de France, Ministère d'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie. 50 pages. <http://geowww.agrocampus-ouest.fr/web/?p=1538>
- Billen G, Garnier J. (2007). River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non siliceous algae. *Marine Chemistry*. 106: 148-160
- Billen, G. & Garnier, J. (2000). Nitrogen transfer through the Seine drainage network: a budget based on the application of the RIVERSTRAHLER Model. *Hydrobiologia* 410: 139-150.
- Billen, G., Garnier, J. & Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: The RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289: 119-137.
- Billen, G., Garnier, J., Silvestre, M. (2015). A generic algorithm for modelling benthic nutrient fluxes in river systems. *Int. J. Limnol* 51: 37-47 <http://dx.do.org/10.1051/limn/201403>
- Billen, G., Thieu, V., Garnier, J., Silvestre, M. (2009). Modelling the N cascade in regional watersheds: the case study of the Seine, Somme and Scheldt rivers. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 133: 234-246.
- Brisson N., Gary C., Justes E., Roche R., Mary B., Ripoche D., Zimmer D., Sierra J., Bertuzzi P., Burger P., Bussièrre F., Cabidoche Y.M., Cellier P., Debaeke P., Gaudillère J.P., Hénault C., Maraux F., Seguin B., Sinoquet H. 2003. An overview of the crop model STICS. *Eur. J. Agron.*, 18, 309-332.
- Bureau, J., Gossel, A., Loubet, B., Laville, P., Massad, R. S., Haas, E., Butterbach-Bahl, Guimbaud, C., Hénault, C. (2017). Evaluation of new flux attribution methods for mapping N₂O emissions at the landscape scale. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 247, 9-22. DOI:10.1016/j.agee.2017.06.012.
- Burt T P, Matchett LS, Goulding KWT, Webster CP and Haycock NE, 1999. Denitrification in riparian buffer zones: the role of floodplain hydrology. *Hydrological Process*, 13, 1451 – 1463.
- Camargo J A, Alonso A, Salamanca A. (2005). Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates. *Chemosphere*. 58: 1255-1267
- Cey E, Rudolph DL, Aravena R, Parkin G, 1998. Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology* 37, 45 – 67.
- Channan S, Collins K and Emanuel WR. (2014). Global mosaics of the standard MODIS land cover type data. University of Maryland and the Pacific Northwest National Laboratory, College Park, Maryland, USA.
- CITEPA, 2014. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – format SECTEN.
- Clément, J.C., Pinay, G., Marmonier, P., 2002. Seasonal dynamics of denitrification along topohydrosequences in three different riparian wetlands. *J. Environ. Qual.* 31, 1025–1037.

- David et al, 2009 : Modeling denitrification in a tile-drained, corn and soybean agroecosystem of Illinois, USA *Biogeochemistry* (2009) 93:7–30
- Denk TRA., Mohn J., Decock C., Lewicka-Szczebak D., Harris E., Butterbach-Bahl K., Kiese R., Wolf B. 2017. The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches. *Soil Biology & Biochemistry* 105:121-137.
- Devito K.J., Fitzgerald D., Hill A.R. and Aravena R. 2000. Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *J. Environ. Qual.* 29: 1075–1084.
- Dobbie et Smith, 2001 : The effects of temperature, water-filled pore space and land use on N₂O emissions from an imperfectly drained gleysol. *European Journal of Soil Science*, 52, 667-673.
- Gabrielle B., Laville P., Duval O., Nicoullaud B., Germon J.C., Hénault C. 2006. Process-based modeling of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils at the sub-regional scale. *Glob. Biogeochem. Cycl.* (sous presse)
- Gabrielle B., Laville P., Hénault C., Nicoullaud B., Germon J. C. 2006. Simulation of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils using CERES. *Nutr. Cycl. Agroecosys.* 74 : 133-146.
- Garnier et al., 2009 : Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin : Observations and budgets, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133, 223-233.
- Garnier et al., 2010 : Potential Denitrification and Nitrous oxide production in the sediments of the seine river drainage network, *Journal of Environmental Quality* 39, 449-459.
- Garnier J, Sferratore A, Meybeck M, Billen G, Dürr H, 2006. Modeling silicon transfer processes in river catchments. In : V.Ittekkot, D.Unger, C.Humborg, N.Tac An (editors). *The silicon cycle, human perturbations and impacts on aquatic system.* SCOPE 66, Island Press, 139-162.
- Garnier J., Billen G. & Coste M., 1995. Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the River Seine : Observations and modelling. *Limnol. & Oceanogr.* 40: 750-765.
- Garnier J., Billen G., Hannon E., Fonbonne S., Videnina Y. & Soulie (2002). Modeling transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54: 285-308.
- Garnier J., Billen G., Vilain G., Benoit M., Passy P., Tallec G., Tournebize J., Anglade J., Billy C, Mercier B., Ansart P., Sebilo M., Kao C. (2014). Curative vs. preventive management of nitrogen transfers in rural areas: lessons from the case of the Orgeval watershed (Seine River basin, France). *J. Environmental Management.* 144 : 125-134. DOI 10.1016/j.jenvman.2014.04.030
- Garrido F., Hénault C., Gaillard H., Pérez S., Germon J.C. 2002. N₂O and NO emissions by agricultural soils with low hydric potentials. *Soil Biol. Biochem.* 34. 559-575.
- Grizzetti B, Passy P, Billen G, Bouraoui F, Garnier J, Lassaletta L. (2015). The role of water nitrogen retention in integrated nutrient management: assessment in a large basin using different modelling approaches *Env Res Lett.* 10 065008. doi:10.1088/1748-326/10/6/065008
- Groffman P.M., Gold A.J., Addy K. (2000). Nitrous oxide production in riparian zones and its importance to national emission inventories. *Chemosphere - Global Change Science*, 2: 291-299
- Grossel, A., Nicoullaud, B., Bourennane, H., Lacoste, M., Guimbaud, C., Robert, C., Hénault, C. (2016). The effect of tile-drainage on nitrous oxide emissions from soils and drainage streams in a cropped landscape in Central France. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 230, 251-260. DOI : 10.1016/j.agee.2016.06.015
- Gu, J., Loustau, D., Hénault, C., Rochette, P., Cellier, P., Nicoullaud, B., Grossel, A., Richard, G. 2014. Modeling nitrous oxide emissions from tile-drained winter wheat fields in Central France. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 98: 27-40. Doi : 10.1007/s10705-013-9593-6
- Guimbaud C., Catoire V., Gogo S., Robert C., Chartier, M., Laggoun-Defarge, F., Grossel, A., Alberic P., Pomathiod L., Nicoullaud, B., et al. 2011. A portable infrared laser spectrometer for flux measurements of trace gases at the geosphere-atmosphere interface. *Measurement Science & Technology.* 22. Article Number: 075601. DOI: 10.1088/0957-0233/22/7/075601
- Hasegawa et al, 2010 : Nitrous oxide from agricultural water system contaminated with high nitrogen, *Chemosphere- Global change Science* 2, 335-345.
- Hénault C., Bizouard F., Laville P., Gabrielle B., Nicoullaud B., Germon J. C., Cellier P. 2005. Predicting "in situ" soil N₂O emission using a NOE algorithm and soil database. *Glob. Change Biol.* 11:115-127.
- Hénault C., Chèneby D., Heurlier K., Garrido F., Perez S., Germon J.C. 2001. Laboratory kinetics of soil denitrification are useful to discriminate soils with potentially high levels of N₂O emission on the field scale. *Agronomie*, 21, 713-723.
- Hénault C., Germon J.C., 2000. NEMIS, a predictive model of denitrification on the field scale. *Eur. J. Soil Sci.*, 51, 257-270.
- Hill A.R., Devito K.J., Campagnolo S. and Sanmugadas K. 2000. Subsurface denitrification in a forest riparian zone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon. *Biogeochemistry* 51: 193–223.

- James C, Fisher J, Russel V, Collings S, Moss B. (2005). Nitrate availability and hydrophyte species richness in shallow lakes. *Freshwater Biology*. 50 : 1049-1063. doi:10.1111/j.1365-2427.2005.01375.x
- Jarvis A., Reuter H.I., Nelson A., Guevara E. (2008). «Hole-filled SRTM for the globe Version 4», *CGIAR-CSI SRTM 90m Database*, <http://srtm.csi.cgiar.org>.
- Kim D G, Hernandezramirez G, Giltrap D. 2013. Linear and nonlinear dependency of direct nitrous oxide emissions on fertilizer nitrogen input: A meta-analysis. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 168:53-65.
- Kool DM., Dolfing J. Wrage N., Van Groenigen JW. 2011. Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 43:174 - 178
- Kool DM., Wrage N., Oenema O. Van Kessel C., Van Groenigen JW. 2011. Oxygen exchange with water alters the oxygen isotopic signature of nitrate in soil ecosystems. *Soil Biology & Biochemistry* 43: 1180 - 1185
- Lampe C, Dittert K, Sattelmacher B, et al. 2006. Sources and rates of nitrous oxide emissions from grazed grassland after application of 15 N-labelled mineral fertilizer and slurry. *Soil Biology & Biochemistry*, 38:2602-2613.
- Laverman A.M., Garnier J., Mounier, E., C. Roose-Amsaleg (2010). Nitrous oxide production kinetics during nitrate reduction in river sediments: the effect of nitrate and carbon *Water Research*., 44:1753 – 1764.
- Le Gall C., Jeuffroy M.H., Hénault C., Python Y., Cohan J.P., Parnaudeau V., Mary B., Compère P., Tristant D., Duval R., Cellier P. 2014. Analyser et estimer les émissions de N₂O dans les systèmes de grandes cultures français. *Innovations Agronomiques*. 34 :97-112.
- Le T.P.Q., Billen G, Garnier J., Théry S., Ruelland D., Nguyem X.A. & Chau V.M. (2010). Modelling nutrient transfer in the sub-tropical Red River system (China and Vietnam): implementation of the Seneque/Riverstrahler model. *J. Asian Earth Sciences*. 37: 259-274
- Le, TPQ, Billen, G., Garnier J and Chau Van M (2014). Long-term evolution of the biogeochemical functioning of the Red River (Vietnam): past and present situations. *Regional Environm. Change*. (DOI 10.1007/s10113-014-0646-4)
- Lewicka-Szczebak D., Well R., Koster J.N., Fuß R., Senbayram M., Dittert K., Flessa H. 2014. Experimental determinations of isotopic fractionation factors associated with N₂O production and reduction during denitrification in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 134: 55–73.
- Mander U., Maddison M., Soosaar K., Koger H., Teemusk A, Truu J., Well R., Sebilo M. (2015) The impact of a pulsing water table on wastewater purification and greenhouse gas emission in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Ecological Engineering* 80:69–78
- Mathieu O, Lévêque J, Hénault C, Milloux MJ, Bizouard F, Andreux F. 2006a. Spatial variability of N₂O, N₂ and nitrous oxide mole fraction at the field scale revealed with 15N isotopic techniques. *Soil Biol. Biochem*. 38 :941-951.
- Mathieu O., Hénault C., Lévêque J., Beaujard E., Milloux M.J., Andreux F. 2006. Quantifying the contribution of nitrification and denitrification to the nitrous oxide flux using 15N tracers. *Environ. Pollut*. 144 :933-940
- Mathieu O., Lévêque J., Hénault C., Ambus P., Milloux M.J., Andreux F. 2007. Influence of 15N enrichment on the net isotopic fractionation factor during the reduction of nitrate to nitrous oxide in soil. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 21:1447-1451.
- Merot P, Ezzahar B, Walter C, Aurousseau P. (1995) Mapping waterlogging of soils using digital terrain models. *Hydrol. Process* 9:27-34.
- Minamikawa et al, 2010 : Annual emissions of dissolved CO₂, CH₄, and N₂O in the subsurface drainage from three cropping systems *Global Change Biology* (2010) 16, 796–809, doi: 10.1111/j.1365-2486.2009.01931.x
- Moatar F & Dupont N. (2016). La Loire fluviale et estuarienne :Un milieu en évolution. Collection Synthèses. Quae, Paris
- Oehler F, Durand P, Bordenave P, Saadi Z, Salmon-Monviola J, 2008. Modelling denitrification at the catchment scale. *Science of the Total Environment* 407, 1726 - 1737.
- Passy, P., Gypens, N., Billen G., Garnier, J., Thieu, V., Rousseau V., Callens, J., Parent J-Y., Lancelot, C. (2013). A model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. *J. Mar Syst*. 128 :106–122 (DOI 10.1016/j.jmarsys.2013.05.005)
- Pennock D., Yates T., Bedard-Haugna A., Phipps K., Farella R. McDougal R. 2010. Landscape controls on N₂O and CH₄ emissions from freshwater mineral soil wetlands of the Canadian Prairie Pothole region. *Geoderma*. 155 : 308–319
- Peterjohn, W.T., Correll, D.L., 1984. Nutrient dynamics in an agricultural watershed. Observations on the role of a riparian forest. *Ecology* 65, 1466-1475.
- Rabot E. 2014. Le contrôle des émissions de protoxyde d'azote par le fonctionnement hydrique des sols. Thèse de l'Université d'Orléans. 131 p.

- Rabot E., Lacoste M., Hénault C., Cousin I. 2015a. Using X-ray computed tomography to describe the dynamics of nitrous oxide emissions during soil drying. *Vadose Zone Journal*. Doi:10.2136/vzj20174.12.0177
- Rabot, E., Cousin, I., Hénault, C., 2015b. A modeling approach of the relationship between nitrous oxide fluxes from soils and the water-filled pore space. *Biogeochemistry*, 122 (2-3), 395-408. DOI : 10.1007/s10533-014-0048-1. <http://prodinra.inra.fr/record/274349>
- Rabot, E., Hénault, C., Cousin, I. , 2014 . Temporal Variability of Nitrous Oxide Emissions by Soils as Affected by Hydric History. *Soil Science Society of America Journal*, 78 (2), 434-444. DOI : 10.2136/sssaj2013.07.0311. Web of science® Times Cited : 1. <http://prodinra.inra.fr/record/256315>
- Ranally and Macalady, 2010. The importance of the riparian zone and in-stream processes in nitrate attenuation in undisturbed and agricultural watersheds – A review of the scientific literature. *Journal of Hydrology* 389, 406 – 415.
- Reay et al, 2009 : Importance of indirect nitrous oxide emissions at the field, farm and catchment scale *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133 (2009) 163–169
- Ruelland, D., Billen, G., Brunstein, D. & Garnier, J. (2007) SENEQUE: a multi-scaled GIS interface to the RIVERSTRAHLER model of the biogeochemical functioning of river systems. *The Science of the Total Environment*. 375 : 257–273
- Sawamoto T., Nakajima Y., Kasuya M., Tsuruta H., Yagi K. 2005. Evaluation of emission factors for indirect N₂O emission due to nitrogen leaching in agro-ecosystems. *Geophys. Res. Lett.* 32:L03403.doi:10.1029/2004GL021625.
- Sebilo, M., Billen, G., Grably, M., Mariotti, A. (2003). Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system. *Biogeochemistry*, 63: 35-51.
- Sferratore A, Billen G, Garnier J, Smedberg, E, Humborg C, Rahm L. (2008). Modelling nutrient fluxes from sub-arctic basins: comparison of pristine vs. dammed rivers. *Journal of Marine Systems*. 73: 236-249
- Sferratore A., Garnier J, Billen G., Conley D., Pinault S. (2006). Silica diffuse and point sources in the Seine watershed. *Environmental Science & Technology* 40: 6630-6635
- Stehfest E., Bouwman AF., 2006. N₂O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation : summarizing available measurement data and modelling of global annual emissions. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 74:207-288.
- Sun X, Bernard-Jannin L, Garneau C, Volk M, Arnold G, Srinivasan R, Sauvage S and Sánchez-Pérez J.M. (2016). Improved simulation of river water and groundwater exchange in an alluvial plain using the SWAT model. *Hydrol. Process.* 30, 187–202. DOI: 0.1002/hyp.10575
- Tangen B.A., Finocchiaro R.G., Gleason R.A. 2015. Effects of land use on greenhouse gas fluxes and soil properties of wetland catchments in the Prairie Pothole Region of North America. *Sc. Tot. Env.* . 533:391-409
- Tesfai M., Hauge A., Hansen S. 2015. N₂O emissions from a cultivated mineral soil under different soil drainage conditions. *Acta Agricult. Scand. Soil & Plant Sci.* 65:128-138.
- Thieu V, Billen G, Garnier J. (2009). Nutrient transfer in three contrasting NW European watersheds: The Seine, Somme, and Scheldt Rivers. A comparative application of the Seneque/Riverstrahler model. *Water Research* 43:1740-1754
- Turner P A, Griffis T J, Lee X, et al. 2015. Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 112:9839-43.
- UNEP 2013. Drawing down N₂O to protect climate and the ozone layer. A UNEP synthesis report. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, Kenya.
- Vilain et al, 2011 : Indirect N₂O emissions from shallow groundwater in an agricultural catchment (Seine Basin, France), *Biogeochemistry*, DOI 10.1007/s10533-011-9642-7
- Vilain G., Garnier J., Tallec G., Cellier P. 2010. Effect of slope position and land use on nitrous oxide (N₂O) emissions (Seine Basin, France). *Agricultural and Forest Meteorology*. 150:1192-1202.
- Von der Heide et al, 2010 : Spatial et temporal variability of N₂O in the surface groundwater : a detailed analysis from a sandy aquifer in northern Germany, *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 87, 33-47.
- Yang H., Gandhi H., Ostrom N.E., Hegg E.L. 2014. Isotopic Fractionation by a Fungal P450 Nitric Oxide Reductase during the Production of N₂O. *Environmental Science & Technology*, 48, 10707–10715

ANNEXE 1 : Compléments d'informations sur les sites d'étude (1) de l'Orgeval et (2) du bassin du Haut-Loir incluant le site OS²

1 LE SITE DE L'ORGEVAL

Le site de l'Orgeval est situé dans le département de Seine-et-Marne (77), sur le plateau de la Brie, à 70 km à l'est de Paris. Le bassin versant de l'Orgeval est un sous-bassin du bassin versant du Grand Morin, principal affluent de la Marne. Il fait partie de l'Observatoire ORACLE, le BVRE (bassin versant de recherche et d'expérimentation) de l'Orgeval étant représentatif des grands ensembles sédimentaires à dominante agricole, de grandes cultures fortement anthropisées.

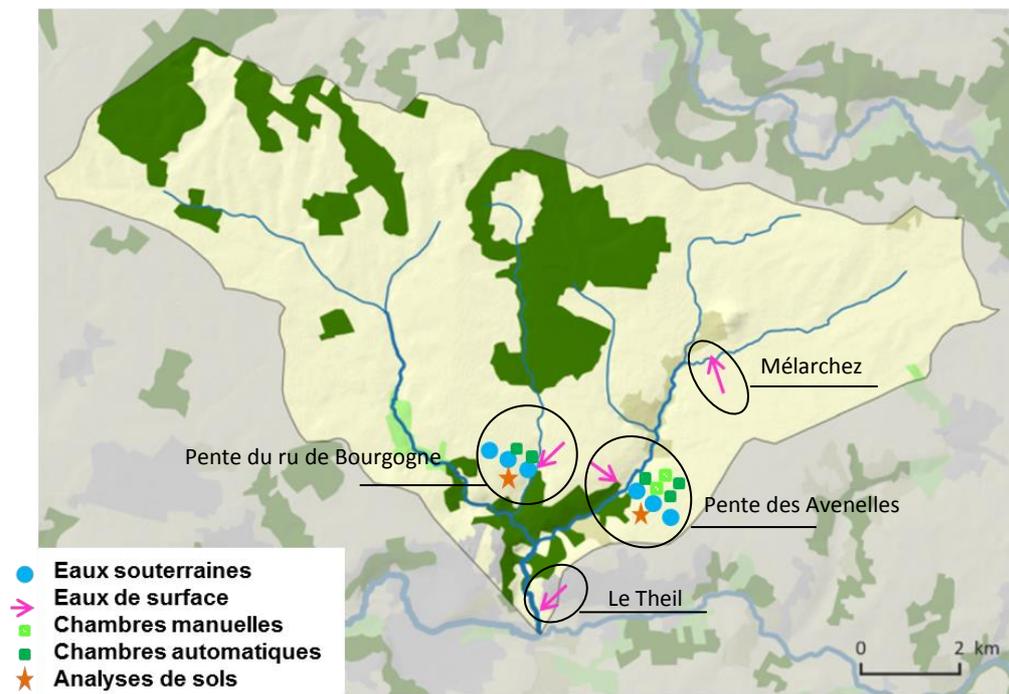


Figure A.1. Les sites suivis dans le cadre d'HydroGes dans le BVRE de l'Orgeval

Sur ce bassin versant, sont particulièrement investis dans HydroGes, 2 sous-versants de l'Orgeval, l'un conduit en agriculture conventionnelle et alimentant le ru des Avenelles, l'autre conduit pour partie en agriculture biologique et alimentant le ru de Bourgogne en amont duquel on trouve un ensemble de mares sur le lieu dit de Chantemerle. Par ailleurs, les travaux sur le site de l'Orgeval sont complétés par des mesures aux lieux dits de Mélarchez et du Theil ainsi que par des travaux sur une zone humide artificielle située à quelques km, la ZHA de Rampillon.

En ce qui concerne les mesures réalisées sur les sites principaux, c'est-à-dire ceux du ru des Avenelles (PAV) et du ru de Bourgogne (PBO) : la terminologie suivante sera utilisée dans la suite de ce document :

- PAV : pente étudiée sur le lieu-dit des Avenelles et alimentant le Ru des Avenelles. Actuellement les champs situés sur cette pente sont cultivés en agriculture conventionnelle mais sans labour. Nous travaillons sur une parcelle (la Derrier) en haut de pente (PAV-LD-H), et d'une bande enherbée en bas de pente (PAV-LD-BE).
- PBO : pente étudiée sur le lieu-dit de Chantemerle et alimentant le Ru de Bourgogne. Actuellement, les champs situés sur cette pente (Chantemerle –CH- et Barrière –BR-) sont cultivés en agriculture biologique mais BR a été cultivé en conventionnel jusqu'en 2016 tandis que CH est en agriculture biologique depuis 10 ans. Nous réalisons des mesures sur ces deux parcelles en haut de pente conduite en conventionnelle jusqu'en 2016 (PBO-BR-H), une parcelle en haut de pente conduite en agriculture biologique depuis 10 ans (PBO-CH-H), et en milieu de pente PBO-BR-M et PBO-CH-M) ainsi que d'une zone enherbée en base de pente (PBO-BR-BE). Nous avons aussi accès à une mare en bas de la parcelle CH PBO-CH-MA).

1.1. Caractérisation du sol

Les sols des sites des trois parcelles (La Derrier, LD, 2 sites ; Barrière, BR, 3 sites ; Chantemerle, CH, 3 sites avec la marre) où sont déployées les chambres de mesures pour les émissions de N₂O sont caractérisés par leur granulométrie et leur teneur en C, N, P aux horizons 0-30cm, 30-60 cm et 60-90cm à chaque entrée d'hiver (Novembre) sur des sols lyophilisés et tamisés à 2mm (INRA ARRAS).

1.2. Mesures chimiques dans le sol

A chaque mesure d'émissions de gaz par les sols dans les chambres (de la fréquence mensuelle à tous les 15 j) un échantillon de sol de l'horizon 0-30cm est prélevé pour y mesurer le pH, les contenus en azote minéral (NO₃, NH₄, NO₂), les teneurs en eau et les pertes au feu (estimation de la matière organique après calcination à 500°C pendant 4 h).

1.3. Mesures chimiques dans l'eau du sol et des aquifères

Chaque parcelle est équipée de bougies poreuses (6 par parcelles, posées verticalement). Les bougies sont posées à l'entrée d'hiver (Novembre) et des prélèvements sont effectués tous les 15 j pendant la saison de drainage pour l'analyse des formes de l'azote inorganique. Malheureusement, il n'est pas possible d'y effectuer des mesures de gaz, c'est pourquoi des prélèvements mensuels sont réalisés dans les piézomètres des deux pentes (celles du ru des Avenelles –PAV- et celle du ru de Bourgogne -PBO-) à 3 niveaux (haut, mi-pente et bas de pentes). L'oxygène, le pH et la température y sont mesurés et outre l'azote dissous inorganique et le N₂O, le carbone organique dissous y est aussi analysé. Les mêmes mesures sont aussi effectuées dans la mare et dans les rus.

D'autres mesures dans les cours d'eau du bassin de la Seine, des petits ruisseaux aux grandes rivières, sont par ailleurs effectuées depuis une dizaine d'années (cf. Garnier et al., 2009 ; Marescaux et al., 2018, en révision).

1.4. Mesures des concentrations de N₂O des sols

Un dispositif permettant de recueillir les gaz des interstices du sol est utilisé 5 ou 6 fois par an (quand les sols ne sont pas gorgés d'eau), à proximité des 7 jeux de chambres et en même temps que les mesures d'émissions par ces dernières. Les prélèvements sont effectués aux trois horizons définis ci-dessus pour y analyser le N₂O.

1.5. Itinéraires techniques des parcelles instrumentées

Les parcelles étudiées dans HydroGES appartiennent à deux exploitations dont les itinéraires techniques sont renseignés depuis 2011 (enquêtes auprès des agriculteurs).

2 SITE HAUT-LOIR

Le site du Haut Loir inclut sous forme d'échelle emboîtée (figure A.2.) :

- le bassin du Haut Loir (3453 km²) composé de 15 sous-bassins versant présentant des caractéristiques hydrologiques contrastés à l'est et à l'ouest du Loir. A l'Est le réseau hydrologique de surface est peu abondant constitué de résurgences de la nappe de Beauce (La Conie et l'Aigre). A l'ouest, le réseau hydrologique de surface est très dense résultant d'une hydrologie plus superficielle. Nous avons positionné 26 points d'étude sur l'ensemble de ce réseau.
- Le site OS² (10 km²), dans le département de l'Eure et Loir (28) à environ 30 km au sud-ouest de Chartres. Il est situé aux sources du Loir (Le Loir y est temporaire) et à la jonction entre la Beauce Chartraine et le Faux Perche. D'une surface d'environ 10 km², il inclut différentes exploitations agricoles principalement en grandes cultures. Il est constitué de nombreux sous bassins versant dont le BV de la Gouethiere.
- Le BV de la Gouethiere qui alimente le Ru de la Gouethiere d'une surface de 3.2 km²

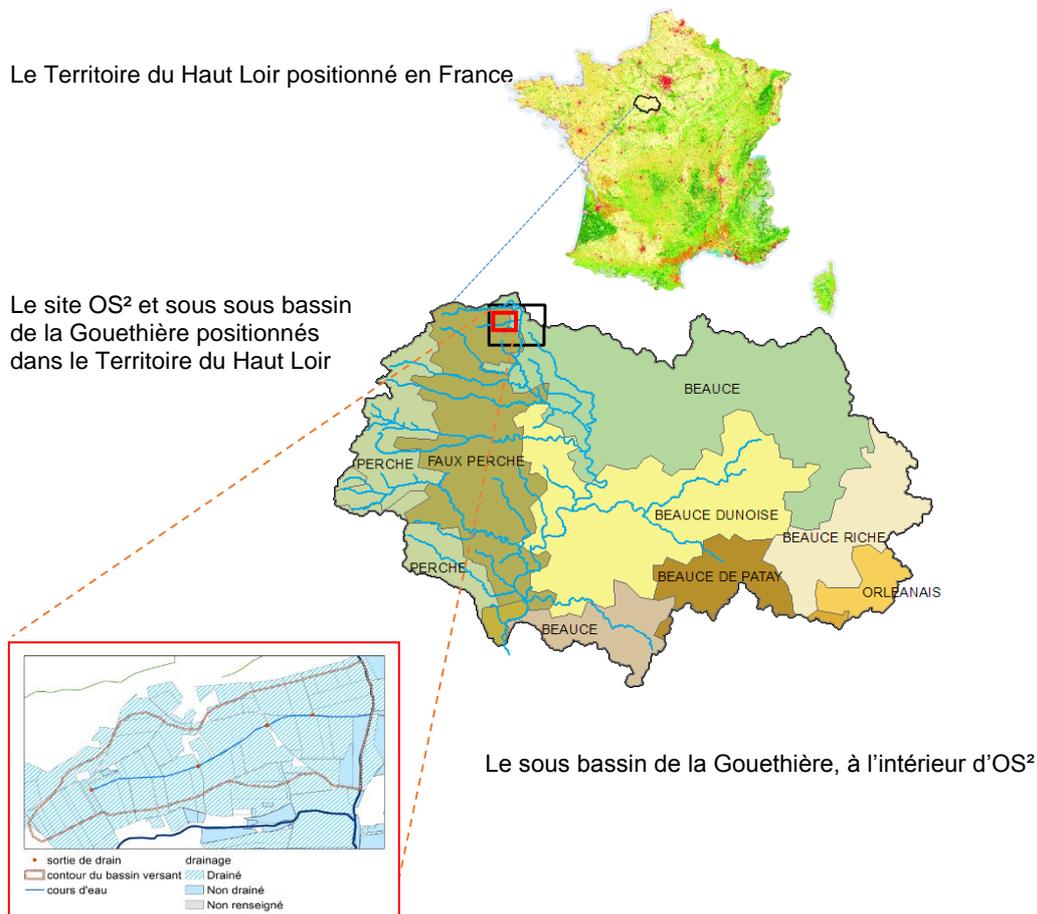


Figure A.2. Les sites emboîtés étudiés sur le Haut Loir

Le Loir prend sa source à Saint-Denis-les-Puits dans le Perche puis s'écoule sur environ 126 km avant d'atteindre la limite départementale avec le Loir-et-Cher à Cloyes-sur-le-Loir.

Dans sa traversée du département d'Eure-et-Loir, le Loir reçoit les eaux des principales rivières suivantes :

- La Thironne (41 km²)
- La Foussarde (50 km²),
- L'Ozanne (107 km²),
- L'Yerre (74 km²),
- La Conie (15 km²),
- L'Aigre (18 km²),
- L'Egvonne (une partie, 4 km²).

L'écoulement du Loir a la particularité d'être non permanent jusqu'à Saint-Eman (assecs possibles). Puis lors de sa mise en bief au niveau de la commune d'Illiers-Combray, il prend un véritable aspect de cours d'eau de plaine

caractérisé par une pente faible et des écoulements lents. Sa largeur augmente progressivement pour atteindre près de 20 mètres à Châteaudun.

Sur le secteur Est, le réseau hydrographique est très peu développé (2 affluents : La Conie et L'aigre). Les précipitations annuelles y sont comprises entre 550 et 600 mm. A l'ouest, le chevelu est plus dense. Les précipitations diminuent d'Ouest en Est, de 750 mm/an sur l'amont de l'Ozanne et l'Yerre à 600 mm/an sur le reste du secteur. Le bassin du Loir s'étend sur la moitié sud du département de l'Eure-et-Loir. Les caractéristiques hydrologiques entre l'est et l'ouest du bassin sont assez différentes en raison principalement de la géologie.

Le bassin versant du Loir se caractérise par un paysage très agricole avec une faible densité de surfaces artificielles et urbanisées (2% du territoire). On relève une forte densité de terres agricoles (environ 82%) particulièrement en amont sur les sous-bassins « Loir amont » et « Conie ». De l'amont vers l'aval, la densité de milieux naturels (forêts, landes) augmente. Ils représentent 16% du territoire.

Les pratiques agricoles sont toutefois quelque peu contrastés à l'échelle du bassin versant :

- En amont, la culture céréalière prédomine sur les bassins de la Conie, du Loir amont et du Loir médian. On distingue cependant la partie Beauce à céréaliculture intensive, de la partie Perche en colza et céréales. La disparition progressive des cheptels s'observe de manière marquée sur l'ensemble de ces secteurs.
- En aval, les activités agricoles sont plus diversifiées. L'élevage bovin est davantage représenté (dont élevage laitier au nord de la vallée du Loir). Sur ces secteurs, l'agriculture se caractérise par de la polyculture-élevage avec de nombreuses prairies permanentes le long du Loir.

2.1. Points de mesure sur le territoire du Haut Loir

Les mesures ont été réparties sur le Loir et ses différents affluents. La localisation des prélèvements a été choisie en partie en fonction de la location des mesures réalisées par l'agence de l'eau (OSUR Web) sur ce territoire, leurs mesures permettront ainsi de compléter nos bases de données.

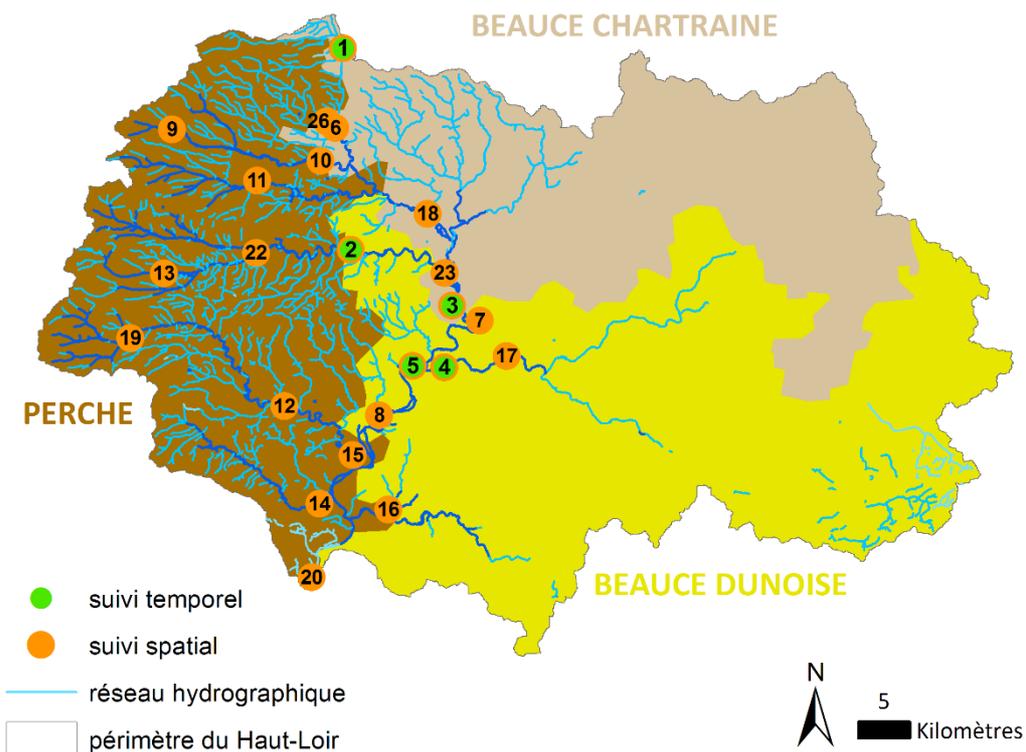


Figure A4 Localisation des sites de prélèvement d'eau sur le Haut Loir

2.2. SITE OS²

Le site OS² est le support de plusieurs projets de Recherche de l'Unité de Recherche Science du Sol depuis 2008, principalement axés sur l'étude des émissions de N₂O. Il a été impliqué dans l'ANR Escapade (Franqueville et al. soumis) et dans le projet européen INGOS (Bureau et al., 2017).

Le site « bassin versant de OS² » (Eure et Loir) est un sous bassin versant du Haut-Loir. Il est localisé à la limite des petites régions naturelles de la Beauce Chartraine et du Faux-Perche, proche de la source du Loir (Fig 1). Il se situe au nord d'Illiers-Combray, en Eure-et-Loir.

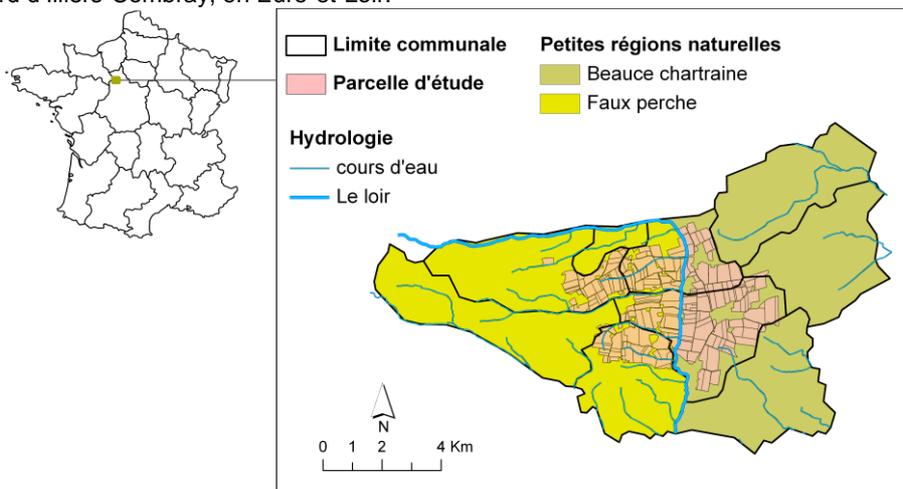


Figure A4 : Site OS²

Les données sur les pratiques agricoles (fertilisation, travail du sol, traitement des pailles, amendement ...) sur ce site sont acquises depuis 2008 par voie d'enquêtes agricoles annuelles réalisées auprès des agriculteurs.

Le site OS² a été choisi dans le projet Hydroges pour réaliser un suivi des **émissions directes de N₂O** sur 2 parcelles, une parcelle drainée et une parcelle non drainée. Les parcelles appartiennent préférentiellement au même agriculteur pour présenter des ITK comparables. Elles doivent aussi présenter des caractéristiques pédologiques et des pH semblables.

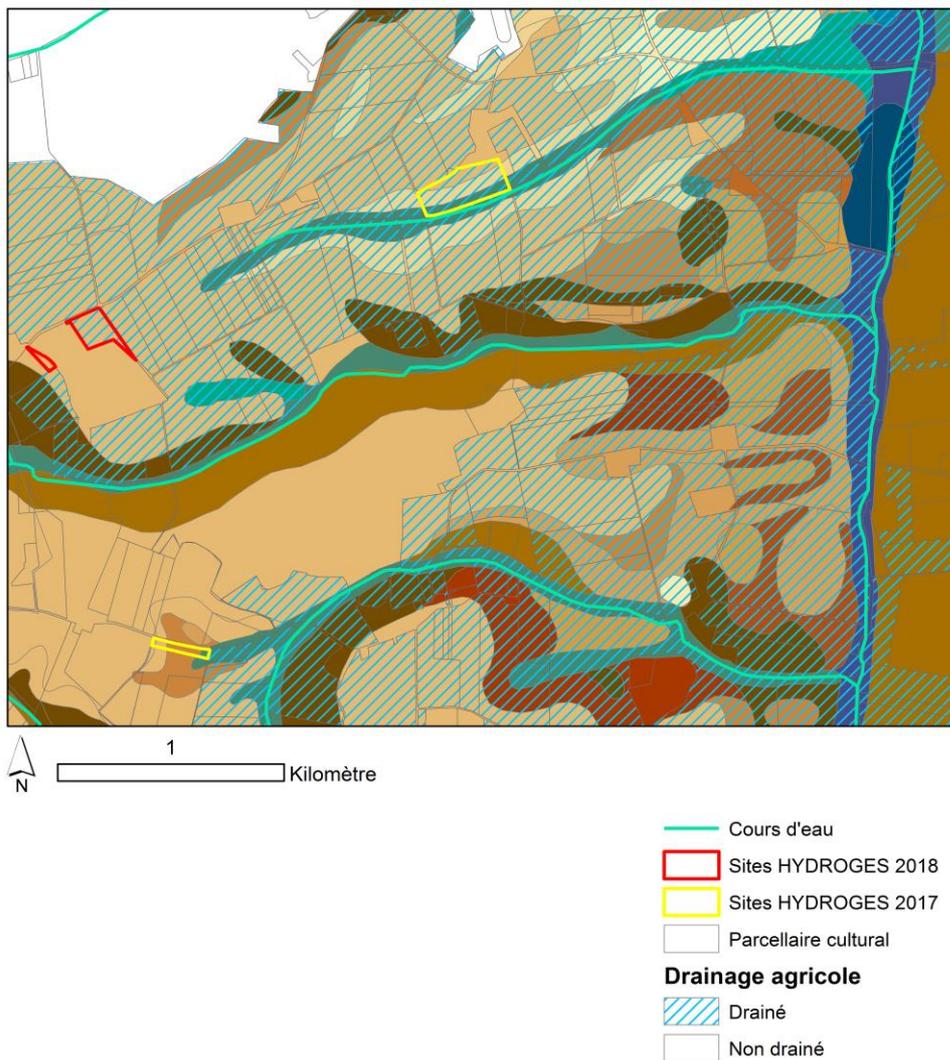


Figure A5 : Localisation des couples de parcelles drainées / non drainées du site OS² sur lesquelles sont réalisées des mesures d'émissions directes de N₂O

2.2.1. MESURES REALISEES

2.2.1.1. Localisation, description des sites :

Les 2 parcelles suivies en 2017 sont sous culture de Blé de Blé. Les sols des 2 parcelles sont des colluviosols assez épais à hydromorphie temporaire peu profonde. Le suivi des mesures sur ces parcelles va du 7 novembre 2016 au 14 juin 2017. Ce couple de parcelles est remplacé par un autre couple pour la campagne 2017-2018.

2.2.1.2. Acquisition des mesures, méthodologie

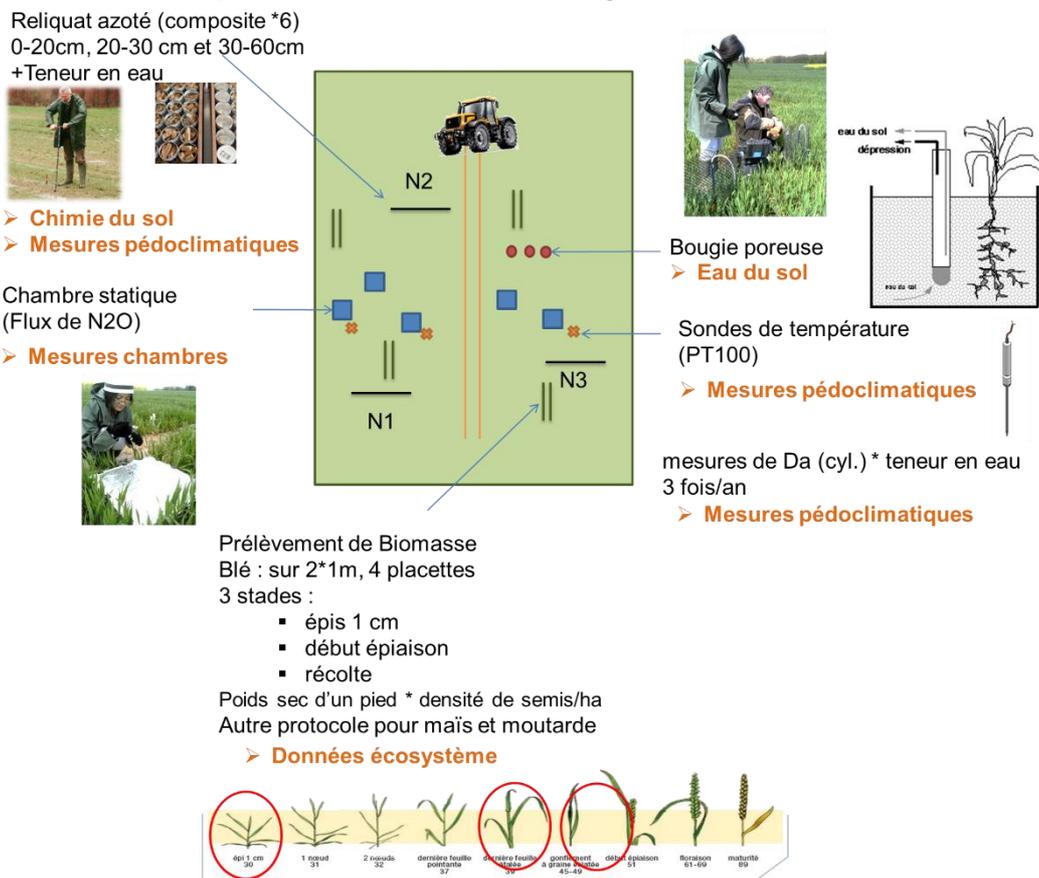


Figure A6 : synthèse des mesures réalisées

2.2.1.3. Caractérisation du sol

Un composite de sol (6 sondages) a été fait sur chaque sites et sur 2 profondeurs : de 0 à 30 cm et de 30 à 60 cm. Les échantillons ont été préparés au laboratoire des terres à l'INRA d'Orléans (séchage à l'air et tamisage à 2 mm).

Les échantillons ont ensuite été analysés par le laboratoire de l'INRA à Arras (LAS) pour déterminer leur texture, pH, teneur en Carbone organique, azote total, ratio C/N.

2.2.1.4. Mesures pédoclimatiques

Les paramètres pédoclimatiques qui ont été mesurés lors de chaque campagne de mesures (1 fois par mois en même temps que les mesures de flux de N₂O) sont :

- La teneur en eau du sol entre 0 et 20 cm de profondeur, entre 20 et 30 cm de profondeur et entre 30 et 60 cm de profondeur.
- La température du sol à 15 cm de profondeur

Les mesures de teneur en eau pondérales sont réalisées par mesures gravimétriques sur un composite de sol issu de 6 sondages à la tarière pédologique. Ces prélèvements sont pesés humides, séchés à l'étuve 24 heures à 105 °c puis pesés sec.

L'humidité pondérale en % est calculée ainsi : $((\text{Poids sol humide} - \text{poids sol sec}) / \text{poids sol sec}) * 100$.

Les mesures de teneur en eau sont ensuite transformées en teneur en eau volumique en multipliant la valeur pondérale par la densité apparente du volume, Humidité pondérale % * densité apparente (g/cm³). Les densités de sol sont mesurées dans les 3 profondeurs de sols 2 à 3 fois par an pour un meilleur ajustement des teneurs en eau volumiques (méthode au cylindre : NF X-31 501).

Les mesures de la température du sol sont mesurées grâce à des sondes de température (PT100) installées à 15 cm de profondeur, la valeur donnée est une moyenne de 3 sondes installées à proximité des chambres statiques, (cf. schéma du dispositif).

2.2.1.5. Mesures des flux de sol de N₂O

Sur chacun des sites, 5 chambres statiques ont été implantées de part et d'autre du passage du tracteur (cf. schéma du dispositif). Les chambres sont des enceintes carrées de 50 cm de côté avec une hauteur d'environ 15 cm qui a été mesurée exactement sur chacune des chambres pour paramétrer le calcul des flux.

Nous avons effectué environ une mesure par mois, avec des mesures plus rapprochées lors des apports d'azote minéral. Les 2 sites ont été mesurés en parallèle, ce qui permet d'avoir des mesures de flux en simultané sur les 2 sites.

La mesure du flux est basée sur 4 prélèvements à la seringue dans chaque enceinte, 1 prélèvement toutes les 30 minutes sur 1 période de temps de 1h30. La valeur mise dans la base de données correspond à la valeur moyenne des 5 flux mesurés (5 chambres) sur chaque site.

Pour le calcul du flux on considère une augmentation linéaire de la concentration de N₂O dans la chambre.

2.2.1.6. Mesures chimiques dans le sol et dans l'eau du sol

Les valeurs de *chimie du sol*, NO₃ et NH₄, mises en base de données sont une moyenne des mesures réalisées sur 3 composites de 6 sondages de sol, cette moyenne est donnée pour trois profondeurs différentes (0-20 cm, 20-30 cm et 30-60 cm). Les échantillons ont été analysés à la Chambre d'Agriculture du Loiret. Les mesures ont été réalisées à chaque date de mesures des flux de N₂O.

Les mesures de *l'eau du sol*, NO₃ et NH₄, ont été faites à partir d'échantillons collectés sur des bougies poreuses à 80 cm de profondeur. La valeur donnée est la moyenne des analyses de prélèvements sur 3 bougies poreuses (cf. Fig: schéma du dispositif).

2.2.1.7. Mesures sur la végétation

Des mesures de biomasse ont été réalisées à 3 stades de la culture du blé : épiaison, floraison et récolte.

Les prélèvements sur le blé sont réalisés sur 4 placettes de 2 fois 1 mètre de longueur et sur le maïs les prélèvements sont de 5 pieds en ligne, 8 fois. Les échantillons de végétaux ont été séchés à 40°C puis broyés et analysés à la Chambre d'Agriculture du Loiret.

Pour calculer les valeurs de biomasse par m², les mesures sont rapportées à la densité de semis mesurée en début de saison culturale après la levée.

2.3. Sous bassin de la Gouethière

Le sous BV de la Gouethière (3.2 km²) est composé de sols hydromorphes très majoritairement drainés. Ce BV a été particulièrement investi dans le cadre du projet ANR Escapade (Franqueville et al., en révision), avec installation d'un dispositif de mesure automatique du débit en sortie d'un drain de ce BV. Par ailleurs, des mesures de N₂O dissous ont été réalisées en 2014-2015 dans 5 drains de ce bassin versant ainsi qu'à son exutoire à 15 dates sur la période 2014-2015. L'exutoire de ce BV constitue le point 1 du réseau de mesure sur le Haut Loir de ce projet

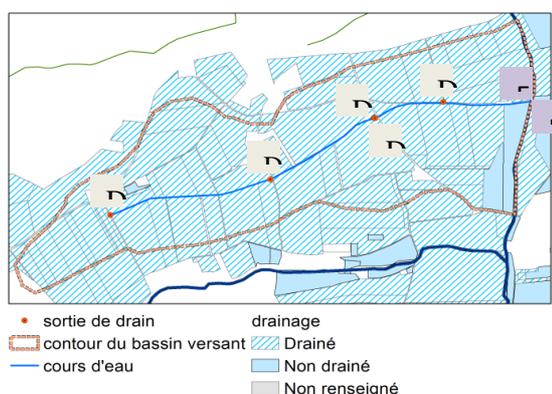


Figure A7 : Sous bassin versant de la Gouethière

ANNEXE 2 : Recueil des protocoles de détermination des formes azotées dissoutes

| | | |
|---|---|---|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 Version 2 Date : 03/03/2017 Page 1/9 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | |

1. Objet et domaine d'application

Ce document présente les différentes étapes pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans des eaux : préparation du matériel, prélèvement au terrain, conditionnement, traitement et conservation des échantillons, analyse en laboratoire.

2. Documents de référence

I-MAT-14 : Instruction d'utilisation du colorimètre Hach Lange DR2800
 I-MAT-13 : Etalonnage du spectrophotomètre Hach Lange DR2800
 E-MAT-32 : Fiche séquence mesures colorimètre (I214)
 E-MAT-31 : Fiche séquence CPG-ECD (I392)
 MO-MET-21 : Préparation de vials destinés à des prélèvements gazeux, utilisation de la rampe à vide

3. Liste de diffusion et si nécessaire niveau de confidentialité

- Agents de terrain
- Laboratoires « chimie » et « gaz »
- Cellule qualité

4. Hygiène et sécurité

- Porter des gants sur le terrain et au laboratoire
- Mesures d'hygiène et de sécurité en lien avec l'utilisation d'aiguilles :
Rappel, une aiguille ça ne se partage pas ! Changer d'aiguille à chaque changement d'utilisateur.
Utiliser les « Sanybox » pour la récupération des aiguilles usagées.
- Porter une blouse et travailler sous hotte pour les analyses de nitrates et ammonium
- Récupérer les déchets chimiques issus des dosages de nitrates et ammonium dans les bidons appropriés (bases et acides minéraux)

5. Principe de la méthode

Ce protocole concerne le dosage des formes suivantes d'azote dissous :

- nitrates : NO_3^- ,
- ammonium : NH_4^+ ,
- nitrites : NO_2^- ,
- N_2O dissous : N_2O ,

dans des eaux de cours d'eau, de sols (piezomètres, bougies poreuses) et de pluie.

6. Contraintes de la méthode

- Conditions climatiques pour faire un travail de qualité sur le terrain
- Régularité des prélèvements (à définir)
- Risques de contamination des échantillons
- Délai de traitement des échantillons de retour au laboratoire

| | Rédacteur | Vérificateur | Approbateur |
|------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| Nom : | Adeline AYZAC | Agnès GROSSEL | Guillaume GIOT |
| Fonction : | AI / Animatrice qualité | Chargée de Recherche | AI / Resp. métrologie |
| Visa : | | | |

| | | |
|---|---|---|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 Version 2 Date : 03/03/2017 Page 2/9 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | |

7. Matériels nécessaires

| Nitrates / ammonium | Nitrites | N ₂ O dissous |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Pots droits vis PP 60ml - Pots droits vis PP 125ml - Seringues PP 20ml - Filtres seringue Acetate de cellulose 0,2µm - Tubes 10ml PP fond rond bouchons à ailettes - Balance I31 - Nacelles de pesée - Fioles jaugées 25ml, 100ml, 250ml - Tubes à essai boro 125x16mm - Tubes à essai boro 150x16mm - Béchers - Micropipette 100-1000µl - Micropipette 1-5ml - Embouts pipettes 1000µl - Embouts pipettes 5ml - Cuves macro PS UV/visible - Colorimètre / spectrophotomètre I214 | <ul style="list-style-type: none"> - Pots droits vis PP 125ml - Balance I31 - Nacelles de pesée - Fioles jaugées 50ml, 100ml - Eprouvettes graduées - Béchers - Micropipette 100-1000µl - Embouts pipettes 1000µl - Flacons à sérum 30ml à sertir - Septums butyl gris - Capsules alu 20mm - Seringues 5ml - Aiguilles 25G-5/8" (orange) - Aiguilles 26G-1" (marron) - Flacons headspace 20ml à sertir - Capsules magnétiques 20mm - CPG-ECD I392(avec seringue 2,5ml RSH + septum GC BTO 17mm) | <ul style="list-style-type: none"> - Pots droits vis PP 125ml - Rampe à vide I370 - Fioles à plasma 125ml vis 40 - Bouchons caoutchouc rouge vis40 - Capsules alu vis40 - Seringues 2ml, 20ml, 50ml - Aiguilles 18G-1 1/2" (rose) - Aiguilles 25G-5/8" (orange) - Aiguilles stériles 26G-1" (marron) - Balance I31 - Table d'agitation (au choix : I376, I380, I389) - Aiguilles double vacuette 0,7x38mm + holder - Flacons headspace 20ml à sertir - Septums butyl gris - Capsules magnétiques 20mm - CPG-ECD I392 (avec seringue 2,5ml RSH + septum GC BTO 17mm) |

8. Réactifs (chimiques et biologiques)

| Nitrates / ammonium | Nitrites | N ₂ O dissous |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Hydroxyde de sodium NaOH 4mol/l - Acide sulfurique H₂SO₄ concentré - Acide salicylique C₇H₆O₃ - Solution étalon NO₃⁻ 1000ppm (Chemlab prête à l'emploi) - Sodium acide salicylique C₇H₅NaO₃ - Sodium citrate C₆H₅Na₃O₇.2H₂O - Sodium tartrate C₄H₄Na₂O₆.2H₂O - Sodium nitroprusside C₅FeN₆Na₂O.2H₂O - Hydroxyde de sodium NaOH micro perles - Sodium hypochlorite NaOCl / H₂O 47-50% - Solution étalon NH₄⁺ 1000ppm (Chemlab prête à l'emploi) - Eau milliQ | <ul style="list-style-type: none"> - Acide chlorhydrique HCl 1mol/l - Hydroxylamine NH₂OH.HCl - Solution étalon NO₂⁻ 1000ppm (Chemlab prête à l'emploi) - Eau milliQ | <ul style="list-style-type: none"> - Azote 4,5 (rampe à vide) - Eau milliQ - Mélanges gaz Saphir N₂O dans N₂ à 400ppb, 700ppb, 1000ppb, 1500ppb (pour calibrage CPG-ECD) |

9. Contenu du protocole expérimental

| | | |
|---|---|---|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 Version 2 Date : 03/03/2017 Page 3/9 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | |

NITRATES ET AMMONIUM

| | |
|--------------------------|--|
| Préparation | <ul style="list-style-type: none"> - Prévoir des pots à bouchons vissant blanc ou rouge de 60ml (x nombre de points de prélèvement) et 125ml (quelques-uns) |
| Sur le terrain | <ul style="list-style-type: none"> - Prélever directement au minimum environ 10ml dans les pots à bouchons vissant blanc ou rouge - Conserver dans une glacière |
| De retour au labo | <ul style="list-style-type: none"> - Filtrer un aliquot de 10ml des eaux prélevées, sur filtres seringues en acétate de cellulose à 0,2mm, dans des tubes de 10ml à bouchons à ailettes rouge - Conserver au réfrigérateur |

| | | |
|---|---|--|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | Version 2 Date : 03/03/2017 Page 4/9 |

Dosage des nitrates par colorimétrie
Réactifs :

Réactif R1 : 5g d'acide salicylique + 95ml d'acide sulfurique concentré dans une fiole de 100ml (à préparer la veille, stable 7 jours, à conserver à l'obscurité)

Réactif R2 : NaOH 4mol/l (solution en bouteilles prêtes à l'emploi)

NB : 1l de R1 et 100ml de R2 permettent le dosage des nitrates dans environ 3 séries de 50 échantillons (standards et contrôles tous les 10 échantillons compris)

Gamme d'étalonnage :

0 à 200 mg/l NO₃⁻

Préparation par dilutions dans l'eau milliQ à partir d'une solution standard (A) à 1000mg/l (Chemlab prête à l'emploi)

Préparer une solution mère (B) à 100mg/l: diluer 2,5ml de (A) dans une fiole de 25ml

Puis dans des fioles de 25ml, introduire les volumes suivants de solutions mères indiquées pour obtenir les concentrations souhaitées :

- 0mg/l
- 1mg/l >>> 250µl de solution (B)
- 2mg/l >>> 500µl de solution (B)
- 5mg/l >>> 1,25ml de solution (B)
- 10mg/l >>> 2,5ml de solution (B)
- 20mg/l >>> 500µl de solution (A)
- 50mg/l >>> 1,25ml de solution (A)
- 100mg/l >>> 2,5ml de solution (A)
- 20 mg/l >>> 5ml de solution (A)

... / ...

... / ...

Dosage :

Dans un tube à essai (utiliser les plus bas, 125x16mm) :

- Introduire 0,250ml d'échantillon / standard / blanc
- Ajouter 0,500ml de R1
- Agiter immédiatement puis laisser reposer 30min à température ambiante
- Ajouter 5ml de R2
- Agiter et laisser reposer 1h

Transférer 3ml dans une cuve à usage unique macro PS UV/visible

Mesurer l'absorbance à 410nm (voir I-MAT-13 et I-MAT-14, utiliser E-MAT-32)

La coloration est stable pendant 12h

| | | |
|---|---|--|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | Version 2 Date : 03/03/2017 Page 6/9 |

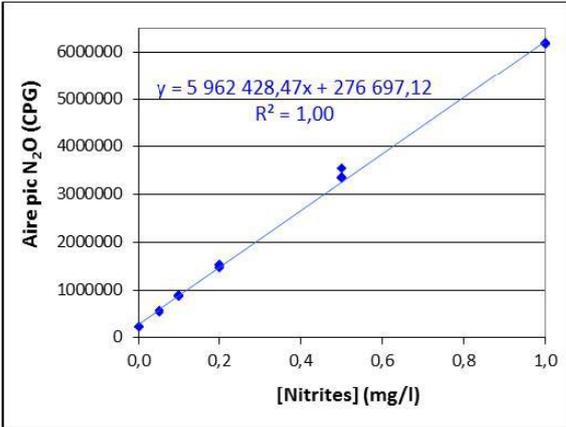
| | |
|--|--|
| Dosage de l'ammonium par colorimétrie | <p><i>Réactifs :</i> Réactif R1 : dans une fiole de 250ml, dissoudre 8,5g de sodium salicylique + 6,25g de sodium citrate + 6,25g de sodium tartrate + 30mg de sodium nitroprusside dans de l'eau milliQ Réactif R2 : dans une fiole de 250ml, dissoudre 7,5g de NaOH dans environ 200ml d'eau milliQ, laisser refroidir, puis ajouter 2,5ml de sodium hypochlorite et compléter avec de l'eau milliQ Préparer les réactifs 24h à l'avance et les conserver à l'obscurité NB : 250ml de R1 et 250ml de R2 permettent le dosage de l'ammonium dans environ 80 échantillons (standards et contrôles tous les 10 échantillons compris)</p> <p><i>Gamme d'étalonnage :</i> 0 à 5 mg/l NH₄⁺ Préparation par dilution dans l'eau milliQ à partir d'une solution standard (A) à 1000mg/l (Chemlab prête à l'emploi) Préparer une solution mère (B) à 100mg/l : diluer 2,5ml de (A) dans une fiole de 25ml Préparer une solution mère (C) à 10mg/l : diluer 250µL de (A) dans une fiole de 25ml Puis dans des fioles de 25ml, introduire les volumes suivants de solutions mères indiquées pour obtenir les concentrations souhaitées :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0mg/l - 0,05mg/l >>> 125µl de solution (C) - 0,1mg/l >>> 250µl de solution (C) - 0,2mg/l >>> 500µl de solution (C) - 0,5mg/l >>> 1,25ml de solution (C) - 1mg/l >>> 2,5ml de solution (C) - 2mg/l >>> 500µl de solution (B) - 5mg/l >>> 1,25ml de solution (B) <p><i>Dosage :</i> Dans un tube à essai (utiliser les plus hauts, 150x16mm) :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Introduire 2,5 mL d'échantillon / standard / blanc dans le cas d'une gamme basse - Ajouter 2,5 mL de R1 - Agiter puis laisser reposer 15 min - Puis ajouter 2,5 mL de R2 - Agiter et laisser reposer 1h <p>Transférer 3 mL dans une cuve à usage unique macro PS UV/visible Mesurer l'absorbance à 655 nm (voir I-MAT-13 et I-MAT-14, utiliser E-MAT-32) La coloration est stable pendant une journée</p> |
|--|--|

NITRITES

| | | |
|---|---|--|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | Version 2 Date : 03/03/2017 Page 6/9 |

| | |
|-----------------------|--|
| Préparation | <p>- <i>Prévoir :</i> Des pots à bouchons vissant blanc ou rouge de 125ml (pour le prélèvement direct de l'eau)</p> <p>- <i>Réactif :</i> Réaliser un mélange acide chlorhydrique HCl 1M + hydroxylamine NH₂OH.HCl 0,04M dans les proportions 2/3 + 1/3 Hydroxylamine 0,04M (= 2,78 g/l) : prendre une fiole jaugée de 100ml, y dissoudre 278mg (soit 0,2780g) de NH₂OH.HCl avec de l'eau milliQ, compléter au trait de jauge Dans un bécher, mélanger 100ml d'acide chlorhydrique 1M (prêt à l'emploi) et 50ml d'hydroxylamine 0,04M, introduits à l'aide d'éprouvettes graduées</p> <p>- <i>Préparer x flacons à sérum de 30ml</i> x = (nombre de points de prélèvements + nombre d'étalons) x 3 répétitions + quelques-unes Dans chaque flacon de 30ml, introduire à la micropipette 1ml du mélange préparé Placer un septum gris et une capsule alu grise sur le col de la fiole et serrer Identifier les fioles par inscription de NIT-... sur la capsule alu Stocker les fioles au réfrigérateur à 4°C environ</p> <p>- <i>Préparer x vials « CPG » de 20ml</i> Un vial par flacon de 30ml Sur chaque vial de 20ml, placer un septum gris et une capsule dorée magnétique, et serrer (pas de mise sous vide nécessaire, serrer à l'air ambiant) Identifier les vials par inscription de NIT-... sur la capsule dorée</p> <p><i>Gamme d'étalonnage :</i> 0 à 1 mg/l NO₂⁻ A partir d'une solution mère à 1000mg/l NO₂⁻ (Chemlab prête à l'emploi) > Préparer une solution (B) à 10mg/l NO₂⁻ : 500µL dans une fiole de 50ml > A partir de la solution (B), dans des fioles de 50ml - 0mg/l >>> x - 0,05mg/l >>> 250µl - 0,1mg/l >>> 500µl - 0,2mg/l >>> 1ml - 0,5mg/l >>> 2,5ml - 1mg/l >>> 5ml</p> |
| Sur le terrain | <p>- Prélever directement l'eau dans des pots à bouchons vissant blanc ou rouge de 125ml</p> <p>- Injecter 5ml d'échantillon d'eau dans les flacons de 30ml contenant le mélange NH₂OH/HCl à l'aide d'une seringue de 5ml et d'une aiguille 26G-1" (marron)</p> <p>- Pour éviter tout risque de contamination, penser à changer de seringue et d'aiguille à chaque nouvel échantillon d'eau</p> <p>- Conserver dans une glacière</p> |

| | | |
|---|---|--|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | Version 2 Date : 03/03/2017 Page 7/9 |

| | |
|--|--|
| De retour au labo | <ul style="list-style-type: none"> - Traiter la gamme d'étalons selon le même protocole que celui du prélèvement des échantillons sur le terrain : injecter 5ml de chaque solution étalon préalablement préparée dans les flacons de 30ml - Prélever 5ml de l'atmosphère des flacons « échantillons terrain » et injecter dans des vials de 20ml sertis à l'air ambiant à l'aide d'une seringue de 5ml et d'une aiguille 25G-5/8'' (orange) - Pour éviter tout risque de contamination, changer de seringue et d'aiguille à chaque changement d'échantillon - Procéder de même pour l'échantillonnage de l'atmosphère des fioles « étalons » mais le lendemain (attendre J+1 par rapport à l'injection d'eau, la réaction n'est pas instantanée) |
| Dosage des nitrites par CPG-ECD | <p>La concentration en nitrites est proportionnelle à la quantité de N₂O gazeux dégagée par réaction avec l'hydroxylamine.</p> <p>Mesurer la concentration en N₂O au CPG-ECD dans chaque vial de 20ml (« échantillons terrain » + « étalons ») (utiliser E-MAT-31)</p> <p>Tracer une droite d'étalonnage à partir de la gamme de concentrations en NO₂⁻ connues (0 à 1 mg/l) tel que dans l'exemple ci-dessous :</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Calculer la concentration en nitrites dans les eaux prélevées sur le terrain via la droite d'étalonnage de type y=ax+b tel que :</p> $[\text{NO}_2](\text{mg/l}) = (\text{Aire pic N}_2\text{Og (CPG)} - b) / a$ |

N₂O DISSOUS

| | | |
|---|---|--|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | Version 2 Date : 03/03/2017 Page 6/9 |

| | |
|-----------------------|---|
| Préparation | <p>- <i>Prévoir :</i> Des pots à bouchons vissant blanc ou rouge de 125ml (pour le prélèvement direct de l'eau)</p> <p>- <i>Réactif :</i> Réaliser un mélange acide chlorhydrique HCl 1M + hydroxylamine NH₂OH.HCl 0,04M dans les proportions 2/3 + 1/3 Hydroxylamine 0,04M (= 2,78 g/l) : prendre une fiole jaugée de 100ml, y dissoudre 278mg (soit 0,2780g) de NH₂OH.HCl avec de l'eau milliQ, compléter au trait de jauge Dans un bécher, mélanger 100ml d'acide chlorhydrique 1M (prêt à l'emploi) et 50ml d'hydroxylamine 0,04M, introduits à l'aide d'éprouvettes graduées</p> <p>- <i>Préparer x flacons à sérum de 30ml</i> x = (nombre de points de prélèvements + nombre d'étalons) x 3 répétitions + quelques-unes Dans chaque flacon de 30ml, introduire à la micropipette 1ml du mélange préparé Placer un septum gris et une capsule alu grise sur le col de la fiole et serrer Identifier les fioles par inscription de NIT-... sur la capsule alu Stocker les fioles au réfrigérateur à 4°C environ</p> <p>- <i>Préparer x vials « CPG » de 20ml</i> Un vial par flacon de 30ml Sur chaque vial de 20ml, placer un septum gris et une capsule dorée magnétique, et serrer (pas de mise sous vide nécessaire, serrer à l'air ambiant) Identifier les vials par inscription de NIT-... sur la capsule dorée</p> <p><i>Gamme d'étalonnage :</i> 0 à 1 mg/l NO₂⁻ A partir d'une solution mère à 1000mg/l NO₂⁻ (Chemlab prête à l'emploi) > Préparer une solution (B) à 10mg/l NO₂⁻ : 500µL dans une fiole de 50ml > A partir de la solution (B), dans des fioles de 50ml</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0mg/l >>> x - 0,05mg/l >>> 250µl - 0,1mg/l >>> 500µl - 0,2mg/l >>> 1ml - 0,5mg/l >>> 2,5ml - 1mg/l >>> 5ml |
| Sur le terrain | <p>- Prélever directement l'eau dans des pots à bouchons vissant blanc ou rouge de 125ml</p> <p>- Injecter 5ml d'échantillon d'eau dans les flacons de 30ml contenant le mélange NH₂OH/HCl à l'aide d'une seringue de 5ml et d'une aiguille 26G-1" (marron)</p> <p>- Pour éviter tout risque de contamination, penser à changer de seringue et d'aiguille à chaque nouvel échantillon d'eau</p> <p>- Conserver dans une glacière</p> |

| | | |
|---|---|---|
|  | Protocole expérimental | Réf : PX-MET-07 Version 2 Date : 03/03/2017 Page 9/9 |
| | Protocole de terrain et laboratoire pour la détermination de différentes formes d'azote dissous dans l'eau | |

| | |
|---|---|
| Dosage du N₂O dissous par CPG-ECD | <p>... / ...</p> <ul style="list-style-type: none"> - Agiter toutes les fioles sur table d'agitation orbitale pendant 2h à 180 rpm - Prélever à l'aide d'une double aiguille l'atmosphère des fioles à plasma dans des vials de 20ml préalablement mis sous vide <p>La méthode de calcul du N₂O dissous est basée sur l'équilibre phase liquide – phase gazeuse. L'équilibre de concentration en N₂O entre une phase aqueuse et une phase gazeuse est régi par la loi de Henry. Cette relation est utilisée pour déduire la concentration dans la phase aqueuse à partir de la pression partielle mesurée dans la phase gazeuse après établissement d'un équilibre chimique.</p> <p>Mesurer la concentration en N₂O dans chacun des vials de 20ml au CPG-ECD, préalablement calibré à l'aide de gaz étalons (mélanges Saphir N₂O dans N₂ à 400ppb, 700ppb, 1000ppb, 1500ppb ; 3 répétitions par point) (utiliser E-MAT-31)</p> <p>Pour une solution donnée, la constante de Henry dépend de la température. Dans l'eau pure la constante de Henry H est calculée selon l'équation suivante :</p> <p>(<i>éq. 1</i>) $H = \exp (A + B/T + C \times \ln(T))$ avec :</p> <p style="margin-left: 40px;">A = 148.1 B = 8610 C = 20.266 T = température en K (= T°C + 273.15)</p> <p>La concentration en N₂O dissous est calculée selon :</p> <p>(<i>éq. 2</i>) $C_{aq} = H \times C_{gv} \cdot 10^{-6} \times \left[1 + \frac{101.325 V_g}{H \times V_l \times R \times (273.15 + T)} \right]$</p> <p>avec :</p> <p style="margin-left: 40px;">C_{aq} = concentration en N₂O dissous en mol/l C_{gv} = concentration en N₂O en ppm(v) mesurée au CPG-ECD dans le vial de 20ml H = constante de Henry en M.atm⁻¹ (cf. (<i>éq. 1</i>)) V_g = volume de gaz dans la fiole (60ml) V_l = volume de liquide dans la fiole (90ml) R = constante des gaz parfaits = 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹ T = température en °C</p> <p>On pourra exprimer la concentration en N₂O dissous en nanomol/l : C_{aq} × 10⁹ ou en µgN/l : C_{aq} × 10⁹ × 28/1000</p> |
|---|---|

| | | |
|--|---|---|
|  <p>UPMC UNIVERSITÉ PARIS SORBONNE UNIVERSITÉS metis UMR 7619</p> | <p>Protocole</p> <p>Protocole de dosage de l'ammonium</p> | <p>P-MET-NH₄-01 Version : 1 Création : 18/09/2017 Page 1 sur 2</p> |
|--|---|---|

1 OBJET

Ce document décrit le protocole d'analyse de l'ammonium par spectrophotométrie UV/visible utilisé dans l'UMR 7619 Metis.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole s'applique à la détermination de la concentration de l'ammonium des eaux de surface et souterraines avec l'automate Gallery.

La méthode de référence est la norme ISO 7150

3 MODE OPERATOIRE

3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en plastique d'un litre puis filtrés au laboratoire sur des filtres GF/F de porosité 0.7µm. Les échantillons sont ensuite placés dans des flacons de 40 ml en polypropylène et conservés au congélateur jusqu'à leurs analyses.

3.2 Principe

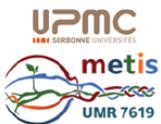
L'ammonium présent dans l'eau réagit avec les ions hypochlorites générés par l'hydrolyse du dichloroisocyanurate de sodium, en milieu alcalin, pour former de la monochloramine. Celle-ci réagit avec les ions salicylate, en présence de nitroprussiate de sodium à un pH d'environ 12,6 pour former un composé bleu. L'absorbance de ce composé est mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 660 nm et la concentration en ammonium est obtenue au moyen de la droite d'étalonnage.

Le domaine de mesure est de 0 à 50 mg NH₄/L

3.2.1 Réactifs

- Salicylate de sodium (R1)
- Nitroprussiate de sodium (R1)
- Citrate de sodium (R1)
- Hydroxyde de sodium (R2)
- Dichloroisocyanurate de sodium (R2)

| | Rédacteur | Vérificateur | Approbateur |
|-----------------|---|-------------------------|--------------------|
| Nom | A. MARTINEZ | J. GARNIER | J.M. MOUCHEL |
| Fonction | Responsable technique du pôle C-Nuts | Directrice de Recherche | Directeur de l'UMR |
| Date | | | |
| Visa | | | |

| | | |
|--|---|---|
|  <p>UPMC UNIVERSITÉ PARIS SORBONNE UNIVERSITÉS metis UMR 7619</p> | <p>Protocole</p> <p>Protocole de dosage de l'ammonium</p> | <p>P-MET-NH₄-01 Version : 1 Création : 18/09/2017 Page 2 sur 2</p> |
|--|---|---|

3.3 Etalonnage

Calibration linéaire. Gamme étalon de 0,4 à 1,6 mg N/L. Elle est réalisée en effectuant des dilutions à partir d'une solution mère à 1000 mg/L NH₄.

3.4 Analyse

Les analyses sont effectuées à l'aide de l'analyseur automatique Gallery. Les résultats sont automatiquement calculés par l'analyseur à l'aide de la droite d'étalonnage et exprimés en mg-N/L.

La limite de détection du Gallery est 0,0013 mg N/L.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Protocole</p> <p>Protocole de dosage du nitrate</p> | <p>P-MET-NO₃-01 Version : 1 Création : 19/09/2017 Page 1 sur 2</p> |
|---|--|---|

1 OBJET

Ce document décrit le protocole d'analyse du nitrate par spectrophotométrie UV/visible utilisé dans l'UMR 7619 Metis.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole s'applique à la détermination de la concentration du nitrate des eaux de surface et souterraines avec l'automate Gallery.

La méthode de référence est la norme ISO-DIS 15923-1

3 MODE OPERATOIRE

3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en plastique d'un litre puis filtrés au laboratoire sur des filtres GF/F de porosité 0.7µm. Les échantillons sont ensuite placés dans des flacons de 40 ml en polypropylène et conservés au congélateur jusqu'à leurs analyses.

3.2 Principe

Le nitrate est réduit en nitrite par l'hydrazine en milieu alcalin. La totalité des ions nitrite réagissent avec la sulfanilamide et le N-(1-naphtyl) éthylènediamine dichlorohydrate en milieu acide pour former un complexe coloré rose. L'absorbance de ce composé est mesurée à une longueur d'onde de 540 nm et la concentration en nitrate est obtenue au moyen de la droite d'étalonnage.

Le domaine de mesure est de 0,2 à 20 mg N/L

3.2.1 Réactifs

- Hydroxyde de Sodium (R1)
- Hydrazine (R2)
- Sulfate de cuivre (R2)
- Sulfate de zinc (R2)
- Sulfanilamide (R3)
- Acide phosphorique (R3)
- N-(1-naphtyl) éthylènediamine (R3)

| | Rédacteur | Vérificateur | Approbateur |
|-----------------|---|-------------------------|--------------------|
| Nom | A. MARTINEZ | J. GARNIER | J.M. MOUCHEL |
| Fonction | Responsable technique du pôle C-Nuts | Directrice de Recherche | Directeur de l'UMR |
| Date | | | |
| Visa | | | |

| | | |
|--|---|---|
|  UPMC UNIVERSITÉ PARIS SORBONNE UNIVERSITÉS metis UMR 7619 | Protocole Protocole de dosage du nitrate | P-MET-NO ₃ -01 Version : 1 Création : 19/09/2017 Page 2 sur 2 |
|--|---|---|

3.3 Etalonnage

Calibration linéaire. Gamme étalon de 0,5 à 5,6 mg N/L. Elle est réalisée en effectuant des dilutions à partir d'une solution mère à 1000 mg/L NO₃.

3.4 Analyse

Les analyses sont effectuées à l'aide de l'analyseur automatique Gallery. Les résultats obtenus correspondent à la somme des concentrations de nitrate et de nitrite, ceux du nitrite sont donc à soustraire du total. Les résultats sont automatiquement calculés par l'analyseur à l'aide de la droite d'étalonnage et exprimés en mg-N/L.

La limite de détection du Gallery est 0,0073 mg N/L.

| | | |
|--|---|---|
|   UMR 7619 | Protocole Protocole de dosage du nitrite | P-MET-NO ₂ -01 Version : 1 Création : 18/09/2017 Page 1 sur 2 |
|--|---|---|

1 OBJET

Ce document décrit le protocole d'analyse du nitrite par spectrophotométrie UV/visible utilisé dans l'UMR 7619 Metis.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole s'applique à la détermination de la concentration du nitrite des eaux de surface et souterraines avec l'automate Gallery.

La méthode de référence est la norme ISO 13395 :1996

3 MODE OPERATOIRE

3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en plastique d'un litre puis filtrés au laboratoire sur des filtres GF/F de porosité 0.7µm. Les échantillons sont ensuite placés dans des flacons de 40 ml en polypropylène et conservés au congélateur jusqu'à leurs analyses.

3.2 Principe

La quantité de nitrite est déterminée par diazotation avec de la sulfanilamide et couplé au N-(1-naphtyl) éthylènediamine pour former un complexe coloré rose qui est mesuré par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 540 nm. La concentration en nitrite est obtenue au moyen de la droite d'étalonnage.

Le domaine de mesure est de 0,003 à 0,6 mg N/L

3.2.1 Réactifs

- Hydroxyde de Sodium (R1)
- Hydrazine (R2)
- Sulfate de cuivre (R2)
- Sulfate de zinc (R2)
- Sulfanilamide (R3)
- Acide phosphorique (R3)
- N-(1-naphtyl) éthylènediamine (R3)

| | Rédacteur | Vérificateur | Approbateur |
|----------|---|-------------------------|--------------------|
| Nom | A. MARTINEZ | J. GARNIER | J.M. MOUCHEL |
| Fonction | Responsable technique du pôle C-Nuts | Directrice de Recherche | Directeur de l'UMR |
| Date | | | |
| Visa | | | |

| | | |
|---|---|---|
|  | Protocole Protocole de dosage du nitrite | P-MET-NO ₂ -01 Version : 1 Création : 18/09/2017 Page 1 sur 2 |
|---|---|---|

1 OBJET

Ce document décrit le protocole d'analyse du nitrite par spectrophotométrie UV/visible utilisé dans l'UMR 7619 Metis.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole s'applique à la détermination de la concentration du nitrite des eaux de surface et souterraines avec l'automate Gallery.

La méthode de référence est la norme ISO 13395 :1996

3 MODE OPERATOIRE

3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en plastique d'un litre puis filtrés au laboratoire sur des filtres GF/F de porosité 0.7µm. Les échantillons sont ensuite placés dans des flacons de 40 ml en polypropylène et conservés au congélateur jusqu'à leurs analyses.

3.2 Principe

La quantité de nitrite est déterminée par diazotation avec de la sulfanilamide et couplé au N-(1-naphtyl) éthylènediamine pour former un complexe coloré rose qui est mesuré par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 540 nm. La concentration en nitrite est obtenue au moyen de la droite d'étalonnage.

Le domaine de mesure est de 0,003 à 0,6 mg N/L

3.2.1 Réactifs

- Hydroxyde de Sodium (R1)
- Hydrazine (R2)
- Sulfate de cuivre (R2)
- Sulfate de zinc (R2)
- Sulfanilamide (R3)
- Acide phosphorique (R3)
- N-(1-naphtyl) éthylènediamine (R3)

| | Rédacteur | Vérificateur | Approbateur |
|-----------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------|
| Nom | A. MARTINEZ | J. GARNIER | J.M. MOUCHEL |
| Fonction | Responsable technique du pôle C-Nuts | Directrice de Recherche | Directeur de l'UMR |
| Date | | | |
| Visa | | | |

| | | |
|--|---|---|
|   UMR 7619 | Protocole Protocole de dosage du N₂O dissous dans l'eau | P-MET-N ₂ O-01 Version : 1 Création : 27/07/2017 Page 1 sur 2 |
|--|---|---|

1 OBJET

Ce document décrit le protocole d'analyse du N₂O dissous par chromatographe en phase gazeuse utilisé dans l'UMR 7619 Metis.

2 DOMAINE D'APPLICATION

Ce protocole s'applique à la détermination de la concentration du N₂O dissous des eaux de surface et souterraines avec le chromatographe en phase gazeuse Perichrom équipé d'un détecteur ECD.

3 MODE OPERATOIRE

3.1 Préparation des échantillons

Prélever l'échantillon d'eau brute et remplir doucement un flacon en verre de 120 ml à ras bord, ajouter 5 gouttes de HgCl₂ à 6% et serrer en vérifiant qu'il ne reste pas de bulles d'air dans le flacon.

Les échantillons peuvent être conservés plusieurs mois, de préférence à l'obscurité, au réfrigérateur et ouverture vers le bas.

| | Rédacteur | Vérificateur | Approbateur |
|-----------------|---|-------------------------|--------------------|
| Nom | A. MARTINEZ | J. GARNIER | J.M. MOUCHEL |
| Fonction | Responsable technique du pôle C-Nuts | Directrice de Recherche | Directeur de l'UMR |
| Date | | | |
| Visa | | | |

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Protocole</p> <p>Protocole de dosage du N₂O dissous dans l'eau</p> | <p>P-MET-N₂O-01 Version : 1 Création : 27/07/2017 Page 2 sur 2</p> |
|---|--|---|

3.2 Principe

La méthode d'analyse du N₂O avec le chromatographe Perichrom repose sur le dosage par CPG du N₂O dissous dans l'eau, déplacé par un courant de gaz, concentré sur un piège puis introduit dans le chromatographe. Ces opérations sont réalisées par l'emploi de la platine D.R.I. (désorption - concentration - introduction) couplée à un chromatographe équipé d'un détecteur à capture d'électrons.

Au cours de l'étape de désorption, l'échantillon d'eau dont on veut déterminer la teneur en N₂O dissous est placé dans un barboteur où passe un courant gazeux d'argon - méthane 90/10 qui entraîne le N₂O dissous. Ce courant vecteur est alors chargé de vapeur d'eau, qui risque de gêner le piégeage du N₂O sur le tamis moléculaire destiné à la concentration (cf. ci-dessous). Un piège à eau constitué d'un tube de verre garni de silica-gel, est donc intercalé entre le barboteur et le piège concentrateur.

Au cours de l'étape de concentration, le N₂O désorbé se trouve dilué dans le gaz de balayage, il ne peut pas être dosé directement par chromatographie et doit être concentré. Pour cela, le gaz de balayage traverse le piège à tamis moléculaire refroidi à -120 °C par l'azote liquide.

Au cours de l'étape d'introduction, la rotation d'une vanne de commutation met en communication le piège concentrateur et la colonne chromatographique. Un réchauffement ultra rapide du piège permet d'atteindre 200°C, température à laquelle la désorption du N₂O est complète et quasi instantanée.

3.3 Etalonnage

L'étalonnage est réalisé en effectuant au moins 4 analyses avec le gaz étalon à 50 ppm.

Après la création d'une séquence d'analyse avec les programmes 1 et 2 du chromatographe, on remplit la boucle étalon et on lance l'analyse. On fait trois autres analyses. Il s'agit ensuite d'effectuer la moyenne des surfaces étalon de la journée et introduire cette valeur dans l'équation générale.

3.4 Analyse

Après la création d'une séquence d'analyse avec les programmes 3 et 4 du chromatographe, 20 ml d'échantillon sont introduits dans l'ampoule à désorption. Quand l'analyse est finie, on vide l'ampoule et on effectue deux autres répliquats, soit des triplicats pour chaque échantillon dont on fait *in fine* la moyenne.

3.5 Calculs

Pour chaque replicat :

$$C_{\text{éch}} = [(A_{\text{éch}} / V_{\text{éch}}) / A_{\text{éta.moyenne}}] \times (C_{\text{boucle}}) \times 1000$$

$C_{\text{éch}}$ = concentration de l'échantillon en ng N₂O/L

$A_{\text{éch}}$ = aire de l'échantillon en mV min

$V_{\text{éch}}$ = volume d'échantillon introduit dans ampoule à désorption

C_{boucle} = concentration de N₂O (ng) dans boucle étalon d'un volume de 0,51 ml

$A_{\text{éta.moyenne}}$ = moyenne des aires des étalons de la journée en mV min

On peut exprimer également la concentration en N₂O dissous en µg N/l : $(C_{\text{éch}} \text{ (ng N}_2\text{O/L)} / 1000) \times (28 / 44)$

ANNEXE 3 : Mesures réalisées sur l'eau des sites de l'Orgeval et du Haut Loir

| paramètre | NO ₃ - | NO ₂ - | NH ₄ ⁺ | N ₂ O dissous | N tot | COD | PO ₄ | Cl | Cl dis | O2 dis |
|-----------|-------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-----------------|------|--------|--------|
| unité | mgN/l | mgN/l | mgN/l | ugN/l | mgN/l | mgC/l | mgP/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| Haut-Loir | x | x | x | x | x | x | | | | |
| Orgeval | x | x | x | x | | x | x | x | x | x |

| paramètre | Cond | SO ₄ | Na | Mg | K | Ca | Eh | pH |
|-----------|--------------------|-----------------|------|------|------|------|----|----|
| unité | μS/cm ² | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mg/L | mV | |
| haut loir | | | | | | | x | x |
| Orgeval | x | x | x | x | x | x | | x |

Cond : conductivité

Eh : Potentiel d'oxydo réduction