Modélisation de la volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier sur parcelle agricole

Sophie Génermont

▶ **To cite this version:**

Sophie Génermont. Modélisation de la volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier sur parcelle agricole. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 1996. Français. NNT : . tel-02840611

HAL Id: tel-02840611
https://hal.inrae.fr/tel-02840611

Submitted on 7 Jun 2020

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

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

INRA, Grignon
Unité de Bioclimatologie

Université Paul Sabatier, Toulouse
Laboratoire d'Aérologie

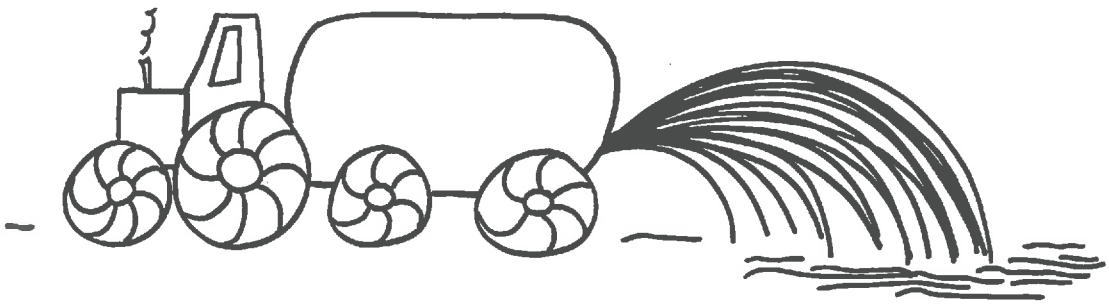
AI TH3
BIBLIOTHÈQUE
MINISTERE DE L'AGRICULTURE
I.N.R.A. - Site AGROPARC
Unité de Bioclimatologie
Domaine Saint-Paul
84914 AVIGNON CEDEX 9
FRANCE
24 OCT. 1996

THESE

Présentée en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université Paul Sabatier
Spécialité : Physico-chimie de l'Atmosphère

MODELISATION DE LA VOLATILISATION D'AMMONIAC APRES EPANDAGE DE LISIER SUR PARCELLE AGRICOLE



Par Sophie Génermont
Ingénieur Agronome de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes

Soutenue le 29 mai 1996 devant la commission d'examen :

MM.	R. ROSSET, Professeur, Université P. Sabatier, Toulouse	Président
	O. van CLEEMPUT, Professeur, Université de Gand	Rapporteur
	B. MARY, Directeur de Recherche, INRA, Laon	Rapporteur
	P. CHASSIN, Directeur de Recherche, INRA, Bordeaux	Examinateur
	R. DELMAS, Professeur, Université P. Sabatier, Toulouse	Examinateur
	P. CELLIER, Directeur de Recherche, INRA, Grignon	Examinateur

Avant-propos

Le travail présenté dans ce mémoire a été mené à l'**Unité de Recherches en Bioclimatologie du Centre INRA de Grignon**. Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, au bon déroulement de cette thèse.

En premier lieu je tiens à exprimer ma gratitude à **Bernard Itier** qui est à l'origine de cette étude. Il a su trouver un sujet très intéressant et qui correspond bien aux préoccupations d'un monde agricole soucieux de respecter son environnement. J'ai apprécié l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et ses conseils, bien qu'en raison d'autres charges, il n'ait pu encadrer ce travail.

Ma plus grande reconnaissance s'adresse à **Pierre Cellier** qui a accepté d'encadrer cette thèse, sur une thématique nouvelle pour son équipe. Il m'a aidée à mener à bien cette étude, en me guidant par ses conseils. Il m'a fait profiter de son expérience tant sur le plan scientifique et en tant que modélisateur, que sur le plan pratique, grâce, en particulier, à sa participation active à toutes les expérimentations. Sa grande disponibilité, et ses qualités professionnelles et humaines ont facilité les échanges, qui ont permis un avancement continu du travail. Je le remercie aussi d'avoir relu et corrigé l'intégralité de ce mémoire. Qu'il trouve ici toute ma gratitude pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder, et pour tous les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je ne sais comment remercier tous mes collègues du groupe "Environnement Atmosphérique et Dispersion Aérienne ", en particulier ceux avec qui j'ai partagé ces journées de "camping", autour d'une caravane transformée en laboratoire de terrain, au mois de mars, sur une parcelle des environs de Rennes, recouverte de lisier. C'est avec eux que j'ai réellement appris ce qu'était un travail d'équipe, et que j'ai pu en apprécier toutes les facettes. Je les remercie pour leur dynamisme, leur bonne humeur, et l'amitié dont ils ont fait preuve à mon égard. Je leur suis reconnaissante d'avoir su m'intégrer dans leur équipe. C'est aussi grâce à cette équipe "performante" que les expérimentations ont pu être menées à bien. Je sais qu'il ne leur a pas toujours été facile de travailler sur une thématique nouvelle, et les remercie d'avoir fait l'effort de s'investir sur des domaines qui ne leur étaient pas familiers.

Les compétences et l'ingéniosité de **Dominique Flura** ont permis de résoudre une grande partie des problèmes rencontrés au cours de cette thèse. Je l'en remercie, et lui sais gré de ses nombreux conseils, pratiques et méthodologiques. Je voudrais qu'il sache que j'ai beaucoup apprécié les moments où nous avons travaillé ensemble, et pendant lesquels il s'est efforcé de me communiquer son savoir et sa pratique.

La gentillesse et la patience de **Brigitte Durand** m'ont soutenue lorsqu'elle m'aidait à me familiariser avec le matériel utilisé en micrométéorologie. Sa contribution à la mise en place du matériel de mesure, et au suivi expérimental m'ont été d'une grande utilité, et je l'en remercie.

Le pragmatisme et l'esprit d'organisation de **Sylvie Masson** se sont révélé très précieux, aussi bien lors de ces expérimentations, que lors de la vie de tous les jours à la station. Je la remercie aussi pour sa contribution à la mise en place des expérimentations.

Je remercie aussi **Patricia Laville** qui a pris part à ce travail expérimental, et qui m'a aidée lors du dépouillement des résultats de ces expérimentations.

Je voudrais aussi remercier **Robert Goujet**, du groupe "Contraintes hydriques", ainsi que deux stagiaires, **Fabienne Taupin** et **Benjamin Loubet**, dont les participations aux expérimentations ont permis d'affiner certaines réflexions.

Mes remerciements vont aussi à **Marina Pavlidès**, dont l'aide dans la recherche bibliographique m'a été très utile, et à **Daniel Poudroux** qui a arbitré certains de mes démêlés avec l'informatique ou avec mon ordinateur parfois récalcitrant.

Les expérimentations ont été mises en place en Bretagne, en raison d'une collaboration étroite avec le **Laboratoire d'Agronomie du Centre INRA du Rheu**. Je remercie toute cette équipe pour l'accueil qu'ils ont su nous réserver. Leur gaieté nous a été d'un soutien constant.

Nous leur devons aussi beaucoup pour le bon déroulement de ces expérimentations, en particulier à **Emmanuel Heumez**, stagiaire, à **Rémi Aubrée** et à **Yannick Fauvel**, qui a en outre réalisé les analyses avec rapidité et bonne humeur.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à **Thierry Morvan**, avec qui nous avons mis au point les protocoles expérimentaux. Grâce à son enthousiasme et à la souplesse dont il a fait preuve, nous avons pu nous plier aux impératifs liés à l'utilisation de deux types de méthodes différents et aux besoins pour l'analyse du modèle.

Cette thèse s'est faite dans le cadre d'une collaboration avec le **Laboratoire d'Aérologie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse**.

Je remercie **Robert Delmas** d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Son expérience et ses conseils, m'ont permis de mieux cibler certains aspects de ce travail, et de mieux appréhender le travail expérimental. Je le remercie également d'avoir bien voulu mettre du matériel du laboratoire a mis à ma disposition lors des expérimentations.

Je n'oublie pas **Corinne Jambert** qui a pris part aux expérimentations.

Mes remerciements vont aussi à **Jean-Pierre Lacaux** et **Louis Labroue** pour l'intérêt qu'ils ont pris à ce travail, et grâce à qui j'ai pu saisir l'opportunité de mettre en place des expérimentations au Niger, en Afrique de l'Ouest.

Je remercie également les membres du jury, qui ont bien voulu juger ce travail. Je suis reconnaissante à **Oswald van Cleemput** et **Bruno Mary**, rapporteurs, ainsi qu'à **Pierre Chassin**, examinateur, d'avoir eu le courage et la patience de lire toutes ces pages, et d'y avoir apporté leurs remarques. Je remercie **Robert Rosset** d'avoir présidé ce jury.

Enfin, que toutes les autres personnes, de Grignon, Rennes, Toulouse, ou d'ailleurs, **parents**, **amis** ou **collègues**, qui ont fait que cette thèse s'est déroulée dans les meilleures conditions souhaitables, soient ici remerciées.

TABLE DES MATIERES

Sommaire

TABLE DES MATIERES

Sommaire

Liste des sigles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 11

A. L'ammoniac dans le cycle de l'azote et dans l'environnement 11

1. Le cycle de l'azote *11*

a. Le cycle naturel de l'azote 11

b. Intervention de l'homme sur le cycle de l'azote 12

2. L'azote ammoniacal *16*

a. Sources d'ammoniac atmosphérique 16

b. Concentrations en azote ammoniacal atmosphérique 17

c. Devenir de l'azote ammoniacal, nuisances et incidences sur l'environnement 19

d. Bilan des sources et puits à l'échelle du globe terrestre 20

3. Récapitulation *22*

B. Mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac 23

1. Equilibres de solubilité de l'ammoniac dans de l'eau pure *23*

a. Equilibres en phase aqueuse 23

b. Passage de la phase aqueuse à la phase gazeuse 27

c. Conséquence de la présence des dérivés ioniques du CO_2 27

2. Diffusion en phase gazeuses *29*

3. Récapitulation *30*

4. Autres sources et puits de l'azote ammoniacal du sol 32
a. Rétention de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique 33
b. Oxydation-réduction (puits ou source, physico-chimique) 35
c. Assimilation par les plantes (puits, biologique) 35
d. Ammonification ou minéralisation (source, biologique) 35
e. Immobilisation ou organisation (puits, biologique) 36
f. Nitrification (puits, biologique) 36
f. Transfert dans le sol (puits ou source, physique) 37
g. Conclusion 38

C. Facteurs influençant la volatilisation d'ammoniac après apport au champ 39

1. Nature du fertilisant 41
a. Engrais chimiques 41
b. Engrais organiques en général 41
c. Les lisiers 43
2. Caractéristiques du sol 47
a. Propriétés physiques du sol influençant la volatilisation d'ammoniac 49
b. Propriétés chimiques du sol influençant la volatilisation d'ammoniac 53
3. Techniques culturales 59
4. Conditions météorologiques 67
5. Techniques de réduction de la volatilisation 78
a. Choix des périodes d'épandage 78
b. Modification des propriétés physiques des sols ou des engrais 78
c. Modification des propriétés chimiques des sols ou des engrais 81
e. Conclusion 84
6. Contradictions apparentes entre les résultats 84
a. Biais dû aux méthodes d'étude de la volatilisation d'ammoniac 85
b. Complexité de l'action des paramètres et des variables sur la volatilisation 86
7. Conclusion 88

D. Conclusion 89

1. Bilan 89
a. Etat des connaissances sur le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac 89
b. Outils d'étude à privilégier 90
2. Orientation des recherches dans le cadre de cette thèse 90

CHAPITRE II
MODELISATION DES FLUX D'AMMONIAC 93

A. Modèles existants 93

1. Modèles empiriques 93

a. Après un apport de sels d'ammonium (Fenn & Kissel, 1973-1976) 93

b. Après un épandage de lisier bovin ou porcin sur sol nu (Sommer, 1991) 93

c. Après un apport de fumier de volaille (Schilke-Gartley & Sims, 1993) 97

d. Après un apport de lisier bovin sur prairie .....

(Katz, Menzi, Fahrni, Neftel et Frick, 1994 et 1996) 98

e. Intégration de ce type de modèles dans d'autres modèles .....

Module effluent pour CERES (Hoffman & Ritchie, 1993) 99

d. Conclusion sur les modèles empiriques disponibles 101

2. Modèles semi-empiriques ou semi-mécanistes 101

a. Après une fertilisation par des effluents de station d'épuration (English *et al.*, 1980) 101

b. Après un apport d'urine au laboratoire (Parton *et al.*, 1981) 103

c. Après un apport d'urée liquide ou d'urine au pâturage (Sherlock & Goh, 1984-1985) 104

d. Conclusion sur les modèles dits semi-mécanistes 106

3. Modèles mécanistes 106

a. Après un apport d'urée en laboratoire (Rachhpal-Singh & Nye, 1984 à 1988) 106

b. Après un apport d'urée au champ (Kirk & Nye, 1991) 109

c. Après un épandage de lisier (van der Molen *et al.*, 1989) 110

b. Après un épandage de lisier (van der Molen *et al.*, 1990 b) 110

4. Conclusions 112

B. Modèle mécaniste élaboré à partir des données bibliographiques sur les mécanismes de la volatilisation d'ammoniac et les facteurs l'influençant 115

1. Structure générale du modèle 115

a. Compartimentation 115

b. Conception générale du modèle 116

c. Précision de quelques notations 117

2. Module des équilibres physicochimiques dans chaque couche de sol 117

3. Module sol des transferts hydriques 119

4. Module sol des transferts thermiques 123

5. Module sol des transferts d'azote ammoniacal entre les couches de sol *123*
a. Transfert de l'azote ammoniacal aqueux : diffusion et convection des solutés 123
b. Diffusion de l'ammoniac en phase gazeuse dans le sol 126
c. Ensemble du module 126
6. Module interface sol-atmosphère : bilan d'énergie de la surface *127*
7. Module atmosphérique du transfert de l'ammoniac dans l'atmosphère *131*
8. Possibilité d'une meilleure prise en compte des pratiques culturales *133*
a. Modification des caractéristiques de surface par la matière sèche du lisier 133
b. Modification des caractéristiques hydrauliques de surface par l'apport 133
c. Enfouissement 134
9. Conclusion *135*

CHAPITRE III
MESURE ET CARACTERISATION DES FLUX D'AMMONIAC 139

A. Objectifs, choix du site et des dispositifs expérimentaux 139
1. Objectifs des expérimentations *139*
a. Validation du modèle de volatilisation 139
b. Aptitude de la méthode aérodynamique simplifiée à suivre les flux d'ammoniac 139
2. Conditions expérimentales *139*
3. Dispositifs expérimentaux *140*

B. Mesures des flux d'ammoniac 143
1. Méthode aérodynamique simplifiée *143*
2. Méthode du bilan de masse *151*
3. Méthode agronomique du bilan ^{15}N *158*

C. Mesure des données, variables et paramètres impliqués dans le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac 161
1. Caractérisation du système à l'épandage *161*
2. Suivi à un pas de temps journalier du complexe sol - lisier *161*
3. Suivi à un pas de temps horaire des variables micrométéorologiques *162*

D. Protocoles annexes 165
1. Volatilisation d'ammoniac pendant l'épandage *165*
2. Emissions de dioxyde de carbone le jour de l'épandage *165*
3. Suivi des émissions de protoxyde d'azote et de méthane *168*
4. Suivi des flux d'oxydes d'azote *169*

5. Conclusions *171*

CHAPITRE IV
RESULTATS EXPERIMENTAUX **173**

A. Résultats **173**

1. Paramètres climatiques et micrométéorologiques *173*

a. Conditions météorologiques 173

b. Paramètres micrométéorologiques 176

2. Evolution du complexe sol-lisier et des horizons de surface *177*

a. Densité apparente des horizons de surface 177

b. Humidité du sol 178

c. Azote ammoniacal dans le sol (sur les placettes) 183

d. pH de la solution de sol 183

3. Concentrations et flux d'ammoniac *185*

a. Concentration ambiante et flux d'ammoniac avant épandage 185

b. Volatilisation d'ammoniac pendant l'épandage 187

c. Dynamique de la volatilisation d'ammoniac 189

d. Variabilité interannuelle 189

e. Effet d'un enfouissement 193

f. Conclusion 193

4. Dynamique des processus concurrents *195*

a. Immobilisation - minéralisation 195

b. Nitrification - dénitrification- lessivage 195

c. Pertes par voies gazeuses 195

d. Conclusion : relation de la volatilisation avec les processus biologiques consommateurs ou producteurs 195

5. Autres composés gazeux *197*

a. Oxydes d'azote 197

b. Protoxyde d'azote 197

c. Méthane 197

d. Dioxyde de carbone 199

B. Méthodologie des mesures de flux d'ammoniac **203**

1. Comparaison des méthodes de mesure de la concentration en ammoniac atmosphérique

Analyse en chimiluminescence - Piégeage dynamique en solution acide *203*

2. Comparaison des méthodes micrométéorologiques de mesure des flux Méthode aérodynamique simplifiée - Méthode du bilan de masse *203*
a. Flux instantané 205
b. Conséquence sur le cumul 205
c. Conclusion 205
3. Exploitation de la complémentarité des deux méthodes micrométéorologiques présentées *205*
4. Comparaison des types de méthodes de mesure des flux Méthodes micrométéorologiques - Méthode du bilan ^{15}N *209*
a. Cas de l'apport en surface 209
b. Cas de l'enfouissement 210
c. Conclusions 211

C. Déterminisme de la dynamique de la volatilisation d'ammoniac 213
1. Rôle des techniques culturales et relation avec les conditions pédo-climatiques *213*
a. Potentiel de volatilisation du lisier 213
b. Effet des conditions de sol 213
c. Effet des conditions environnementales sur l'intensité des flux 214
d. Effet des conditions de mesure sur la cinétique de volatilisation 214
e. Conclusions 214
2. Relation avec les émissions de dioxyde de carbone et les évolutions de pH *215*
a. pH du sol, du lisier et pH initial du complexe sol - lisier 215
b. Après l'épandage 215
c. Conclusion 216

D. Conclusion 217

CHAPITRE V
ANALYSE DE SENSIBILITE ET VALIDATION DU MODELE
DISCUSSION 219

A. Données et variables d'entrée utilisées 219
1. Le lisier *219*
2. Description pédo-chimique du sol *219*
a. Fonctions de pédotransfert 219
b. Isotherme d'adsorption 219
c. pH de la solution du complexe sol + lisier 220
d. Paramètres de description de la surface du sol 220

3. Technique d'enfouissement *220*
4. Données micrométéorologiques *221*

B. Analyse de sensibilité du modèle **223**
1. Equilibres physico-chimiques *223*
a. pH du complexe sol + lisier 223
b. Equilibres de solubilité de l'ammoniac 225
c. Equilibre d'adsorption de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique du sol 227
d. Conclusion 227
2. Transferts d'eau dans le sol *229*
3. Transferts d'azote ammoniacal dans le sol *231*
4. Transfert convectif de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère *231*
a. Longueur de rugosité 231
b. Concentration ambiante en ammoniac atmosphérique 232
5. Enfouissement *232*

C. Calage et validation **235**
1. Calage des modules de description du compartiment sol *235*
a. Première étape de calage : infiltration de l'eau, sur les profils d'humidité 235
b. Deuxième étape de calage : infiltration de l'azote ammoniacal, sur les profils de teneur en azote ammoniacal 237
2. Validation *239*
a. Sur le traitement non enfoui 239
b. Sur le traitement enfoui 241
3. Conclusions *241*

D. Utilisation du modèle dans un objectif d'application **243**
1. Simulation des effets des techniques culturales sur la volatilisation *243*
a. Heure d'apport 243
b. Taille de la parcelle 245
c. Dose de lisier et quantité d'azote ammoniacal 247
2. Simulation des effets des conditions pédo-climatiques sur la volatilisation *248*
a. Humidité initiale du sol 248
b. Rayonnement global, température et vitesse du vent 248
c. Pluviométrie le jour de l'apport 249
3. Conclusion *251*

E. Conclusion **253**
1. Intérêt et limite de ce modèle *253*

2. Améliorations souhaitables *253*
3. Perspectives d'utilisation *254*

CONCLUSION GENERALE **255**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **259**

ANNEXE 1
METHODOLOGIE DES MESURES DES FLUX D'AMMONIAC APRES APPORT D'ENGRAIS SUR TERRES AGRICOLES **279**

A. Méthodes d'estimation des flux **281**
1. Méthodes de bilan *281*
a. Principe 281
b. Suivi simple 281
c. Suivi sur cuvette 282
d. Cas des suivis après marquage de l'ammoniac à l'azote 15 282
e. Avantages et inconvénients des méthodes de bilan 282
2. Méthodes de confinement : méthodes directes *283*
a. Principe 283
b. Enceintes (ou chambres ouvertes) 285
c. Tunnel de ventilation (ou chambre ouverte) 289
d. Limites spécifiques des méthodes de confinement 289
e. Intérêts et limites de ces méthodes s'appliquant sur de petites surfaces 291
4. Méthodes micrométéorologiques *292*
a. Principe 292
b. Méthodes du bilan de masse ou méthode d'intégration horizontale du flux 292
b. Méthodes des corrélations 295
c. Méthodes des gradients 296
5. Etudes comparatives des flux estimés par ces diverses méthodes *299*
a. Méthode des bilans - méthode des enceintes 299
b. Méthodes sur petites surfaces et méthodes micrométéorologiques 300
c. Méthodes micrométéorologiques entre elles 300
6. Conclusion *301*

B. Analyse de la concentration en ammoniac atmosphérique 303

1. Analyse en phase gazeuse 303

a. Principe général 303

b. Spectrométrie d'absorption différentielle 303

c. Spectrométrie à diode laser accordable 303

d. Dérivée première et dérivée seconde du spectre d'absorption 303

e. Photofragmentation et fluorescence induite 304

f. Absorption d'un rayon lumineux induisant une augmentation de température 304

g. Chimiluminescence ou pyrochimiluminescence 305

h. Conclusion 306

2. Piégeage en phase solide 306

a. Principe général 306

b. Capteurs dynamiques 306

c. Capteurs passifs 308

d. Substrats utilisés, mise en place, récupération et analyse 309

3. Piégeage par une solution aqueuse 310

a. Principe général 310

b. Piégeage passif 310

c. Piégeage dynamique 312

d. Solutions de piégeage utilisées 312

4. Méthodologie de l'analyse de l'azote ammoniacal en solution aqueuse 312

a. Principes 312

b. Automatisation 314

5. Avantages et inconvénients des prélèvements par piégeage 314

a. Utilisation pratique 314

b. Interférences 315

6. Etudes comparatives des méthodes d'analyse de concentration en ammoniac gazeux 316

C. Conclusion 319

Références bibliographiques de l'annexe 1 321

ANNEXE 2

FICHES DE SUIVI DE LA VOLATILISATION D'AMMONIAC PENDANT L'APPORT 329

Liste des symboles et abréviations

$AAaq$: azote ammoniacal en solution aqueuse
AAg : azote ammoniacal gazeux
AAs : azote ammoniacal échangeable ou fixé par le complexe argilo-humique
AAt : azote ammoniacal total d'une solution aqueuse (mol/l)
a : albédo (sans unité)
a, b : coefficients de l'isotherme d'adsorption des ions ammonium par les argiles
a_i, b_i : coefficient du modèle d'advection de Itier & Perrier
$a(X)$: activité de l'espèce X en solution aqueuse (mol/l)
b_W : coefficient des fonctions de pédotransfert (sans dimension)
C : concentration d'un scalaire
c_n : chaleur massique à pression constante (J/kg/K)
C_N^{aq} : concentration d'azote ammoniacal aqueux (mol/l)
CEC : capacité d'échange cationique (en méq/100g de sol sec)
D_N^{air} : coefficient de diffusion de l'ammoniac gazeux dans l'air (m^2/s)
D_N^{aq} : coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal aqueux dans le sol (m^2/s)
D_N^g : coefficient de diffusion de l'ammoniac gazeux dans le sol (m^2/s)
D_N^W : coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal aqueux dans l'eau (m^2/s)
e_a : pression atmosphérique (Pa)
F : constante de Faraday ($F = 9{,}648456.10^4$ C)
g : accélération de l'apesanteur ($g = 9{,}81$ m/s^2)
G : densité de flux de chaleur dans le sol (W/m^2)
G_{SOL} : transfert de chaleur dans le sol (W/m^2)
H : densité de flux de chaleur sensible (W/m^2)
h_0 : longueur moyenne des obstacles à la surface du sol (m)
$h_W(\theta_W)$: pression effective (hauteur d'eau) (m)
h_{Wsat} : potentiel matriciel à saturation (m)
$H_W(\theta_W)$: potentiel matriciel (m)
h_v : coefficient d'échange convectif de scalaires (m/s)
H_N : constante de la loi d'Henry pour l'ammoniac (mol/l)
H_3O^+ : proton ou ion hydronium en solution aqueuse
I : force ionique d'une solution (mol/l)
$j\,XX$: numéro de jour du calendrier Julien
JC_{GN} : flux convectif d'azote ammoniacal lié aux transferts gravitaires de l'eau dans le sol (mol/s)
JC_{MN} : flux convectif d'azote ammoniacal lié aux transferts matriciels de l'eau dans le sol (mol/s)
JD_N : flux diffusif d'azote ammoniacal en solution aqueuse dans le sol (mol/s)
JG_W : composante gravitaire du flux d'eau dans le sol (m/s)
JM_W : composante matricielle du flux d'eau dans le sol (m/s)
J_N : flux d'azote ammoniacal en solution aqueuse dans le sol (mol/s)
JV_N : flux diffusif d'ammoniac en phase gazeuse (mol/s)

J_w : flux d'eau dans le sol (m/s)
k : constante de von Karman (k = 0,4)
K : coefficient de transfert (méthode aérodynamique) (m^2/s)
K_{Ac1} : constante d'acidité bicarbonates-carbonates (sans unité)
K_{Ac2} : constante d'acidité cabronates-dioxyde de carbone (sans unité)
K_{AN} : constante d'acidité de l'azote ammoniacal en solution aqueuse (sans unité)
K_E : produit ionique de l'eau ($(mol/l)^2$)
K_h : diffusivité thermique turbulente (m^2/s)
K_{Hc} : constante de la loi d'Henry pour le dioxyde de carbone (atm.l/mol)
K_{HN} : constante de la loi d'Henry pour l'ammoniac (atm.l/mol)
K'_i : coefficient numérique
K_M : coefficient numérique
K_R : coefficient numérique
k_s : conductivité thermique du sol (W/m/K)
K_V : diffusivité turbulente pour le transfert de scalaires (m^2/s)
$K_w(\theta_w)$: conductivité hydraulique (m/s)
K_{Wsat} : conductivité hydraulique à saturation (m/s)
$N\text{-}NH_3$: azote ammoniacal
NH_4^+ s : ions ammonium adsorbés par le complexe argilo-humique
NH_4^+ aq : ions ammonium en phase aqueuse
NH_3 aq : ammoniac en phase aqueuse
NH_3 g : ammoniac gazeux du sol
NH_3 a : ammoniac atmosphérique
NH_4^+ s : ions ammonium
NH_4^+ s : ions ammonium
NH_4^+ s : ions ammonium
NH_4^+ s : ions ammonium
OH^- aq : ion hydroxyde en solution aqueuse
P_{NH3} : pression partielle en ammoniac atmosphérique (atm)
q :
$\overrightarrow{q}$: densité de flux volumique
Q(x) : taux d'émission moyen à la distance x ()
r_{NH_3} : résistance au transfert d'ammoniac gazeux entre la surface et l'atmosphère (s/m)
r : rapport de mélange (kg/kg)
R : constante des gaz parfaits (R = 0,831 atm.l/mol/K)
r_a : résistance aérodynamique au transfert d'ammoniac gazeux (s/m)
r_b : résistance à l'interface au transfert d'ammoniac gazeux (s/m)
R_a : rayonnement atmosphérique (W/m^2)
R_g : rayonnement global (W/m^2)
R_n : densité de flux de rayonnement net (W/m^2)
R_t : rayonnement terrestre (W/m^2)
S_{enc} : surface de l'enceinte (m^2)
r_s : résistance de la surface au transfert d'ammoniac gazeux (s/m)
T : température (K)
T_a : température de l'air (K)
T_{surf} : température de surface (K)
u : vitesse horizontale du vent (m/s)
u' : composante turbulente de la vitesse horizontale du vent (m/s)
u_* : vitesse de frottement (m/s)

V_{enc} : volume de l'enceinte (m^3)
X : fetch ou distance au bord d'attaque de la parcelle par le vent (m)
[X] : concentration molaire de l'espèce X (mol/l)
z : hauteur au-dessus du sol ou profondeur à partir de la surface du sol (m)
z_0 : longueur de rugosité dynamique de la surface (m)
z_{0h} : longueur de rugosité de la surface pour les échanges de masse (m)
z_b : hauteur de la couche limite (m)
Z_X : charge ionique de l'espèce X (C)

α' : coefficient (méthode aérodynamique)
α_t : facteur d'adsorption du rayonnement atmosphérique par la surface (sans unité)
β : rapport de Bowen (sans unité)
ε_a : émissivité de l'atmosphère (sans unité)
ε_1 : émissivité de la surface du sol (sans unité)
γ_X : rayon ionique de l'espèce X (m)
λ : chaleur latente de vaporisation de l'eau (J/kg)
λE : densité de flux de chaleur latente (W/m^2)
λ_{SOL} : conductivité thermique (W/m/K)
λ_X : conductivité limite équivalente de l'ion X en solution aqueuse idéale (s/m)
ρ : densité de l'air (kg/m^3)
ρ_{CO_2} : pression partielle en dioxyde de carbone atmosphérique (ppmv)
ρ_{NH_3} : pression partielle en ammoniac atmosphérique (ppbv ou $\mu g/m^3$)
ρ'_{NH_3} : composante turbulente de la pression partielle en ammoniac atmosphérique (")
ρ_{oNH_3} : pression partielle ambiante en ammoniac atmosphérique (ppbv ou $\mu g/m^3$)
σ : constante de Stephan-Boltzman ($\sigma = 5{,}67.10\text{-}8\ W/m^2/K^4$)
$\eta(X)$: coefficient d'activité de l'espèce chimique X en solution aqueuse (sans unité)
θ_w : humidité volumique (m^3/m^3)
θ_{wfc} : humidité volumique au point de flétrissement (m^3/m^3)
θ_{Wsat} : humidité volumique à saturation (m^3/m^3)
θ_{Wwilt} : humidité volumique à la capacité au champ (m^3/m^3)
Φ : porosité du sol (m^3/m^3)
$\Phi(z)$: densité de flux horizontale à la hauteur z
Φ_{CO_2} : densité de flux de dioxyde de carbone (kg de $C\text{-}CO_2/m^2/s$)
Φ_{NH_3} : densité de flux d'ammoniac (kg de $N\text{-}NH_3/m^2/s$)
Φ_{oNH_3} : densité de flux d'ammoniac à la neutralité thermique (kg de $N\text{-}NH_3/m^2/s$)

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

Figure i : émissions totales d'ammoniac en France en 1990 (CORINAIR, 1994)

Figure ii : émissions d'ammoniac par région en France en 1990 (CORINAIR, 1994)

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.A.1 : cycle simplifié de l'azote terrestre

Figure I.A.2 : particularité du cycle de l'azote dans une exploitation d'élevage intensif de vaches laitières (d'après Van des Meer & Van Uum - Van Lohuyzen, 1986)

Figure I.A.3 : devenir de l'azote pour des élevages de bovins différents par leur mode de conduite (Isermann, 1990)

Figure I.A.4 : flux d'azote dans un atelier d'engraissage de porcs en 1988 et 1989 (Kehr, 1990)

Figure I.A.5. : relation entre la concentration en ammoniac atmosphérique et la densité de bovins sur une période de 19 semaines (Luebs *et al.*, 1973)

Figure I.A.6. : dynamique de l'ammoniac dans l'environnement (Cellier *et al.*, 1996 a)

Figure I.B.1 : influence du pH sur la dissociation de l'ammoniac en solution aqueuse
a) pure
b) en présence des composés dissous du dioxyde de carbone
(Vlek & Craswell, 1981)

Figure I.B.2 : constante des équilibres de dilution et de dissociation de l'azote ammoniacal en solution aqueuse, selon différents auteurs.
a) constante d'acidité b) constante de la loi de Henry

Figure I.B.3 : équilibres physico-chimiques conduisant à la volatilisation d'ammoniac

Figure I.B.4 : évolution du pH en surface après un apport :
a) d'urine (Vertregt & Rutgers, 1988)
b) de lisier porcin (pH initial = 7,6) (Sommer *et al.*, 1991)

Figure I.B.5 : volatilisation d'ammoniac après un apport en surface de NH_4NO_3
(Demeyer *et al.*, 1995)
a) cumuls ajustés avec une équation linéaire du logarithme du temps
b) flux ajustés avec la dérivée de cette équation

Figure I.B.6 : représentation schématique de l'adsorption des ions ammonium par un phyllosilicate

Figure I.B.7 : exemple d'un isotherme d'adsorption des ions ammonium par la fraction solide du sol isotherme de Freundlich (Darrah *et al.*, 1983)

Figure I.B.8 : équilibres physicochimiques impliqués dans le processus de volatilisation d'ammoniac

Figure I.C.1 : influence de la nature des anions sur la volatilisation d'ammoniac après apport de sels d'ammonium (Fenn & Kissel, 1973)

Figure I.C.2 : cinétique de volatilisation d'ammoniac après apport d'urée et de fumier de volaille (Schilke-Gartley & Sims, 1993)

Figure I.C.3 : pertes d'azote par volatilisation après apport de différents engrais minéraux sur un même sol mesurées par la méthode de ventilation forcée (Vlek & Craswell, 1981)

Figure I.C.4 : volatilisation d'ammoniac après des apports de lisiers de vache, de porc et de volaille sur une prairie (Lockyer *et al.*, 1989)

Figure I.C.5 : effet du lisier sur la résistivité de la terre (Plet & Tanguy, 1979)

Figure I.C.6 : effet de la teneur en matière sèche des effluents d'élevage sur la volatilisation d'ammoniac (Sommer & Olesen, 1991)
a) effet global b) mise en évidence d'un "facteur matière sèche"

Figure I.C.7 : comparaison des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac par les engrais chimiques et les engrais organiques (Kolenbrander, 1981)

Figure I.C.8 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après un apport d'urine de vache en surface sur 6 sols (Whitehead & Raistrick, 1993b)

Figure I.C.9 : effet de la réduction de l'infiltration sur la volatilisation d'ammoniac après un apport :
a) lisier de vache appliqué à un taux de 80 m^3/ha (Thompson *et al.*, 1990 a)
b) lisier de porc (Hoff *et al.*, 1981)

Figure I.C.10 : relation entre l'humidité initiale du sol et les pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac sur 10 jours après un apport d'urée en surface (Al-Kanani *et al.*, 1991)

Figure I.C.11 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac pour un sol sableux en fonction de son humidité initiale, après un apport de sulfate d'ammonium (Wahhab *et al.*, 1957)

Figure I.C.12 : influence du pH de la solution contenant l'azote ammoniacal sur la volatilisation d'ammoniac
a) dynamique pour différents pH (Vlek & Stumpe, 1978)
b) pertes totales en fonctions du pH et pour différentes doses d'apport (Mills *et al.*, 1974)

Figure I.C.13 : effet de l'addition d'un composé acide sur la volatilisation d'ammoniac aprè apport d'urée sur un sol sableux contenant 15% de $CaCO_3$ (Fenn & Richards, 1984)

Figure I.C.14 : pertes d'azote après volatilisation d'ammoniac sur 10 jours en fonction du pH atteint en 24 h pour différents engrais minéraux (Whitehead & Raistrick, 1990)

Figure I.C.15 : volatilisation d'ammoniac et évolution du pH de surface après un apport d'urée sur trois sols se différenciant par leur pouvoir tampon (Ferguson *et al.*, 1984)

Figure I.C.16 : volatilisation d'ammoniac en fonction de la capacité d'échange cationique du sol après un apport d'urée

Figure I.C.17 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac pour différentes doses de lisier porcin appliqué sur prairie (Lockyer *et al.*, 1989)

Figure I.C.18 : flux moyens de volatilisation d'ammoniac en fonction du taux d'application du lisier (de vache) pour différentes périodes après l'apport (Thompson *et al.*, 1990 b)

Figure I.C.19 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après apport de solutions d'urée-ammonitrate (33-67 ou 50-50) sur des sols travaillés différemment (Al-Kanani & McKenzie, 1992)

Figure I.C.20 : efficacité de l'enfouissement et/ou de l'injection
a) pour un lisier de porc ($30m^3$/ha) (Sommer, 1993)
b) pour différents sels d'ammonium (550 kg de N-NH3/ha) selon la profondeur d'apport et pour trois sols différents (Fenn & Kissel, 1976)
c) pour de l'ammoniac anhydre en fonction de la profondeur, de l'écartement entre les rangs et de l'humidité du sol (McDowell & Smith, 1958)

Figure I.C.21 : influence de la présence d'un couvert végétal sur la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urine (Whitehead & Raistrick, 1992)

Figure I.C.22 : variabilité des émissions d'ammoniac en fonction des saisons (Sherlock & Goh, 1984) après application d'urée (carrés pleins) et d'urine de mouton (ronds pleins)

Figure I.C.23 : influence de la température sur la volatilisation d'ammoniac après apport de lisier bovin ($30m^3$/ha) (Sommer *et al.*, 1991)

Figure I.C.24 : volatilisation d'ammoniac en fonction de la température (Sommer *et al.*, 1991)

Figure I.C.25 : volatilisation d'ammoniac en fonction de la température de l'air pour les toutes premières heures après apport :
a) d'engrais minéraux (Vlek & Stumpe, 1978)
b) de lisier (Sommer *et al.*, 1991)

Figure I.C.26 : influence de la vitesse du vent sur la volatilisation d'ammoniac après apport de lisier bovin (Thompson *et al.*, 1990b)

Figure I.C.27 : volatilisation d'ammoniac en fonction du taux de balayage des enceintes (équivalent aux vitesses de vent) après apport d'urée (Watkins *et al.*, 1972)

Figure I.C.28 : volatilisation d'ammoniac et évaporation en fonction du taux de balayage des enceintes (équivalent aux vitesses de vent) après apport de sulfate d'ammonium (Vlek & Stumpe, 1978)

Figure I.C.29 : volatilisation d'ammoniac en fonction du taux de renouvellement de l'air dans les enceintes (équivalent aux vitesses de vent) après apport de sulfate d'ammonium (d'après Kissel *et al.*, 1977)

Figure I.C.30 : réduction de la volatilisation d'ammoniac par des pluies survenant
a) 2 heures b) 2 jours après un apport d'urée (Whitehead & Raistrick, 1991)
c) 3 heures après un apport de 150 m^3/ha de lisier de porc (Moal, 1994)

Figure I.C.31 : évolution de la teneur en azote ammoniacal (les pertes sont essentiellement liées à la volatilisation d'ammoniac), de la teneur en matière sèche et de la concentration en azote ammoniacal du lisier bovin après application (Lauer *et al.*, 1979)

Figure I.C.32 : relation entre volatilisation et évaporation
a) pour des sols humides après apport d'urée (Al-Kanani *et al.*, 1991)
b) après apport de lisiers (Molloy & Tunney, 1983)

Figure I.C.33 : effet de l'application en bandes sur la volatilisation d'ammoniac pour une dose de lisier bovin de 60 m^3/ha (Thompson *et al.*, 1990b)

Figure I.C.34 : efficacité de quelques techniques de réduction de la volatilisation d'ammoniac (d'après Stevens *et al.*, 1992a)
a) séparation et dilution du lisier; irrigation après apport
b) acidification du lisier

Figure I.C.35 : influence des conditions de mesure sur la volatilisation d'ammoniac après un apport de d'urée en granulés (Hargrove & Kissel, 1979)

CHAPITRE II : MODELISATION DES FLUX D'AMMONIAC

Figure II.A.1 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après apport en surface de composés ammoniacaux ($(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)_2HPO_4$)) à différents taux d'application, en relation avec la température (Fenn & Kissel, 1974)
a) 33 kg de N-NH_3/ha
b) 66 kg de N-NH_3/ha
c) 100 kg de N-NH_3/ha
d) 275 kg de N-NH_3/ha
e) 550 kg de N-NH_3/ha

Figure II.A.2 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après un apport d'engrais minéraux avec un modèle empirique (Fenn & Kissel, 1976)

Figure II.A.3 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après un apport de lisier avec un modèle empirique
a) prenant en compte la température de l'air et le pH du lisier (Sommer *et al.*, 1991)
b) prenant en compte la matière sèche du lisier en plus (Sommer & Olesen, 1991)

Figure II.A.4 : prédiction du potentiel de volatilisation d'ammoniac après un apport en surface de fumier de volaille, en utilisant un indice de volatilisation basé sur le pH du fumier et la teneur en azote ammoniacal (Schilke-Gartley & Sims, 1993)

Figure II.A.5 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après des apports de lisiers avec un modèle empirique (Katz, 1996; Menzi *et al.*, 1996)

Figure II.A.6 : schéma général du modèle empirique de Hoffman & Ritchie (1993)

Figure II.A.7 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac avec un modèle empirique à partir de la température (T) et de la dose d'azote ammoniacal (GNH) (Hoffman & Ritchie, 1993)

Figure II.A.8 : relation des constantes d'acidité et de solubilité mesurées en fonction des valeurs calculées avec des considérations de thermodynamique (English *et al.*, 1980)

Figure II.A.9 : analyse de sensibilité du modèle mécaniste de volatilisation d'ammoniac après apport d'urée (Rachhpal-Singh & Nye, 1986 c)

Figure II.A.10 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après des apports d'urée avec un modèle mécaniste (Rachhpal-Singh & Nye, 1986 b)

Figure II.B.1 : triangle de texture

Figure II.B.2 : coefficient de diffusion des ions ammonium dans l'eau (points expérimentaux de Yuan-Hui & Gregory (1974) ajustés par l'expression de van der Molen *et al.* (1990 b)

Figure II.B.3 : évolution de l'écart du flux adimensionné en fonction du rapport de la distance à l'épaisseur de rugosité de la surface (Itier & Perrier, 1976)

Figure II.B.4 : schématisation de la simulation de l'enfouissement après un apport de lisier

Figure II.B.5 : principales composantes du modèle de volatilisation d'ammoniac

CHAPITRE III : MESURE ET CARACTERISATION DES FLUX D'AMMONIAC

Figure III.B.1 : dispositif de la méthode aérodynamique et du suivi des paramètres micrométéorologiques

Figure III.B.2 : schéma de fonctionnement du NH30M (Environnement S.A., Poissy, France)

Figure III.B.3 : schéma d'un nébuliseur (Université Paul Sabatier, France)

Figure III.B.4 : dispositif de la méthode du bilan de masse

Figure III.B.5 : schéma d'un barboteur

Figure III.B.6 : comparaison d'ajustements des profils de concentration en ammoniac avec des équations linéaires et avec des équations quadratiques du logarithme de la hauteur

Figure III.B.7 : procédure de préparation des échantillons de sol pour la mesure de l'excès isotopique (Morvan, 1993)

Figure III.D.1 : schéma de l'enceinte utilisée pour la mesure des flux de dioxyde de carbone (Chartier, comm. pers.)

Figure III.D.2 : exemples d'évolution de la concentration en dioxyde de carbone dans l'enceinte

Figure III.D.3 : exemples d'évolution de la concentration dans l'enceinte
a) pour le protoxyde d'azote
b) pour le méthane

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Figure IV.A.1 : conditions micrométéorologiques a) en 1993 b) en 1994

Figure IV.A.2 : paramètres micrométéorologiques en 1993 sur le traitement a) non enfoui b) enfoui

Figure IV.A.3 : paramètres micrométéorologiques en 1994 sur le traitement a) non enfoui b) enfoui

Figure IV.A.4 : humidité volumique du sol en 1993 mesurée avec le TDR et par gravimétrie

Figure IV.A.5 : humidité volumique du sol en 1994 mesurée avec le TDR et par gravimétrie

Figure IV.A.6 : évolution des profils de teneur en azote ammoniacal du sol en 1994 à partir du lendemain de l'apport de lisier

Figure IV.A.7 : évolution du pH après l'épandage de lisier en 1994
a) en surface sur les grandes parcelles et sur les placettes
b) sur le profil de sol à partir du lendemain de l'apport de lisier sur le traitement non enfoui et enfoui

Figure IV.A.8 : concentrations en ammoniac atmosphérique mesurées avant l'épandage de lisier avec les analyseurs en chimiluminescence à deux hauteurs

Figure IV.A.9 : cumul des pertes en azote par volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier (% de l'azote ammoniacal apporté) en 1993 et 1994 :
résultats des méthodes micrométéorologiques et de la méthode du bilan ^{15}N

Figure IV.A.10 : cumuls journaliers des pertes en azote par volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier en 1993 et 1994

Figure IV.A.11 : évolution des flux d'ammoniac après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

Figure IV.A.12 : évolution des concentrations et des gradients de concentration en ammoniac atmosphérique après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

Figure IV.A.13 : évolution des flux d'oxydes d'azote après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

Figure IV.A.14 : évolution des productions nettes de protoxyde d'azote après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

Figure IV.A.15 : évolution des flux de méthane après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

Figure IV.A.16 : évolution des flux de dioxyde de carbone après l'épandage de lisier en 1994

Figure IV.B.1 : comparaison des concentrations en ammoniac atmosphérique mesurées par les analyseurs en chimiluminescence NH30M et par les nébuliseurs avec de l'eau distillée refroidie en 1993

Figure IV.B.2 : comparaison des flux d'ammoniac mesuré en 1994 par les méthodes aérodynamique simplifiée avec les analyseurs en chimiluminescence et du bilan de masse avec les barboteurs acides

Figure IV.B.3 : comparaison sur quelques séries de mesures des concentrations en ammoniac mesurées et des profils ajustés avec 5 niveaux de mesure et 2 niveaux de mesure

Figure IV.B.4 : comparaison des représentations normalisées sur l'ensemble de la période de mesure des a) concentrations en ammoniac b) vitesses de vent
mesurées et des profils ajustés avec 5 niveaux de mesure et 2 niveaux de mesure
c) densités de flux de volatilisation calculées avec 5 niveaux de mesure et 2 niveaux de mesure

CHAPITRE V : ANALYSE DU MODELE

Figure V.B.1 : sensibilité du modèle de volatilisation au pH
a) pH mesuré b) pH constant pendant toute la période de simulation

Figure V.B.2 : sensibilité du modèle de volatilisation aux équilibres :
a) de dissociation en phase aqueuse de l'azote ammoniacal (équilibre acido-basique)
b) de dilution en phase aqueuse de l'ammoniac gazeux

Figure V.B.3 : sensibilité du modèle de volatilisation à l'équilibres de rétention de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique
a) coefficient a b) coefficient b de l'isotherme de Freundlich

Figure V.B.4 : sensibilité du modèle de volatilisation aux propriétés hydrauliques du sol
a) humidité volumique à saturation
b) potentiel matriciel à saturation
c) conductivité hydraulique à saturation
d) coefficient b_W des équations de pédotransfert

Figure V.B.5 : sensibilité du modèle de volatilisation à l'épaisseur de la couche de surface

Figure V.B.6 : sensibilité du modèle de volatilisation à la longueur de rugosité dynamique

Figure V.B.7 : sensibilité du modèle à la proportion de lisier enfoui

Figure V.C.1 : comparaison des profils d'humidité du sol mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation après un apport de lisier en surface

Figure V.C.2 : comparaison des profils de teneur en azote ammoniacal du sol mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation après un apport de lisier en surface

Figure V.C.3 : comparaison des flux mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation sans les modules du bilan d'énergie et du transfert de chaleur, après un apport de lisier en surface
a) avec un pH constant sur toute la période de simulation : pH = 7,8
b) avec le pH mesuré

Figure V.C.4 : comparaison des flux mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation opérationnel après un apport de lisier en surface

Figure V.C.5 : comparaison des flux mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation sans les modules du bilan d'énergie et du transfert de chaleur, après un apport de lisier en surface suivi d'un enfouissement, avec un pH constant sur toute la période

Figure V.D.1 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de l'heure d'épandage sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

Figure V.D.2 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de la taille de la parcelle (fetch) sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

Figure V.D.3 : simulation par le modèle de volatilisation des effets des doses de lisier et d'azote ammoniacal sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac
a) concentration en azote ammoniacal du lisier croissante
b) doses de lisier croissante et quantité d'azote ammoniacal croissante (concentration du lisier constante)
c) doses de lisier croissantes et quantité d'azote ammoniacal constante

Figure V.D.4 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de l'humidité du sol initiale sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

Figure V.D.5 : simulation par le modèle de volatilisation des effets des conditions climatiques sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac
a) rayonnement global b) températures c) vitesse du vent

Figure V.D.6 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de la pluviométrie le jour de l'apport sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

ANNEXE 1 : METHODOLOGIE DES MESURES DES FLUX D'AMMONIAC

Figure 1.A.1 : enceinte dynamique au champ
a) enceinte insérée dans le sol (Kissel *et al.*, 1977)
b) enceinte posée sur le sol
c) évolution de la concentration après fermeture de l'enceinte

Figure 1.A.2 : schéma d'un tunnel de ventilation (d'après Lockyer, 1984)

Figure 1.A.3 : effet d'un déficit de pression sur les flux en protoxyde d'azote du sol (Denmead, 1979)

Figure 1.A.4 : effet des modifications de débit (indiquées par les flèches) dans les enceintes dynamiques sur la différence de concentration entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte (Denmead, 1979)

Figure 1.A.5 : température moyenne sur les 3 premiers centimètres du sol dans les enceintes et à l'extérieur des enceintes (Denmead, 1979)

Figure 1.A.6 : schéma de principe de la méthode du bilan de masse

Figure 1.A.7 : organigramme de calcul du flux d'ammoniac par la méthode aérodynamique simplifiée (d'après Itier, 1980 et 1981)

Figure 1.B.1 : quatre schémas différents utilisant l'augmentation de la température par absorption du rayon lumineux; le rayon laser excité est indiqué par une flèche traversant l'aire ombrée (de Vries, 1994)

Figure 1.B.2 : schéma du capteur dynamique avec piégeage sur un filtre (Ferm *et al.*, 1988)

Figure 1.B.3 : schéma du capteur passif intégré d'ammoniac en forme de navette (Leuning *et al.*, 1985)

Figure 1.B.4 : capteur passif intégré de Schjoerring
a) schéma du capteur simple utilisé pour les mesures par bilan de masse en quatre points sur les bordures de la parcelle (Schjoerring *et al.*, 1992)
b) schéma du capteur utilisé sur plusieurs niveaux pour les mesures par la méthode aérodynamique (Schjoerring, 1995)

Figure 1.B.5 : schéma du capteur dynamique de type "wet-denuder" et analyse directe en continu par conductimétrie (d'après Wyers *et al.*, 1993 a et b)

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE

Tableau i : émissions des polluants en France en 1990 de l'ensemble des sources prises en compte par le programme CORINAIR (CITEPA, 1990 et 1994)

Tableau ii : estimation par pays des émissions d'ammoniac selon différents inventaires

Tableau iii : émissions d'ammoniac anthropogéniques en 1990 (ECETOC, 1994)

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.A.1 : concentration ambiante en ammoniac atmosphérique en régions rurales non affectées par des sources d'ammoniac

Tableau I.A.2 : sources et puits de l'ammoniac atmosphérique

Tableau I.B.1 : coefficients d'activité de l'ammoniac et des ions ammonium en solution pour diverses forces ioniques (English, 1979)

Tableau I.B.2 : influence de la présence des composés dissous du dioxyde de carbone sur la solubilité de l'ammoniac (pour une concentration en azote ammoniacal de 0,128 mol/l) (Feagley & Hossner, 1978)

Tableau I.B.3 : importance relative des pertes des premiers jours après l'apport

Tableau I.C.1 : variabilité des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après fertilisation organique

Tableau I.C.2 : quelques exemples de l'influence de la CEC sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

Tableau I.C.3 : efficacité de quelques techniques d'enfouissement

Tableau I.C.4 : modalités de réduction de la volatilisations des composés minéraux ajoutés

CHAPITRE II : MODELISATION DES FLUX D'AMMONIAC

Tableau II.A1. : relations entre les pertes en ammoniac et les variables étudiées (Fenn & Kissel, 1974-1976)

Tableau II.A.2 : équations décrivant la relation entre les pertes en ammoniac, la température de l'air et le pH initial du lisier (Sommer *et al.*, 1991)

Tableau II.A.3 : équations décrivant la relation entre les pertes en ammoniac cumulées (L_{MS}) et la teneur en matière sèche initiale du lisier (Sommer & Olesen, 1991)

Tableau II.A.4 : coefficients d'échange convectif h_V pour des conditions "typiques" au champ (English, 1979)

Tableau II.B.1 : influence de la température sur le produit ionique de l'eau K_E et sur le pK_E

Tableau II.B.2 : valeurs des caractéristiques hydrauliques (Li *et al.*, 1976; Clapp & Hornberger, 1978)

Tableau II.B.3 : coefficients de diffusion de quelques ions en solution aqueuse idéale (d'après Yuan-Hui & Gregory, 1974)

Tableau II.B.4 : propriétés radiométriques des surfaces naturelles (Guyot, 1996)

Tableau II.B.5 : rugosité pour différents types de surfaces naturelles (Guyot, 1996)

Tableau II.B.6 : données et variables d'entrée du modèle

CHAPITRE III : MESURE ET CARACTERISATION DES FLUX D'AMMONIAC

Tableau III.A.1 : caractéristiques pédo-chimiques du sol de la parcelle expérimentale (0-25 cm)

Tableau III.A.2 : caractéristiques des lisiers épandus sur les parcelles en 1993 et 1994

Tableau III.A.3 : modalités d'épandage et d'enfouissement sur les parcelles en 1993 et 1994

Tableau III.B.1 : capteurs utilisés pour mesurer les variables d'entrée du modèle : variables mesurées par une station météorologique classique

Tableau III.B.2 : capteurs utilisés pour mesurer les autres variables micrométéorologiques

Tableau III.B.3 : estimation des erreurs sur la mesure de concentration en ammoniac atmosphérique avec les analyseurs en chimiluminescence

Tableau III.B.4 : estimation des erreurs sur le gradient en ammoniac atmosphérique liées à la sous-estimation de la période de mise à l'équilibre des analyseurs en chimiluminescence

Tableau III.B.5 : calcul d'erreur sur les flux d'ammoniac estimés à l'aide de la méthode aérodynamique avec les analyseurs en chimiluminescence en 1994

Tableau III.B.6 : calcul d'erreur sur les pertes cumulées estimées à l'aide de la méthode aérodynamique avec les analyseurs en chimiluminescence en 1994

Tableau III.B.7 : bilan de masse a. traitement non enfoui b. traitement enfoui

Tableau III.B.8 : comparaison des flux selon les modes d'intégration des profils pour la méthode du bilan de masse (équation linéaire de ln(z) et équation quadratique de ln(z))

Tableau III.B.9 : dose de lisier, concentration et quantité d'azote ammoniacal apporté sur les placettes

Tableau III.B.10 : planning des prélèvements pour le bilan ^{15}N

Tableau III.C.1 : humidité pondérale du sol avant l'épandage
et densité apparente après épandage et enfouissement

Tableau III.D.1 : suivi des dégagements de CO_2 après l'apport de lisier en 1994 :
heure du début de la mesure

Tableau III.D.2 : dates des mesures de flux de protoxyde d'azote et de méthane

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau IV.A.1 : albédo mesuré

Tableau IV.A.2 : densité apparente

Tableau IV.A.3 : porosité et humidité volumique à la capacité au champ calculée

Tableau IV.A.4 : humidités volumiques après ressuyage de la solution du lisier

Tableau IV.B.1 : comparaison des flux mesurés par la méthode du bilan de masse et par la méthode aérodynamique simplifiée

CHAPITRE V : ANALYSE DE SENSIBILILE ET VALIDATION DU MODELE. DISCUSSION

Tableau V.B.1 : écart des valeurs prises par la constante de la loi d'Henry pour différentes températures selon Beutier & Renon (1978) et Hales & Drewes (1979)

Tableau V.B.2 : gamme de variation pour l'analyse de sensibilité des caractéristiques hydrauliques des couches de sol d'après la paramétrisation de Clapp & Hornberger (1978)

Tableau V.C.1 : paramètres de calage du modèle pour l'humidité après ressuyage

ANNEXE 1 : METHODOLOGIE DES MESURES DES FLUX D'AMMONIAC

Tableau 1.A.1 : exemples de dispositifs et protocoles utilisés pour la mesure des flux d'ammoniac au laboratoire

Tableau 1.A.2 : caractéristiques des méthodes de mesure des flux d'ammoniac au champ

Tableau 1.B.1 : exemples de dispositifs et protocoles utilisés pour la mesure de l'ammoniac gazeux par piégeage dynamique en solution aqueuse

Tableau 1.B.2 : études comparatives des méthodes d'analyse de l'ammoniac atmosphérique
a) entre méthodes reposant sur le même principe
(analyse soit directe, soit après piégeage)
b) méthodes reposant sur des principes différents
(entre analyse directe et analyse après piégeage)

Tableau 1.C.1 : associations préférentielles entre les méthodes d'analyse de l'ammoniac gazeux et les méthodes de calcul de flux

INTRODUCTION GENERALE

Les émissions d'ammoniac sont prises en compte dans l'inventaire en France des huit polluants considérés comme les principales substances impliquées dans les phénomènes d'acidification, d'oxydation photochimique et d'accroissement de l'effet de serre (tableau i, figures i et ii) (CITEPA, 1990 et 1994).

Tableau i : émissions des polluants en France en 1990 de l'ensemble des sources prises en compte par le programme CORINAIR (CITEPA, 1990 et 1994)

SO_2 : dioxyde de soufre (incluant SO_2 et SO_3);
NO_X : oxydes d'azote (incluant NO et NO_2, exprimés en équivalent NO_2;
COVNM : composés organiques volatils hors méthane
CH_4 : méthane
CO : monoxyde de carbone
CO_2 : dioxyde de carbone
N_2O : protoxyde d'azote
NH_3 : ammoniac

	SO_2	NO_X	COVNM	CH_4	CO	CO_2	N_2O	NH_3
estimation des émissions en (Tg)	1,3	1, 6	29	3	10,9	482	0,22	0,7
part d'origine anthropique (%)	~ 100	~ 100	84	94	98	77	75	100
part issue de l'agriculture (%)	0	0	0	53	NE[1]	NE	29	97

[1] NE : non estimé

Cet inventaire fait apparaître que l'ammoniac atmosphérique provient en quasi totalité de l'agriculture. Les inventaires d'autres pays, notamment d'Europe du Nord, attribuaient aussi à l'agriculture plus de 90% des émissions d'ammoniac (Buijsman *et al.*, 1986 et 1987; Asman, 1992; Sandnes & Styve, 1992; ECETOC, 1994). Les émissions pour la France sont calculées à partir des facteurs d'émission mesurés et calculés dans ces autres pays. Il n'existe, en effet, que peu de données sur les émissions d'ammoniac en France. La variabilité des émissions selon les hypothèses retenues par ce programme sont de ± 20% par rapport au schéma de référence.

Les autres sources d'ammoniac identifiées en 1990 en France sont les industries des procédés chimiques (2,4%), le traitement et l'élimination des déchets (dont l'épandage des boues) (0,3%), et les transports routiers (0,1%). Les déjections animales représenteraient 79% et les sols cultivés 18%, hors fertilisation organique. Parmi les régions d'élevage les plus concernées, la Bretagne figure en tête (figures i et ii).

D'autres inventaires pour la France ont été réalisés pour les besoins d'autres pays. Ils prennent en compte de manière plus détaillée les différentes sources d'ammoniac. En particulier, les épandages d'engrais organiques sont pris en compte séparément du reste de la chaîne du traitement et de l'élimination des déchets, et de la source très vaste des déjections animales (tableaux ii et iii). Les estimations sont relativement variables d'un inventaire à l'autre.

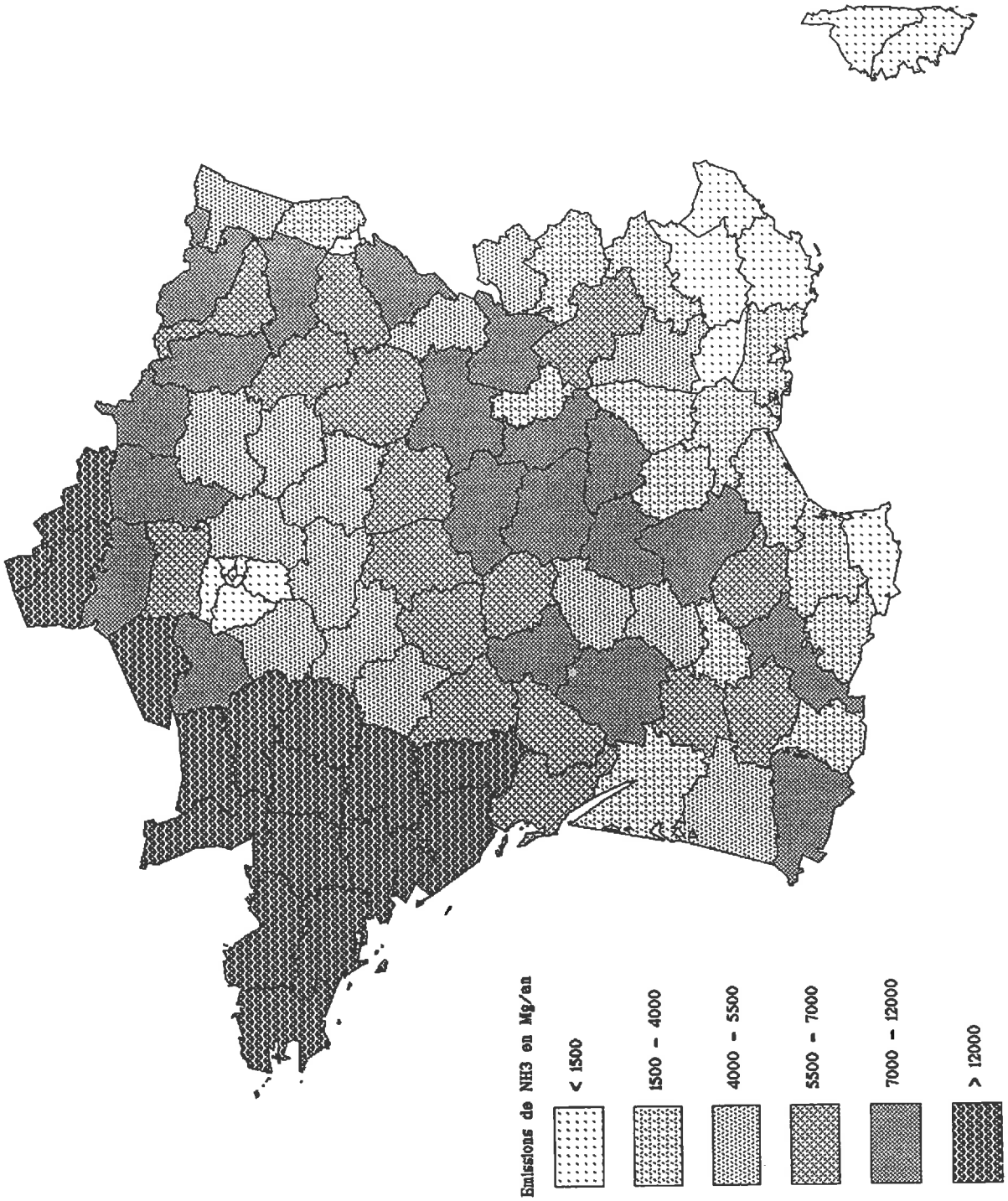


Figure i : émissions totales d'ammoniac en France en 1990 (CORINAIR, 1994)

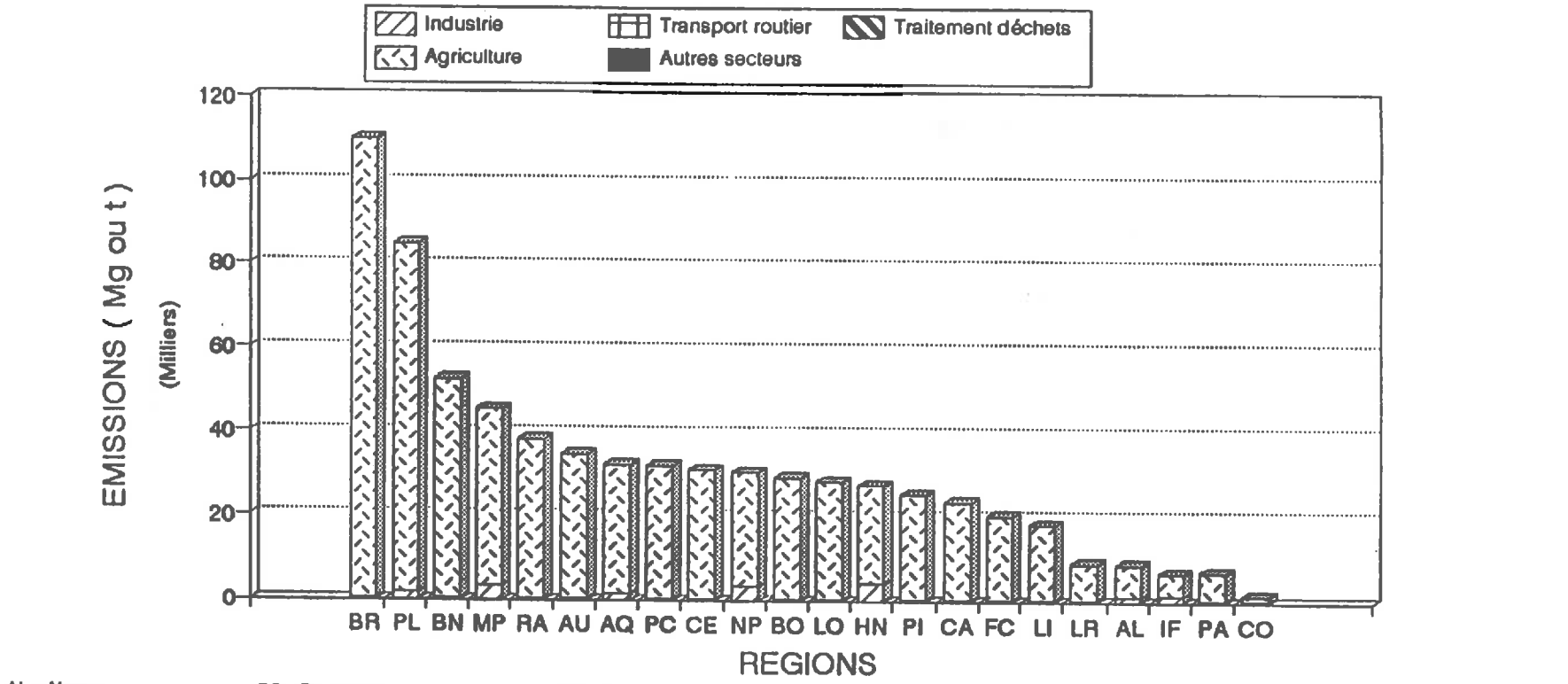


Figure ii : émissions d'ammoniac par région en France en 1990 (CORINAIR, 1994)

Tableau ii : estimation par pays des émissions d'ammoniac selon différents inventaires (en kt de $N\text{-}NH_3$)

	ECETOC,1994		Asman,1992		Buijsman *et al.*, 1986		Sandnes & Styve, 1992	Klaassen, 1992
année(s) de référence	1990		1989		1982		1989-91	1986
secteur	animal	total	animal	total	animal	total	total	total
Allemagne	504	664	576	686	488	578	548	633
Autriche	62	76	69	73	62	72	70	65
Belgique - Luxembourg	99	115	90	95	78	87	95	90
Danemark	97	119	86	97	87	111	107	84
Espagne	270	449	220	284	177	232	281	260
Finlande	36	47	34	42	38	44	35	40
France	564	804	534	636	569	709	635	533
Grèce	57	98	52	65	69	95	64	82
Irlande	124	158	121	138	110	117	138	105
Italie	390	520	261	339	252	361	337	300
Norvège	32	39	25	29	27	36	25	38
Pays-Bas	200	234	172	183	128	150	204	196
Portugal	59	78	52	58	38	47	58	53
Royaume-Uni	366	489	330	385	307	405	384	403
Suède	54	67	45	52	46	52	51	48
Suisse	48	59	46	50	49	53	50	49
Total	2 961	4 016	2 713	3 212	2 525	3 149	3 082	2 979

Tableau iii : émissions d'ammoniac anthropogéniques en 1990 (en kt N-NH_3) (ECETOC, 1994)

	élevage									
	bâtiments et stockage	épandage au champ	pâturage	total	fertilisation minérale	industrie	cultures	autres	total (kt N-NH_3)	part de l'agriculture (%)
Allemagne	245	212	46	504	78,4	1,5	27,1	53,1	664	91,8
Autriche	30	28	4	62	1,6	0,4	5,3	6,1	76	91,4
Belgique - Luxembourg	29	61	8	99	4,2	1,1	2,3	9,2	115	91,0
Danemark	31	62	5	97	7,5	0,4	4,2	9,5	119	91,7
Espagne	157	77	36	270	96,1	1,8	45,8	36,0	449	91,6
Finlande	9	25	2	36	2,7	0,7	3,9	3,8	47	90,4
France	285	216	63	564	127,6	2,0	46,1	64,3	804	91,7
Grèce	25	18	14	57	18,6	0,5	13,8	7,8	98	91,5
Irlande	44	55	25	124	12,5	0,8	8,5	12,6	158	91,5
Italie	251	131	9	390	64,0	3,3	21,0	41,6	520	91,4
Norvège	8	22	2	32	1,1	0,9	1,5	3,1	39	89,7
Pays-Bas	60	124	16	200	8,5	3,6	3,0	18,7	234	90,5
Portugal	34	18	7	59	6,2	0,3	6,8	6,3	78	91,5
Royaume-Uni	136	161	69	366	55,9	1,4	26,9	39,1	489	91,7
Suède	14	36	3	54	2,2	0,3	5,1	5,4	67	91,5
Suisse	28	17	2	48	2,4	0,0	3,0	4,7	59	92,0
Totaux	1 387	1 264	310	2 961	490	19	224	321	4 016	91,5
(% du total des émissions)	34,5	31,5	7,7	73,7	12,2	0,5	5,6	8	100	

Ces inventaires sont motivés par les conséquences écologiques de l'augmentation des concentrations atmosphériques en azote ammoniacal et les conséquences économiques des émissions d'ammoniac par les systèmes agricoles.

Ces émissions sont aussi à l'origine des dépôts d'ammoniac sur les surfaces agricoles et naturelles situées à proximité (dépôts secs) ou de dérivés azotés de l'ammoniac sur des surfaces en général naturelles situées jusqu'à des centaines de kilomètres des lieux d'émission (dépôts humides, aérosols et pluies). Ces dépôts provoquent une accélération de l'acidification des sols; sur les milieux naturels et semi-naturels, et les systèmes agricoles extensifs, écosystèmes pauvres en azote, ils sont à l'origine d'un déséquilibre trophique et ainsi d'une modification de la composition des populations végétales. Ils portent ainsi préjudice à la diversité biologique.

Ces émissions d'ammoniac en agriculture représentent également une perte en nutriments azotés pour les systèmes agricoles. Les conséquences économiques n'en sont pas toujours faciles à évaluer.

La quantification précise des émissions permettrait de mieux connaître les entrées et les sorties en azote pour une exploitation agricole, ou même pour une région agricole. Elle est aussi un préalable à la détermination des dépôts et de leurs conséquences écologiques. Dans un souci d'économie et de réduction de la pollution atmosphérique, il est en outre important de pouvoir proposer des stratégies conduisant à la réduction des émissions d'ammoniac.

L'azote ammoniacal, qui constitue une part importante de l'azote des déjections animales, est susceptible d'être volatilisé à tous les stades de la gestion des effluents des élevages intensifs : dans les bâtiments, pendant le stockage et éventuellement pendant les transformations, et, enfin, après leur apport sur les terres cultivées. La réduction de la volatilisation à un des stades ne doit pas concourir à l'augmentation des émissions pendant un autre stade.

Les possibilités de maîtriser les émissions doivent être étudiées dans un premier temps pour chacun des stades séparément. Les stratégies retenues à l'heure actuelle favorisent souvent un stade particulier (bâtiments d'élevage et stockage notamment). Les mesures globales de réduction des pertes ne pourront être efficaces que lorsque les effets des techniques de réduction à chaque stade seront identifiés.

Les besoins en connaissances pour répondre à ces deux objectifs sont donc de deux ordres : acquisition de données expérimentales sur les émissions pour différents agrosystèmes, dans une large gamme de climats, d'une part, et, d'autre part, étude des modalités d'action des facteurs climatiques, pédologiques et culturaux sur la volatilisation de l'ammoniac. Un modèle de simulation de la volatilisation de l'ammoniac est l'outil qui permettrait de répondre à ces deux objectifs, avec un coût expérimental réduit.

L'objectif de ce travail est de bâtir un modèle de simulation des émissions après les apports au champ des effluents d'élevage. Ce stade participerait en effet à plus de 50% au total des émissions liées à l'élevage, et ce pourcentage varie selon les conditions climatiques, pédologiques et techniques. La mise au point d'un tel modèle demande de maîtriser les facteurs déterminants de la volatilisation, de faire le choix d'un type de modèle, de mesurer les émissions sur un site expérimental pour caler et valider le modèle.

Dans une première partie, nous explicitons d'une manière détaillée les enjeux du problème posé, les mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac après apport de lisier sur parcelle agricole, et les actions connues des caractéristiques du lisier, du sol, des techniques culturales et des conditions météorologiques sur la volatilisation de l'ammoniac.

La deuxième partie est consacrée à la modélisation des flux d'ammoniac. Nous avons décrit les principes des modèles existants et leurs principales caractéristiques, pour mettre en évidence leur spécificité, montrer les obstacles à la modélisation de ce processus, et les limites de ces modèles. Nous avons ensuite décrit le modèle que nous avons développé, en faisant ressortir les liaisons entre les différents modules le constituant.

L'acquisition des jeux de données nécessaires à la validation de ce modèle fait l'objet de la troisième partie. Nous avons mené ce travail expérimental dans les conditions de la pratique agricole, dans l'optique d'une utilisation opérationnelle du modèle. Il a été aussi l'occasion de développements méthodologiques. Nous avons suivi les émissions d'ammoniac à des pas de temps horaires, dans les conditions de la pratique agricole, ainsi que les paramètres d'influence de la volatilisation.

Une première analyse des résultats expérimentaux nous a permis, en quatrième partie d'évaluer la fiabilité des méthodes de mesure utilisées. Nous avons mis en évidence les limites de ce type d'expérimentation pour préciser l'effet propre de chacun des paramètres descriptifs du système sol-lisier-techniques culturales-climat sur la dynamique et l'intensité de la volatilisation de l'ammoniac.

Enfin, les données expérimentales ont été utilisées pour l'analyse de sensibilité et le calage du modèle. Le modèle a été utilisé pour analyser les effets individuels et/ou combinés des facteurs climatiques, pédologiques et agronomiques sur ce processus.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La volatilisation d'ammoniac *sensu stricto* est le passage de l'ammoniac de la phase aqueuse à la phase gazeuse. C'est en fait plus généralement le terme utilisé pour décrire le processus par lequel l'ammoniac est perdu de la surface du sol vers l'atmosphère sous forme gazeuse.

Cette étude bibliographique présente les mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac. Elle fait une synthèse de l'action des paramètres du sol et du lisier, des techniques culturales et des conditions de climat sur la volatilisation après fertilisation azotée. Son objectif est de justifier les directions de recherche que nous avons privilégiées sur ce thème, et le développement du modèle.

Dans un premier temps, nous avons rapidement situé la volatilisation d'ammoniac par rapport à l'ensemble du cycle de l'azote et précisé les problématiques liées aux émissions d'ammoniac.

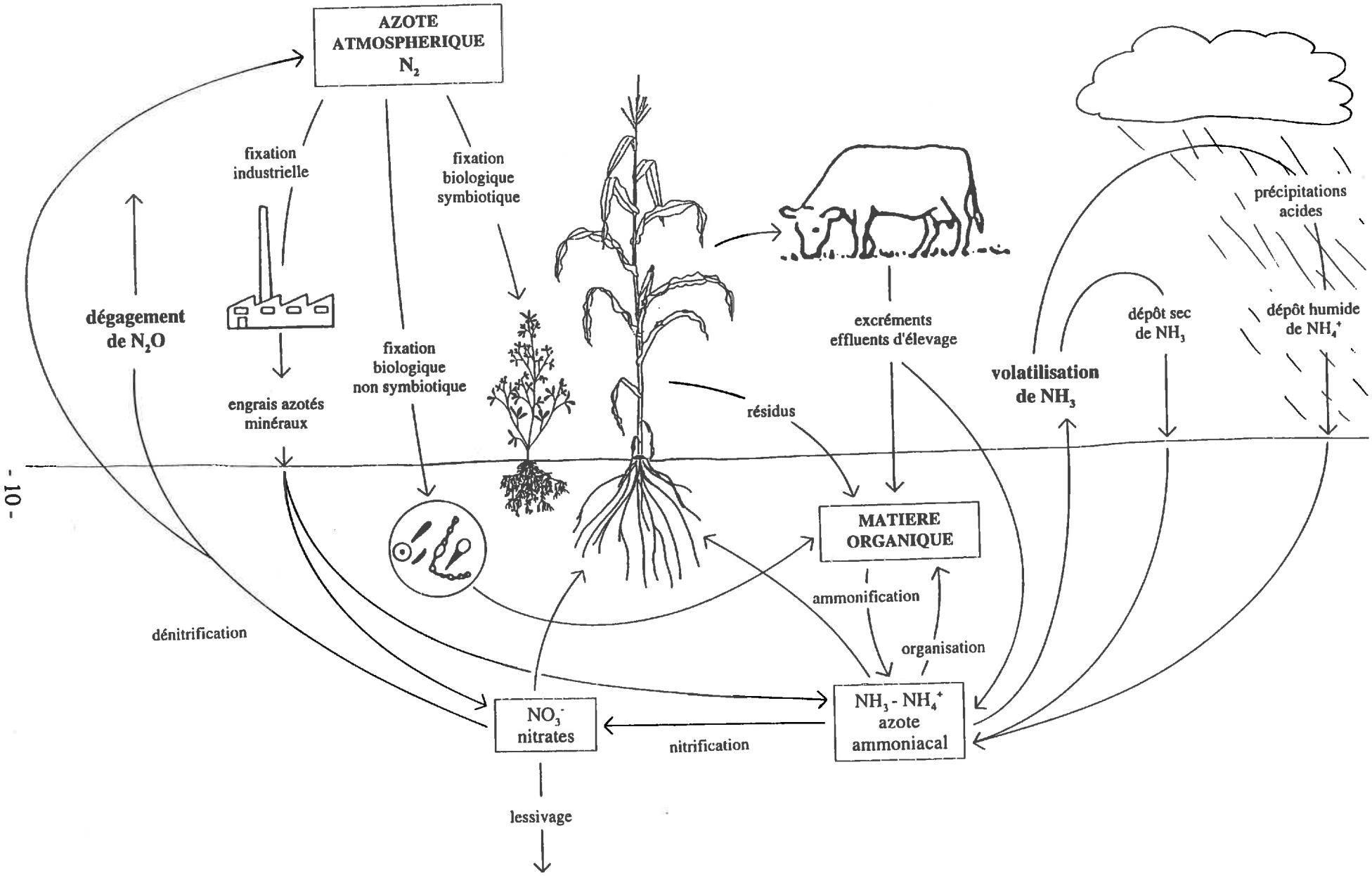


Figure I.A.1 : cycle simplifié de l'azote terrestre

A. L'ammoniac dans le cycle de l'azote et dans l'environnement

L'azote est omniprésent dans la nature. C'est le constituant majeur de l'atmosphère. Il fait partie des constituants de la lithosphère (roches magmatiques et sol), et est présent dans l'hydrosphère. C'est en outre un composant essentiel des plantes et des animaux. Cependant, seule une petite fraction de l'azote est immédiatement disponible pour ces derniers. L'azote atmosphérique est en effet très inerte et ne peut être assimilé par les plantes qu'après fixation biologique ou industrielle. Or, à l'échelle globale, c'est un des facteurs les plus limitants pour la croissance des plantes, avec l'eau et le rayonnement.

1. Le cycle de l'azote

La figure I.A.1 présente les principaux processus biogéochimiques de transformation de l'azote, à partir de l'azote atmosphérique.

a. Le cycle naturel de l'azote

Transferts d'azote entre le système sol-plante-animal et l'atmosphère (et l'hydrosphère)

L'entrée principale d'azote dans le système sol-plante-animal est la fixation du diazote atmosphérique par les bactéries libre5s, les actinomycètes, et par les bactéries ou des cyanophycées symbiotiques des végétaux supérieurs. Cette fixation consiste à convertir le diazote non réactif en azote réactif, seule forme sous laquelle il est assimilable par les végétaux et les animaux.

La dénitrification est la réaction finale du cycle de l'azote dans le sol; elle permet de le restituer à l'atmosphère sous forme de diazote. Lors de la dénitrification, et de la nitrification dans une moindre mesure, l'azote est perdu du système sol-plante-animal vers l'atmosphère par dégagement de protoxyde d'azote et d'oxydes d'azote. L'azote ammoniacal peut être aussi prélevé du pool de l'azote du sol par volatilisation d'ammoniac et émission par les plantes, et par érosion des sols. Cet azote peut retourner au sol, ou directement aux plantes, par le biais des dépôts secs d'ammoniac ou par des apports d'azote nitrique et ammoniacal par les aérosols et les pluies.

Les dépôts contribuent aussi à l'enrichissement des eaux continentales et océaniques en azote. Mais les entrées d'azote dans l'hydrosphère se font essentiellement par le biais des transferts de nitrates dans les sols : s'ils ne sont ni assimilés, ni dénitrifiés, ils peuvent être en effet lessivés lors de fortes pluies dans les horizons plus profonds, vers les eaux souterraines, ou entraînés dans les eaux de surface.

Transformations de l'azote dans le système sol-plante-animal

L'azote atmosphérique fixé par les micro-organismes est incorporé dans les composés organiques (protéines, acides nucléiques et amides) constitutifs de ces micro-organismes et des plantes vivant en symbiose avec eux. Il est ensuite utilisé pour la constitution des tissus animaux.

Cet azote organique retourne au sol, soit après la mort de ces différents organismes, soit par excrétion. Les déchets organiques sont alors dégradés par la microflore et la microfaune du sol en composés organiques qui sont à leur tour décomposés par activité microbienne et transformés en azote ammoniacal (ammonification ou minéralisation). La dégradation de la matière organique et la minéralisation des composés organiques constituent un des maillons clés du cycle de l'azote.

Les végétaux qui ne vivent pas en symbiose avec des micro-organismes fixateurs d'azote, ne peuvent assimiler l'azote du sol que sous forme d'ions ammonium et nitrates, produits de la minéralisation. Les autres micro-organismes consomment aussi cet azote minéral : on parle alors

d'organisation ou d'immobilisation. Les deux processus d'immobilisation et de minéralisation ont lieu simultanément dans le sol, et le bilan entre les deux, la minéralisation nette, détermine les changements de stock de l'azote du sol.

Les ions ammonium peuvent être adsorbés sur le complexe argilo-humique, par une réaction physico-chimique plus ou moins réversible.

La part de l'azote ammoniacal qui n'est ni utilisée par les plantes ni organisée par la population microbienne du sol, est oxydée en nitrates (NO_3^-) par la microflore du sol (nitrification). Les nitrates peuvent ensuite être réduits en composés moins oxydés, comme le diazote, ce qui restitue l'azote à l'atmosphère (dénitrification).

Conclusion

A la différence du phosphore et du potassium, autres éléments majeurs de l'alimentation des plantes, et grâce à sa capacité à changer facilement de valence, l'azote se caractérise par une grande aptitude à sortir du cycle sol-plante-animal vers l'environnement extérieur.

b. Intervention de l'homme sur le cycle de l'azote

L'homme exerce une influence majeure sur ce cycle dont il modifie certains maillons.

La *combustion des sources d'énergie fossiles* génère des oxydes d'azote qui concourent à une augmentation générale des entrées de nitrates dans les sols et l'eau.

La fixation de diazote du fait des activités humaines est couramment égale ou supérieure à celle des écosystèmes non perturbés, et représenterait 140 Tg de N en 1994 (Matthews, 1994).

Elle est notamment liée à l'agriculture : les entrées par fixation symbiotique varient beaucoup avec la localité; dans les prairies entretenues de telle sorte que le niveau des légumineuses reste élevé, les estimations vont de 74 à 280 kg N/ha/an pour les sites de "lowland" en Angleterre et de 85 à 342 kg N/ha/an en Nouvelle-Zélande (Ball & Ryden, 1984). Pour comparaison, la fixation par des organismes vivant à l'état libre dans le sols serait de 5-15 kg N/ha/an.

La fixation industrielle est aussi en partie liée à cette activité : la production de fertilisants représente environ la moitié de l'azote fixé par l'activité humaine (Hauck, 1983; Matthews, 1994). L'agriculture est en effet extrêmement dépendante des fertilisants azotés industriels, dont la consommation annuelle mondiale augmente chaque année et est proche de 80 Tg d'azote (Termeer & Warman, 1993; Matthews, 1994). La production d'énergie constitue aussi une activité de fixation d'azote atmosphérique (Matthews, 1994).

L'utilisation des sols pour la culture (labour, irrigation et drainage) influence les processus chimiques et biologiques du sol. La fertilisation minérale conduit à une augmentation du pool de l'azote minéral du sol. Par exemple, depuis les années 1950, la quantité de fertilisants apportés sur prairies a substantiellement augmenté pour atteindre des taux de l'ordre de 400 kg de N/ha/an pour des fermes d'élevage intensif des pays du Nord Ouest de l'Europe et des Etats-Unis (Ball & Ryden, 1984). La volatilisation d'ammoniac et probablement d'amines, et le dégagement de diazote, de protoxyde d'azote et d'oxydes d'azote sont ainsi favorisés. La combustion de matières organiques azotées lors du brûlage des parcelles agricoles, avant ou après la mise en culture, conduit au dégagement d'ammoniac et d'oxydes d'azote (Cachier & Ducret, 1991; Lacaux *et al.*, 1991).

L'élevage intensif du bétail joue un rôle clé de transformation des plantes en produits utiles à l'homme, mais produit aussi de grandes quantités d'effluents. Vertregt & Rutgers (1988) ont montré que pour les prairies pâturées et fertilisées avec 400 kg de N/ha/an, à peu près 85% de l'azote ingéré par les vaches est excrété dans l'urine et les fèces. 260 kg de N/ha retournent ainsi au sol en

180 jours. Pour les élevages hors sol, les effluents sont apportés sur les cultures. Ces efflents sont à l'origine d'émissions d'azote gazeux et favorisent le lessivage des nitrates.

La production de viande est particulièrement concernée. Lauer *et al.* (1976) expliquent en effet que sur les flux d'azote de la chaîne d'alimentation humaine, à peu près 50 kg N/pers/an sont utilisés pour les cultures. Les 40 autres kg N/pers/an reviennent à l'alimentation des animaux. Or un homme consomme en moyenne 4 kg d'azote issu de protéine animale chaque année. Le défaut du bilan, 36 kg/pers/an, se retrouve dans les effluents d'élevage qui contiennent ainsi 9 fois plus d'azote que n'en consomment les hommes sous forme de protéine animale. C'est pourquoi l'azote des effluents d'élevage est d'importance considérable dans le flux d'azote de production de nourriture humaine, en d'autres termes, en agriculture.

Le cycle de l'azote pour une exploitation d'élevage est donc particulier (van der Meer & van Uum - van Lohuyzen, 1986) (figure I.A.2). Il dépend des modes de conduite des élevage (Isermann, 1990) (figure I.A.3), des espèces, des climats... (figure I.A.4) (Kehr, 1990) L'exemple de la Suisse illustre les différences entre espèces : les vaches sont nourries exclusivement par ce qui est cultivé sur la ferme et il n'y a pas d'excès d'azote; en revanche, pour les volailles et les porcs, l'importation de concentrés est à l'origine d'un excès d'azote sur l'exploitation (Spies, 1991).

Intérêts et problèmes liés à la fertilisation organique

La fertilisation organique s'est beaucoup développée dans les zones d'élevage intensif lors de l'essor de l'agriculture intensive, notamment après la Seconde Guerre Mondiale en Europe. Elle a permis de valoriser l'azote ammoniacal contenu dans les effluents organiques. La fertilisation azotée constitue en effet un des plus gros postes économiques d'une exploitation agricole. La fertilisation organique apporte en outre au sol des constituants organiques qui jouent un rôle important dans la qualité physique des sols (Arkivos *et al.*, 1991; Siegenthaler & Stauffer, 1991).

Cependant, les besoins de l'agriculture actuelle en Europe ne sont plus les mêmes que ceux de l'agriculture intensive. Actuellement ce sont plus des problèmes de surproduction qui se posent, et des limites sont instaurées, comme les quotas laitiers. De plus, les évolutions dans les activités agricoles, anciennes pour les pays du Nord de l'Europe et plus récentes pour les pays du Sud de l'Europe, se sont accompagnées d'une augmentation de production d'effluents d'élevage. Les quantités de boues d'épuration et de composts d'ordures ménagères ont aussi augmenté rapidement et entrent en conflit avec les effluents d'élevage (Siegenthaler & Stauffer, 1991; Chassin, comm. pers.). Or les surfaces où les amendements organiques sont possibles sont de plus en plus limitées (Siegenthaler & Stauffer, 1991), notamment en raison des contaminations des sols par les métaux lourds. Le problème est devenu plus une question de gestion des effluents que de fertilisation.

En Hollande, par exemple, le gouvernement limite progressivement les apports de lisier sur les terres arables et pâturées (Ten Have, 1991). Compte tenu des normes instaurées, les fermes hollandaises ont eu un surplus de 18.10^6 t de lisier en 1991. Ils ont alors envisagé de n'apporter que les matières sèches sur les terres agricoles, et de jeter dans les eaux de surface l'effluent extrait. Ten Have (1991) propose aussi de les traiter pour faciliter la manutention, réduire les volumes et ainsi les coûts de stockage et de transport, et limiter les odeurs et les émissions d'ammoniac. L'objectif était d'en exporter 235.10^3 t à 500.10^3 t par an, en France et en Allemagne, mais ces transformations sont beaucoup trop coûteuses pour en permettre la réalisation actuellement.

Les excédents d'effluents agricoles deviennent un problème également dans le Sud de l'Europe, en Espagne (Turzo *et al.*, 1989), au Portugal (Fernandes *et al.*, 1991) et en Italie.

Les Etats-Unis ne sont pas épargnés non plus : les agriculteurs américains doivent gérer $1,5.10^9$ t d'effluents d'élevage par an (Kearney, 1970).

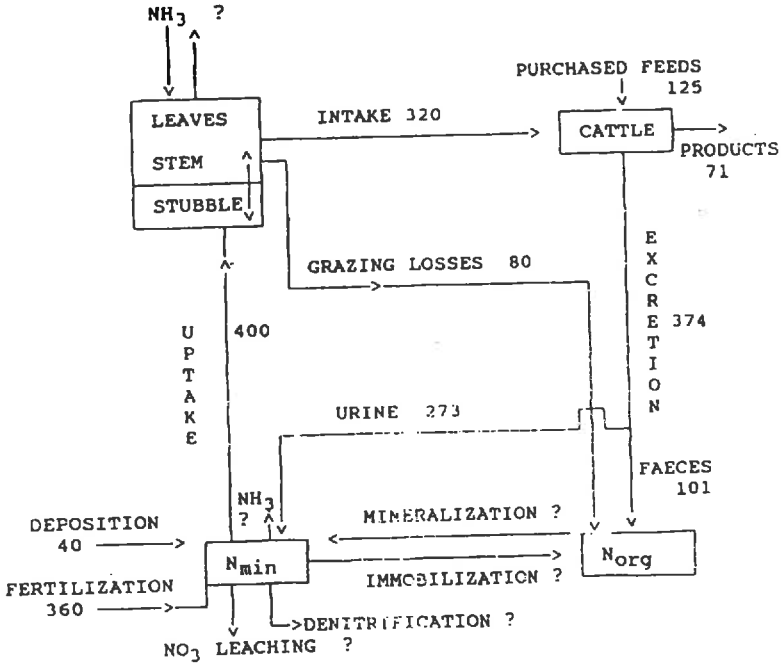


Figure I.A.2 : particularité du cycle de l'azote dans une exploitation d'élevage intensif de vaches laitières (en kg de N/ha/an) (d'après Van des Meer & Van Uum - Van Lohuyzen, 1986)

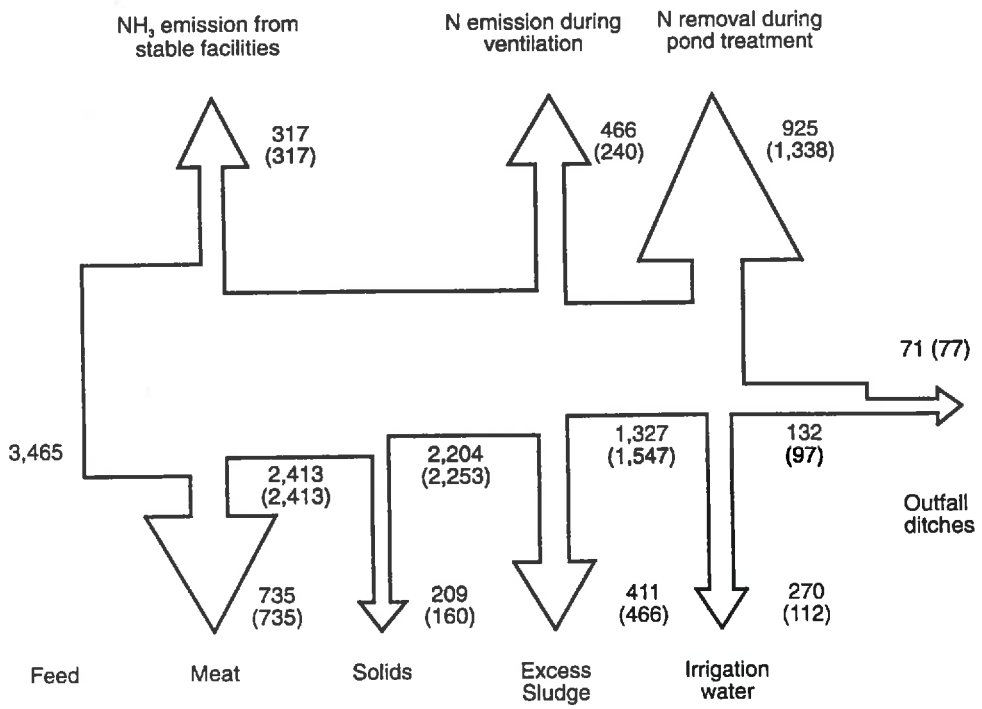


Figure I.A.4 : flux d'azote (en t de N/an) dans un atelier d'engraissage de porcs en 1988 et 1989 (Kehr, 1990)

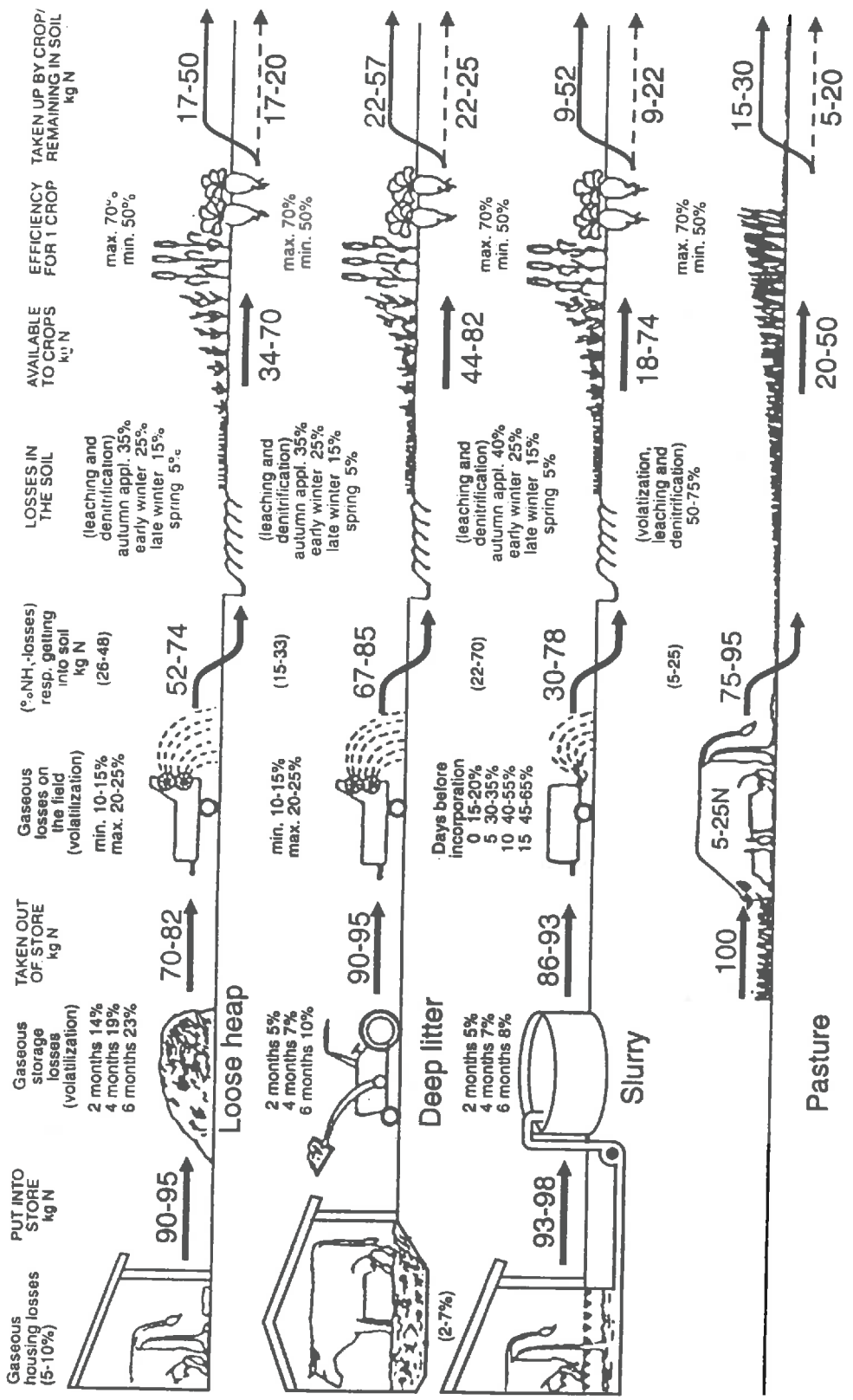


Figure I.A.3 : devenir de l'azote pour des élevages de bovins différents par leur mode de conduite (Isermann, 1990)

C'est pourquoi des programmes ont été menés en Suisse pour voir dans quelle mesure les lisiers pouvaient remplacer les engrais minéraux pour couvrir la demande des plantes en azote et autres nutriments : les lisiers ne subviendraient qu'à la moitié des besoins en azote, entre autre à cause des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac et lessivage de nitrates (Spies, 1991).

Conclusion

L'intérêt porté au cycle de l'azote est grandissant. Il est lié à son potentiel de pollution de l'atmosphère (ammoniac : NH_3), des eaux de surface et de profondeur (nitrates : NO_3^-), à son effet destructeur sur la couche d'ozone (dioxyde d'azote : NO_2 et protoxyde d'azote : N_2O) et à sa participation au réchauffement de l'atmosphère (protoxyde d'azote : N_2O). Il est aussi dû à l'ampleur de l'impact des activités humaines sur ce cycle, et en particulier de l'agriculture.

2. L'azote ammoniacal

L'ammoniac est le composé azoté gazeux le plus lié :à l'activité agricole : environ 80% de l'azote ammoniacal atmosphérique seraient d'origine anthropique, dont plus de 90% d'origine agricole (Nihlgard, 1985; Buijsman *et al.*, 1986; Asman, 1992; ECETOC, 1994; CITEPA, 1994).

a. Sources d'ammoniac atmosphérique

Les écosystèmes naturels, peu influencés par les activités humaines émettent peu d'ammoniac : les flux ambiants sont de quelques kg de N-NH_3/ha/an à quelques dizaines de kg de N-NH_3/ha/an (Luebs *et al.*, 1973; Schlesinger & Peterjohn, 1991), mais peuvent atteindre ponctuellement environ 1 kg/ha/j (Kissel *et al.*, 1977; Schlesinger & Peterjohn, 1991).

Fertilisation minérale

Les pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac lors de la production d'engrais azotés minéraux, de leur stockage, de leur transport et de leur manutention représentent 7 à 14 Tg/an (Hauck, 1983). Elles sont négligeables devant les autres sources, mais restent liées à l'agriculture.

Après les apports au champ de ces engrais minéraux, les pertes d'azote par volatilisation sont plus conséquentes. Elles sont extrêmement variables (0 à 50% de l'azote apporté sous forme ammoniacale et d'urée) (Hargrove, 1988). Chapman *et al.* (1949) ont été parmi les premiers à mettre en évidence la volatilisation d'ammoniac après fertilisation minérale, grâce à des suivis après fertilisation azotée de citronniers, du devenir de l'azote dans le sol à l'aide de lysimètres.

Elles sont légèrement plus faibles en milieu inondé (Vlek & Craswell, 1979; de Datta & Buresh, 1989; Freney & Denmead, 1992), mais compte tenu des quantités concernées, cette source est donc loin d'être négligeable : 90% de la production mondiale du riz est concentrée en Asie, et progresse continuellement (de Datta & Buresh, 1989). Cette région du monde consomme un peu moins de la moitié des engrais minéraux produits à l'échelle de la planète.

Les plantes fertilisées sont plus riches en azote et peuvent émettre de l'ammoniac gazeux lors des translocations de l'azote entre organes, et en particulier lors de la sénéscence (Whitehead *et al.*, 1988; Freney *et al.*, 1981; Freney & Denmead, 1992).

Elevage

L'azote ammoniacal provient des excrétions des animaux domestiques. Pour l'essentiel, il est issu de l'hydrolyse de l'urée contenue dans l'urine. Or les vaches excrètent plusieurs dizaines à une centaine de kg d'azote par an (Luebs *et al.*, 1973; Adriano *et al.*, 1974). 50% de l'azote excrété sont dans l'urine (Luebs *et al.*, 1973) et l'urée constitue environ 65-90% de cet azote urinaire (Lantinga

et al., 1987; Sherlock & Goh, 1984; Thomas *et al.*, 1988; Bristow *et al.*, 1992). 90 à 95% de l'urée de l'urine sont transformés en azote ammoniacal en quelques jours (Hansen, 1941; Whitehead *et al.*, 1989). L'azote ammoniacal provient aussi en partie de la décomposition des matières organiques azotées contenues dans les fèces. Ainsi, initialement, 40 à 60% de l'azote ammoniacal des lisiers sont sous forme de composés organiques, qui sont décomposés dans les heures ou les jours qui suivent leur excrétion. La décomposition conduit à une solution de sels d'ammonium dans une matrice inorganique-organique à pH basique, dans laquelle l'ammoniac évolue. La composition des effluents organiques est cependant très variable (Siegenthaler & Stauffer, 1991), puisqu'elle dépend des espèces, des productions (viande, lait...), de l'âge des animaux... (Witzel *et al.*, 1966). C'est pourquoi les compositions rapportées par différents auteurs divergent. On peut retenir que, pour les lisiers, l'azote représente entre 2 et 6,5% de sa matière sèche et que l'azote ammoniacal représente 40 à 90% de cet azote (Molloy & Tunney, 1983; Arkivos *et al.*, 1991).

La forte teneur en azote ammoniacal des lisiers, dès leur excrétion, explique que les pertes par volatilisation s'observent à tous les stades jusqu'à la valorisation de ces excréments. Pour le pâturage, elle commence dès l'excrétion. Pour les élevages hors sol, l'ammoniac se volatilise dans les bâtiments d'élevage, lors du transfert entre le bâtiment et le lieu de stockage (Salter & Scholenberger, 1938; Hutchinson & Viet, 1969; Elliot *et al.*, 1971; Luebs *et al.*, 1973 et 1974). Elle continue lors du stockage et éventuellement pendant la transformation de l'effluent. Enfin, les émissions lors de l'apport au champ, puis après l'apport, représenteraient environ la moitié des pertes totales. Elles sont très variables (0 à 100% de l'azote ammoniacal apporté) (Heck, 1931; Lauer *et al.*, 1976; Beauchamp *et al.* 1982; Stevens & Logan, 1987; Pain *et al.*, 1989).

L'azote ammoniacal est en outre présent dans les eaux d'écoulement issues des bâtiments d'élevage et peut être transporté aux eaux de surface. Il peut aussi être amené aux eaux de surface par érosion des sols après fertilisation. La volatilisation peut encore avoir lieu à ce moment.

Nous donnons ici quelques ordres de grandeur des émissions liées à l'élevage pour illustrer l'importance de cette source d'ammoniac atmosphérique. Une estimation par pays pour l'Europe est présentée dans le tableau iii en introduction. Les émissions totales d'azote ammoniacal sont estimées à 230 Mg de $N\text{-}NH_3$/an pour les prairies et les systèmes de production de vaches et de moutons en Grande Bretagne, la part additionnelle des porcs et des volailles étant de 40 et 80 Mg de $N\text{-}NH_3$/an respectivement (Ryden *et al.*, 1987). En Hollande, les émissions annuelles d'ammoniac à partir des effluents d'élevage sont de 250 kt (van der Molen *et al.*, 1990b), 30% des émissions étant dus à la volatilisation d'ammoniac après application de lisier bovin.

L'azote ammoniacal peut aussi être perdu sous forme de poussières, mais cette part reste négligeable (5%) par rapport aux composés volatils (Elliot *et al.*, 1971).

Les boues d'épuration des eaux usées contiennent aussi de l'azote ammoniacal essentiellement issu des excrétions humaines. Leur concentration est cependant moindre que celle des effluents animaux. Les apports au champ de ces boues sont aussi à l'origine d'émissions, qui oscillent entre 10 et 70% de l'azote ammoniacal apporté (King, 1973; Terry *et al.*, 1975; Beauchamp *et al.*, 1978). Elles restent faibles par rapport aux émissions liées à l'élevage.

b. Concentrations en azote ammoniacal atmosphérique

L'intensité des concentrations à un endroit est essentiellement liée aux émissions dans les environs du lieu considéré.

Tableau I.A.1 : concentration ambiante en ammoniac atmosphérique en régions rurales non affectées par des sources d'ammoniac

Auteurs	Date	Concentration ambiante (en µg/m³)	(en ppbv[1])
Denmead *et al.*	1974	9 µg/m³	14 ppbv
Luebs *et al.*	1973 et 1974	2 - 4 µg/m³	3 - 6 ppbv
Lauer *et al.*	1976	15,3 µg/m³	24,5 ppbv
National Research Council	1979	2 - 6 µg/m³	3 - 10 ppbv
Dawson & Farmer	1984	< 1 µg/m³	1 ppbv
Bussink *et al.*	1994	5 - 25 µg/m³	8 - 40 ppbv
ECETOC	1994	1 - 14 µg/m³	2 - 22 ppbv

[1] 1 ppbv : partie pour million volumique (10^{-9} l d'ammoniac par litre d'air
1 ppbv ~ 1,6 µg/m³

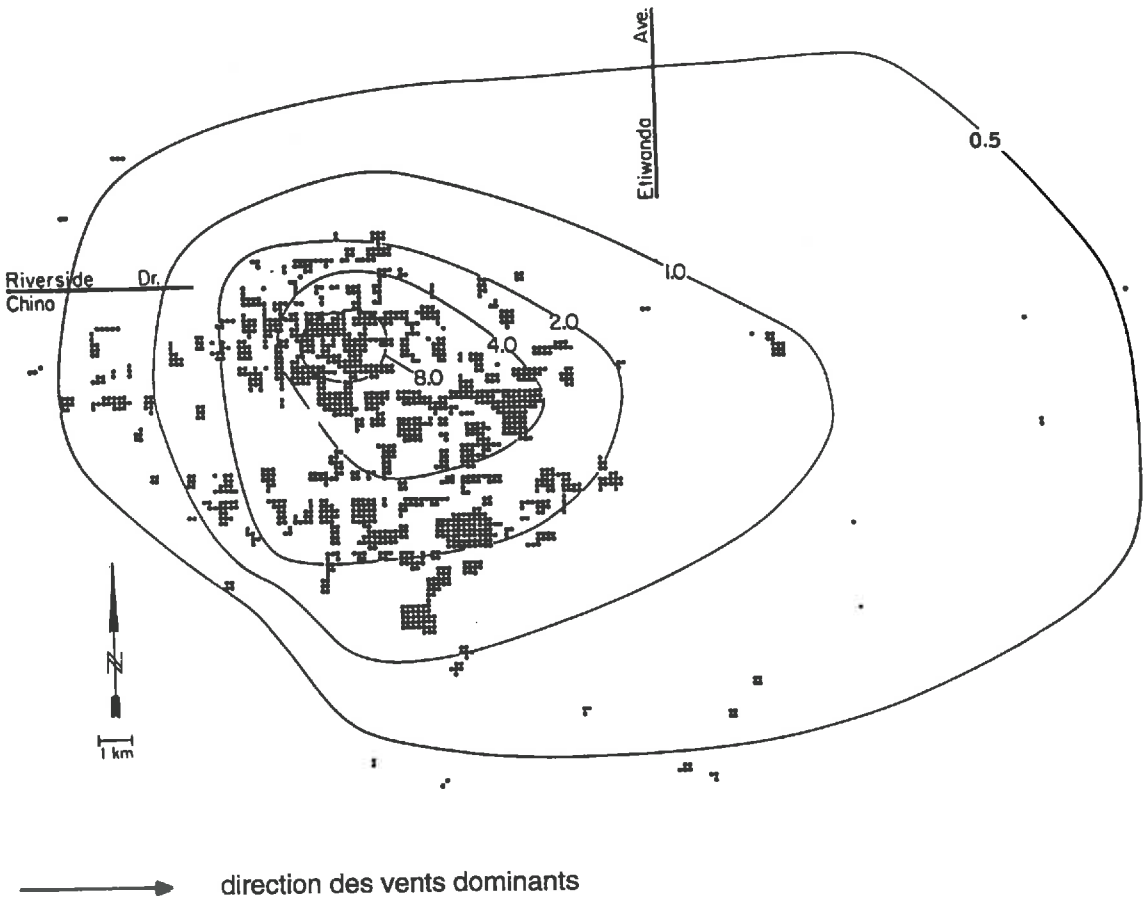


Figure I.A.5 : relation entre la concentration en ammoniac atmosphérique et la densité de bovins sur une période de 19 semaines. Chaque point représente 100 vaches et les lignes l'absorption moyenne d'azote par des trappes acides en mg/dm² par semaine (Luebs *et al.*, 1973)

La concentration en ammoniac atmosphérique est donc faible au-dessus des océans et sur les hautes montagnes : elle est généralement inférieure à 1 µg/m^3 (ECETOC, 1994). Dans les régions urbaines, des valeurs supérieures à 16 µg/m^3 sont classiques (IPCS, 1986). Pour les régions agricoles, en revanche, les concentrations mesurées varient beaucoup. En effet, dans les zones non perturbées par des apports d'engrais et par l'élevage, les concentrations atmosphériques sont plus faibles qu'en milieu urbain (tableau I.A.1).

En milieu rural, elle est influencée par la proximité de sources ponctuelles, en raison de la dispersion atmosphérique (Hutchinson & Viet, 1969; Elliot *et al.*, 1971; Luebs *et al.*, 1973) (figure I.A.5). Elle est d'environ 10 ppbv à proximité d'un champ fertilisé depuis peu (Dawson & Farmer, 1984) et est comprise entre 10 et 50 µg/m^3 au voisinage d'animaux au pâturage et d'épandages de lisiers (Lockyer *et al.*, 1989).

c. Devenir de l'azote ammoniacal, nuisances et incidences sur l'environnement

Réactions atmosphériques

L'ammoniac réagit avec le radical hydroxyle pour former des oxydes d'azote (Graedel, 1977). Par réaction avec les acides des aérosols (sulfurique, nitrique...), il forme aussi des ions ammonium (Erisman *et al.*, 1988; Harrison & Kitto, 1992). La concentration en azote ammoniacal des eaux de pluie est ainsi plus forte près des régions d'élevage (Elliot *et al.*, 1971; Luebs *et al.*, 1973). Le taux de réaction est de l'ordre de 30% (Erisman *et al.*, 1988), ce qui fait que la réaction n'est pas totale dans les premiers kilomètres. L'ammoniac est la base la plus importante dans l'atmosphère et exerce une action neutralisante plutôt bénéfique vis-à-vis des polluants acides (Buijsman *et al.*, 1987), dont il influence le transport à long terme (ApSimon *et al.*, 1987). C'est parce qu'il détermine le niveau d'acidité atmosphérique (Asman & Janssen, 1987; Allen *et al.*, 1988; Erisman *et al.*, 1988), qu'il n'a pas toujours été considéré comme un polluant.

Dépôts

Dans les tous premiers kilomètres, le processus puits de l'azote ammoniacal atmosphérique est le dépôt sec (Asman, 1995). Une part substantielle d'ammoniac est ainsi déposée à proximité des sources, notamment sur les végétations naturelles et les étendues d'eau (Duyzer *et al.*, 1992 a et b; Draaijers *et al.*, 1994; Sutton *et al.*, 1994). La teneur en azote des étendues d'eau situées près de gros élevages peut augmenter significativement (Hutchinson & Viet, 1969) et dépasser les normes d'utilisation comme eau potable (Luebs *et al.*, 1973). Les plantes peuvent en outre assimiler l'ammoniac par leurs stomates en quantité importante (Hutchinson *et al.* 1972; Schjoerring *et al.*, 1995; Sutton *et al.*, 1995) : dans certains cas, elles peuvent même s'alimenter totalement en azote par cette voie (Liebig, 1874; Faller, 1972). Il existe aussi un fort dépôt cuticulaire (Sutton *et al.*, 1995), mais on ne sait pas si l'ammoniac peut "traverser" la cuticule.

L'azote ammoniacal peut également être déposé sur les surfaces naturelles et agricoles, par le biais des aérosols, des brouillards et des pluies (précipitations acides) (Asman, 1987 et 1992). Ces dépôts humides ont lieu entre quelques kilomètres et quelques centaines de kilomètres de la source.

Ces dépôts d'azote ammoniacal augmentent indirectement les flux de gaz à effet de serre en stimulant les réactions de nitrification et de dénitrification (Jambert *et al.*, 1993; ECETOC, 1994). La nitrification de l'azote ammoniacal apporté par ces dépôts s'accompagne d'une acidification des sols : l'oxydation d'un ion ammonium en nitrate libère en effet deux protons (van Breemen *et al.*, 1982; Berendse *et al.*, 1988).

Impacts sur la flore et la faune

Les premiers impacts sont liés aux entrées d'azote dans des écosystèmes initialement pauvres en azote. Elles conduisent en effet à des changements écologiques de diverses natures. Au-dessus

de 0,3 mg/l d'azote minéral dans l'eau, le développement de certaines algues est stimulé et concourt à l'eutrophisation des lacs (Sawyer *et al.*, 1943). Les ions ammonium présents en grande quantité sont en outre toxiques pour de nombreux animaux aquatiques (Sashikala *et al.*, 1987; Janvier, 1990; Palackova *et al.*, 1990; Kou & Chen, 1991) et pour certaines plantes (Street & Sheat, 1958; Maynard & Barker, 1969; Mills *et al.*, 1974). Les résineux soumis à des excès d'azote ammoniacal deviennent plus sensibles à des périodes de sécheresse (Dueck *et al.*, 1996; Rosengren-Brink & Nihlgard, 1995). Les sévères surplus d'azote (Nihlgard, 1985; Roelofs *et al.*, 1987) conduisent à une production d'amines en trop grande quantité par les conifères (Spiers & Frost, 1987; van Dijk & Roelofs, 1988; Parson & Stewart, 1993; Pérez-Soba *et al.*, 1994). En raison de ces perturbations physiologiques, les espèces végétales à croissance lente peuvent être remplacées par des espèces à croissance rapide (van Dam *et al.*, 1986; Heil & Bruggink, 1987). Les dépôts d'azote sont à l'origine du développement de lichens nitrophiles sur les monuments dans les régions d'élevage. Les édifices, notamment en granite et kersantite, sont alors altérés, à l'extérieur comme à l'intérieur.

Le deuxième type d'impacts est lié à l'acidification des sols. Celle-ci contribue aussi au dépérissement forestier (van Breemen *et al.*, 1982 et 1987) car elleinduit sur la flore des carences graves en potassium et en magnésium (jaunissement des aiguilles de pin).

Conclusion

L'agriculture est donc à la fois source et récepteur d'éléments polluants. L'intérêt d'une meilleure gestion des effluents est double : elle permettrait de limiter les dépenses des agriculteurs, et de réduire la pollution atmosphérique par l'ammoniac, la pollution des eaux continentales par les nitrates, et l'impact des dépôts sur les écosystèmes naturels. La maîtrise de la valeur fertilisante des effluents et de leur potentiel de pollution passe par la quantification des émissions et des dépôts.

d. Bilan des sources et puits à l'échelle du globe terrestre

Des quantifications des émissions d'ammoniac ont été entreprises pour tous les postes émetteurs identifiés, notamment pour les apports d'engrais minéraux sur les cultures, et pour les puits d'azote ammoniacal atmosphérique. La quantification des émissions et des dépôts entre les écosystèmes et l'atmosphère est en effet essentielle pour modéliser la pollution atmosphérique en NH_3 et les effets écologiques des dépôts (Schoerring, 1995), dans le but de les maîtriser.

Elles permettent de calculer le coût potentiel des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac pour l'agriculture. Il existe cependant à l'heure actuelle peu d'estimations de ces coûts. Pour donner un exemple tout de même, Molloy & Tunney (1983) estiment que la valeurs des pertes en azote du fait de la volatilisation de l'ammoniac à partir des déchets agricoles s'élève à 20 millions de £ par an pour l'Irelande.

Les bilans sont faits à différentes échelles (pays, ensemble de pays ou globe), pour l'ensemble des sources et des puits (Hauck & Tanji, 1982; Crutzen, 1983; Ryden *et al.*, 1987; Buijsman *et al.*, 1986 et 1987; Waeneck, 1988 in Brasseur & Chartfield, 1991; Denmead, 1990; Asman, 1992; Sandnes & Styve, 1992; ECETOC, 1994; CITEPA, 1994) (tableaux ii, iii et I.A.2). Faire de tels bilans suppose que l'on estime les sources et les dépôts, à partir des données relatives à l'agriculture et aux écosystèmes naturels, et que l'on calcule la dispersion et la transformation de l'ammoniac dans l'atmosphère. Les bilans des dépôts sont cependant moins nombreux et probablement moins précis que ceux des émissions (Söderlung & Svensson, 1976).

Tableau I.A.2 : sources et puits de l'ammoniac atmosphérique

			Gamme (Tg de N-NH_3 / an)	Meilleure estimation (Tg de N-NH_3 / an)
SOURCES	Naturelles	sols non perturbés	6 - 45	10
		océans	8 - 18	13
		animaux sauvages	2 - 6	4
	Anthropiques	excrétion humaine	1 - 19	4
		fertilisation minérale	5 -10	9
		animaux domestiques	24 - 40	32
		combustion de biomasse	2 - 60	8
		combustion de charbon	2	2
		automobiles	0,2	0,2
	Total			82,2
PUITS	Transformation	réaction avec OH°	1 - 9	3
	Dépôts	dépôt humide sur les océans		30
		dépôt sec sur les continents		10
		dépôt humide sur les continents		16
	Total			59
BILAN				+ 23,2

Les pertes d'azote par dégagement de diazote et de protoxyde d'azote sont plus élevées, puisqu'elles représentent 107 à 390 Tg de N/an (Hauck & Tanji, 1982), mais elles sont aussi liées aux activités humaines non agricoles.

A l'échelle de la planète, les émissions ne sont pas réparties uniformément : elles sont négligeables dans les régions polaires, maximales sous les latitudes moyennes et relativement faibles sous les tropiques. Elles sont en outre plus fortes dans l'hémisphère Nord que dans l'hémisphère Sud (Dawson, 1977; Matthews, 1994).

Les gammes des estimations sont très larges, ce qui traduit le manque de données à ce propos. D'après Hauck & Tanji (1982), les quantités d'ammoniac émises annuellement par la biosphère sont en réalité comprises entre 18 et 244 Tg/an. En particulier, l'accès aux informations sur les élevages et les plans d'épandage est parfois très délicat. Les facteurs d'émission utilisés ne sont pas forcément représentatifs de la réalité ponctuelle, mais plus d'une moyenne à l'échelle globale. Les puits et les sources ne sont pas toujours égaux, résultat des incertitudes sur les estimations.

Remarquons que la comparaison des émissions aux dépôts ne peut se faire qu'à l'échelle de la planète, les dépôts pouvant avoir lieu hors du territoire d'émission.

Nous retiendrons surtout de ces tableaux l'importance de la volatilisation et des dépôts dans les transferts et la redistribution de l'azote ammoniacal de l'atmosphère.

3. Récapitulation

La dynamique de l'ammoniac est résumée sur la figure I.A.6.

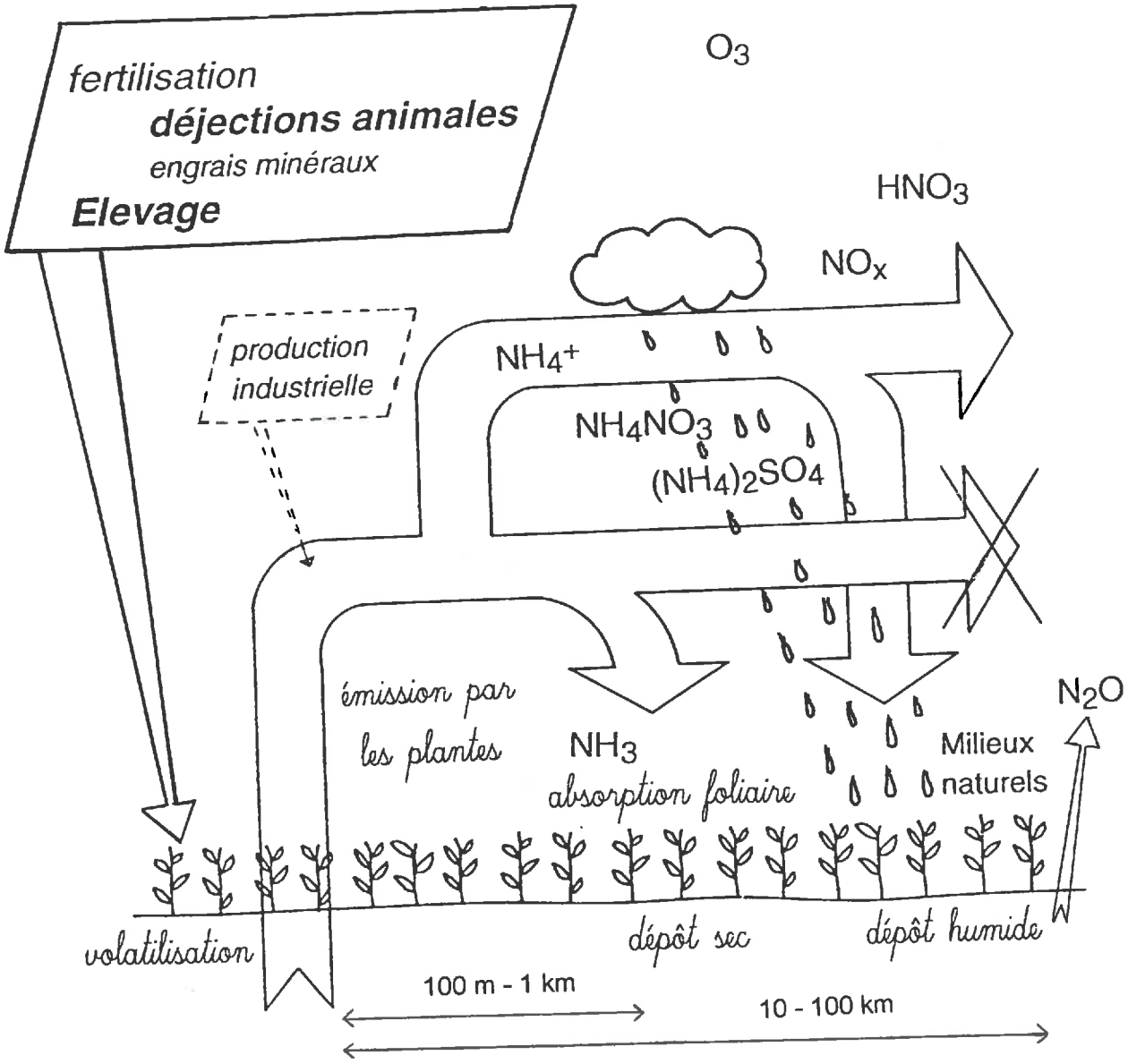


Figure I.A.6 : dynamique de l'ammoniac dans l'environnement (Cellier *et al.*, 1996 a)

B. Mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac

Le mécanisme de la volatilisation de l'ammoniac peut se décomposer en deux étapes :
(1) le passage de l'ammoniac de la fraction liquide vers l'atmosphère du sol à son contact; ce passage relève de la solubilité de l'ammoniac en phase aqueuse;
(2) la diffusion de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère.

1. Equilibres de solubilité de l'ammoniac dans de l'eau pure

La solubilité d'une électrolyte faible comme l'ammoniac dans l'eau résulte de deux équilibres, qu'il est nécessaire de prendre en considération simultanément (Hales & Drewes, 1979) : l'équilibre de la dissociation partielle de l'ammoniac en ion ammonium en phase aqueuse et l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase aqueuse.

a. Equilibres en phase aqueuse : K_{A_N}

L'ammoniac (NH_3) est une base faible, qui, en solution, est constamment en équilibre avec son acide conjugué, l'ion ammonium (NH_4^+) :

$$NH_3\,aq + H_2O \rightleftarrows NH_4^+\,aq + OH^-\,aq$$

Cette réaction est équivalente à :

$$NH_4^+\,aq + H_2O \rightleftarrows NH_3\,aq + H_3O^+\,aq$$

La constante de cet équilibre acido-basique est la constante d'acidité K_{A_N} qui permet d'écrire:

$$K_{A_N} = a(H_3O^+aq) \times \frac{a(NH_3aq)}{a(NH_4^+aq)} \qquad \text{(I.B.1)}$$

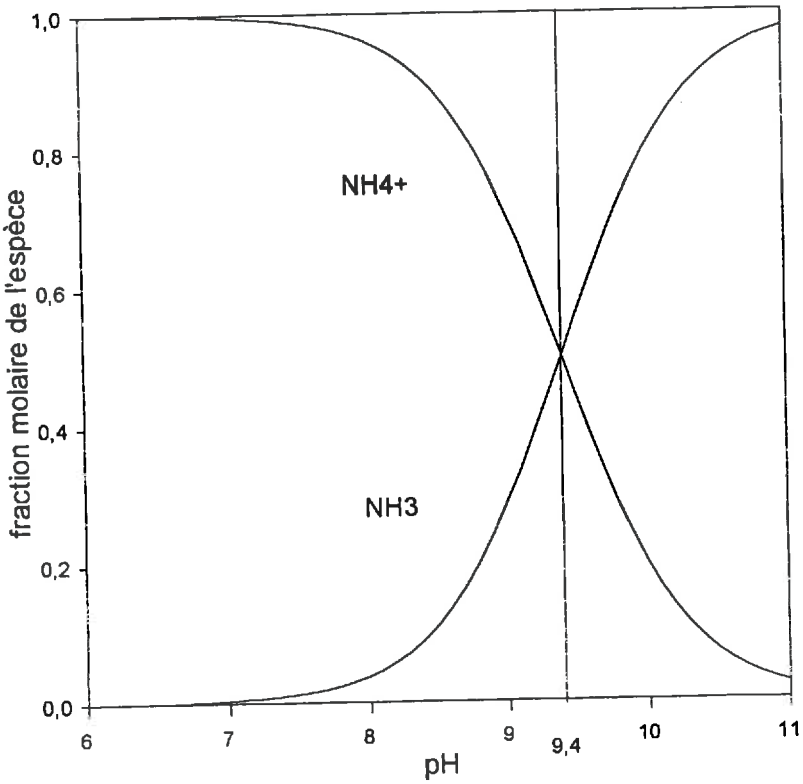
où $a(X)$ représente l'activité de l'espèce chimique X en solution. Elle s'exprime comme le produit de la concentration de l'espèce chimique considérée par son coefficient d'activité $\eta(X)$, qui dépend des interactions entre toutes les espèces chimiques présentes dans la solution, c'est-à-dire de la force ionique I de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum \left([X] \cdot (Z_X)^2 \right) \qquad \text{(I.B.2)}$$

où $[X]$ est la concentration molaire de l'espèce X et Z_X sa charge ionique, les crochets désignant les concentrations en mol/l.

English (1979) a calculé les valeurs de ces coefficients d'activité en fonction de la force ionique (tableau I.B.1), ce qui montre que l'activité des ions ammonium peut être réduite de 25% pour des forces ioniques caractéristiques de certains lisiers. En revanche, l'activité de l'ammoniac reste très proche de 1.

a)



b)

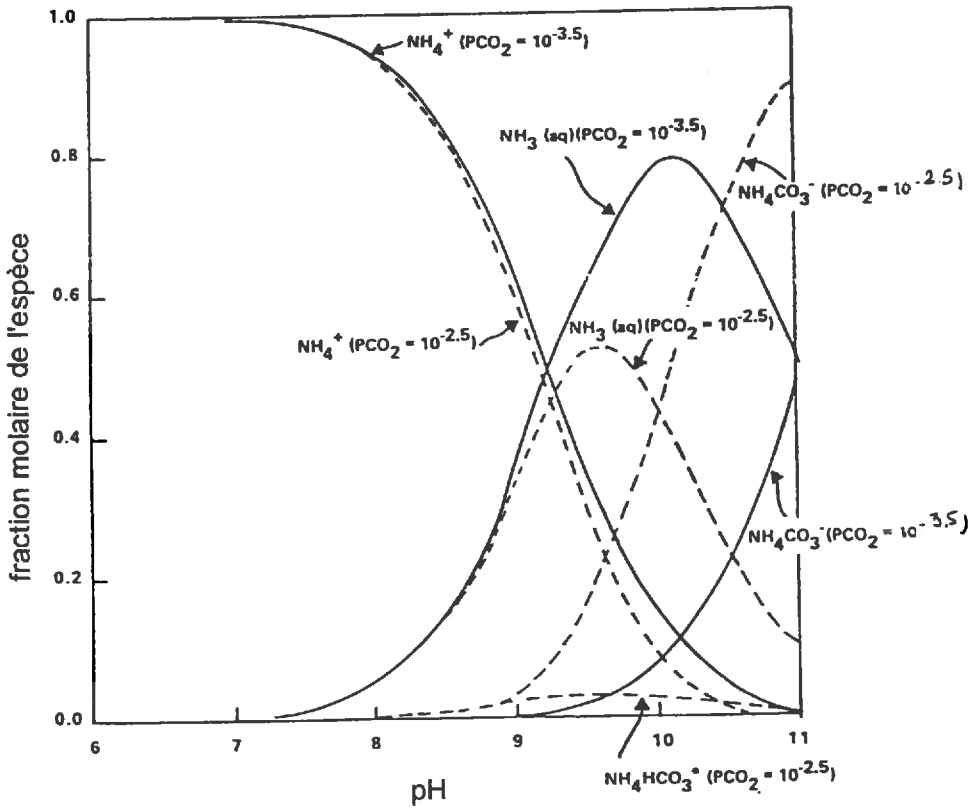


Figure I.B.1 : influence du pH sur la dissociation de l'ammoniac en solution aqueuse
a) pure
b) en présence des composés dissous du dioxyde de carbone
avec P_X : pression partielle du soluté X
(Vlek & Craswell, 1981)

Tableau I.B.1 : coefficients d'activité de l'ammoniac et des ions ammonium en solution pour diverses forces ioniques (English, 1979)

force ionique I en (mol / l)	$\eta(NH_3)$	$\eta(NH_4^+)$
0,01	1,00	0,901
0,02	1,01	0,867
0,03	1,01	0,844
0,04	1,01	0,825
0,05	1,01	0,810
0,06	1,02	0,797
0,07	1,02	0,786
0,08	1,02	0,776
0,09	1,02	0,767
0,10	1,03	0,776
0,12	1,03	0,764
0,14	1,04	0,755
0,16	1,05	0,747
0,18	1,05	0,740
0,20	1,06	0,734

Dans une solution d'eau pure, $a(X) = [X]$, d'où :

$$K_{A_N} = [H_3O^+aq] \times \frac{[NH_3aq]}{[NH_4^+aq]} \qquad \text{(I.B.3)}$$

soit $AAt = [NH_3aq] + [NH_4^+aq]$, azote ammoniacal total de la solution,

$$\text{alors } K_{A_N} = [H_3O^+aq] \times \frac{[NH_3aq]}{AAt - [NH_3aq]} \qquad \text{(I.B.4)}$$

$$\text{d'où } [NH_3aq] = \frac{AAt}{1 + \frac{[H_3O^+aq]}{K_{A_N}}} \qquad \text{(I.B.5)}$$

La concentration en ammoniac aqueux dépend donc de la concentration en azote ammoniacal total et du pH de la solution (pH = - $\log_{10}$ ([H_3O^+ aq])). A 25°C, $pK_{A_N} = -\log_{10}(K_{A_N}) = 9,4$, ce qui veut dire qu'en solution aqueuse pure, pour un pH < 9, tout l'azote ammoniacal est sous la forme NH_4^+, alors que pour un pH > 10, c'est la forme NH_3 qui est majoritaire. A pH = 9,4 , les deux formes sont en concentration égale (figure I.B.1.a). Du Plessis & Kroonje (1964) utilisent un pK_{A_N} de 9,26.

La concentration en ammoniac aqueux dépend aussi de la température T de la solution : la constante d'acidité K_{A_N} est une fonction directe de la température. D'après des mesures précises de Bates & Pinching (1950), Emerson *et al.* (1975) ont déduit la relation (T en Kelvin) :

$$\log_{10}(K_{A_N}) = -0,09018 - \frac{2729,92}{T} \qquad \text{(I.B.6)}$$

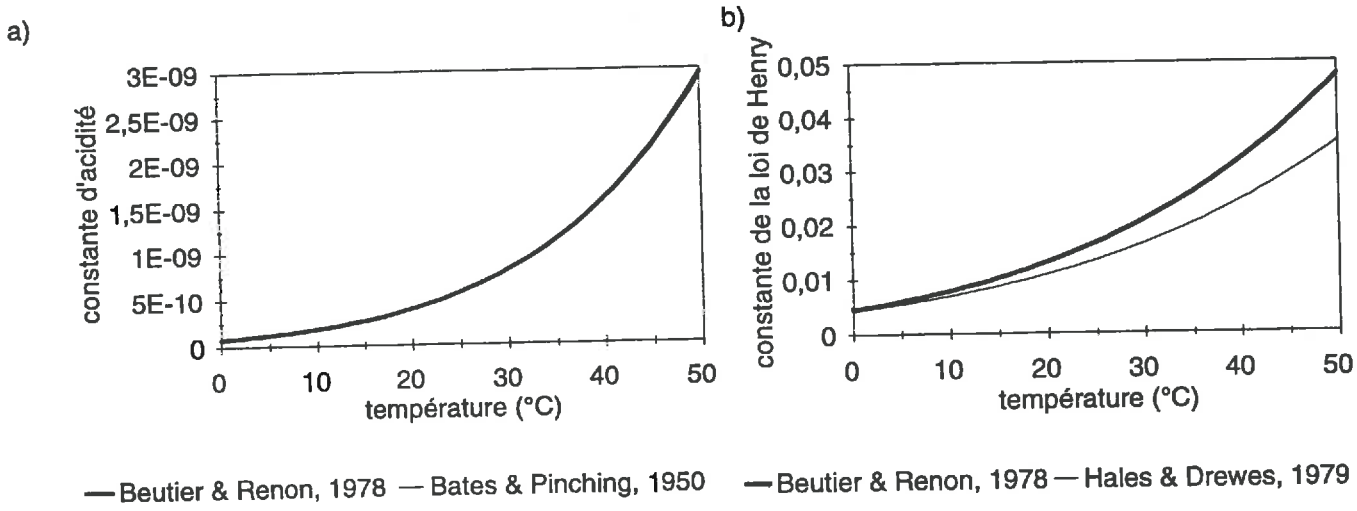


Figure I.B.2 : constante des équilibres de dilution et de dissociation de l'azote ammoniacal en solution aqueuse, selon différents auteurs.
a) constante d'acidité (K_{A_N}) b) constante de la loi de Henry (K_{H_N})

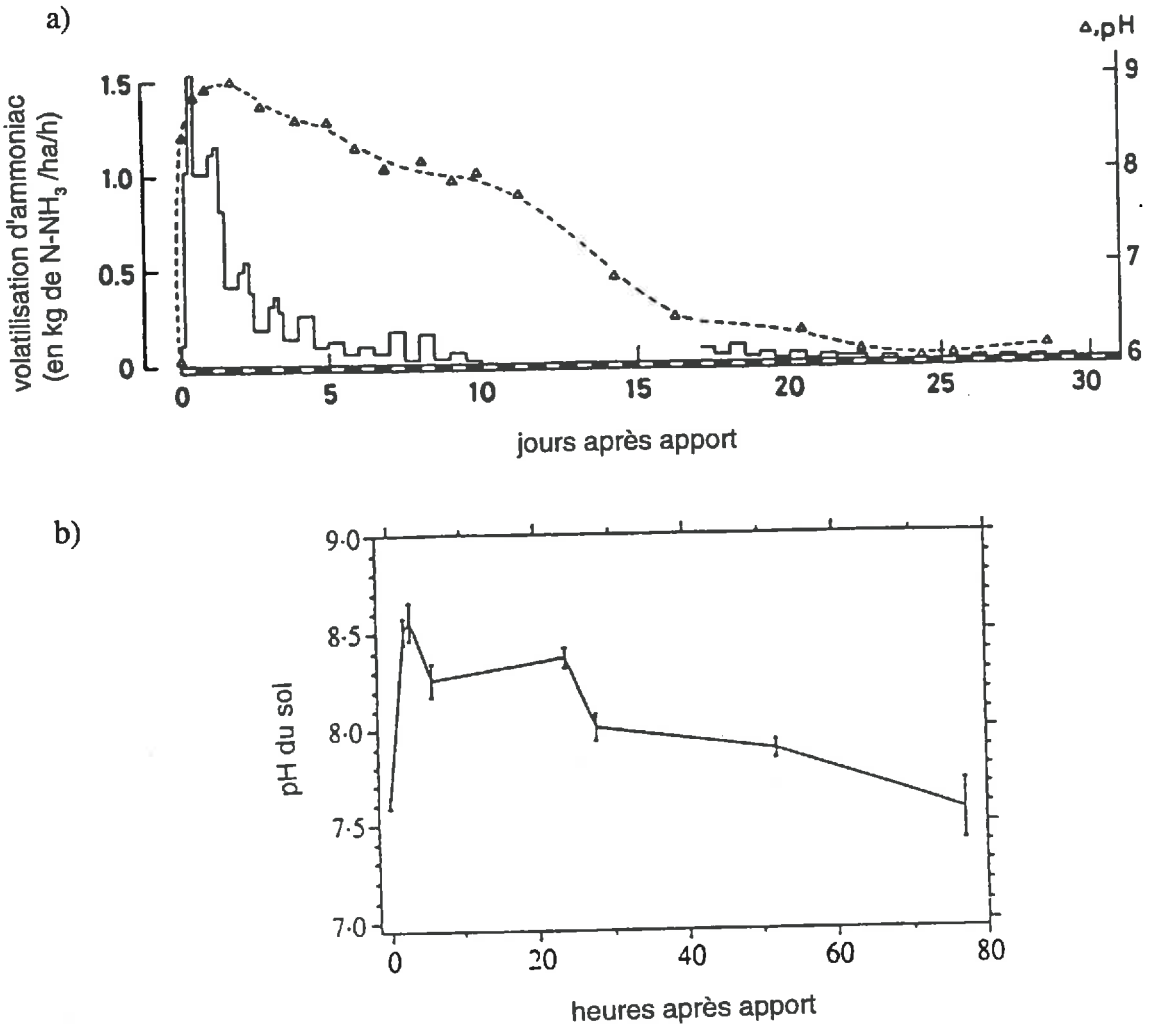


Figure I.B.4 : évolution du pH en surface après apport :
a) d'urine (Vertregt & Rutgers, 1988)
b) de lisier porcin (pH initial = 7,6) (Sommer *et al.*, 1991)

alors que Beutier & Renon (1978) trouvent :

$$\ln(K_{A_N}) = -177,95292 - \frac{1843,22}{T} + 31,4335 \times \ln(T) - 0,0544943 \times T \qquad \text{(I.B.7)}$$

Les deux paramétrisations conduisent à des constantes semblables (figure I.B.2.a).

b. Passage de la phase aqueuse à la phase gazeuse : H_N et K_{H_N}

L'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse s'écrit :

$$NH_3\,g \rightleftarrows NH_3\,aq$$

et admet pour constante, la constante de la loi de Henry qui dépend fortement de la température. Beutier & Renon (1978) écrivent

$$P_{NH3} = K_{H_N} \times [NH_3\,aq] \qquad \text{(I.B.8)}$$

où P_{NH3} est la concentration en ammoniac atmosphérique exprimée en atmosphère. K_{H_N} s'exprime donc en (atm.l/mol) et est telle que :

$$\ln(K_{H_N}) = 160,4559 - \frac{8621,06}{T} - 25,6767 \times \ln(T) + 0,035388 \times T \qquad \text{(I.B.9)}$$

$K_{H_N}(25°C) = 1,494.10^{-2}$ atm.l/mol; $pK_{H_N} = 1,26$

Hales & Drewes (1979) considèrent la relation : $H_N = [NH_3\,aq] / [NH_3\,g]$ (I.B.10)
avec $[NH_3\,g]$ en mol/l d'air.

et trouvent : $\log_{10}(H_N) = -1,69 + \frac{1477,7}{T}$ (I.B.11)

D'après la loi des gaz parfaits, $P_{NH3} = R \times T \times [NH_3\,g]$, R étant la constante des gaz parfaits. On déduit que : $K_{H_N} = R \times T / H_N$. Mais ces deux paramétrisations conduisent à des estimations de constantes très différentes (figure I.B.2.b).

c. Conséquence de la présence des dérivés ioniques du CO_2

Les équilibres présentés précédemment concernent des solutions aqueuses pures, c'est-à-dire ne contenant que l'azote ammoniacal. Le lisier est un milieu très complexe, qui contient notamment des formes dissoutes du dioxyde de carbone, issues de l'hydrolyse de l'urée et des autres réactions de conversion microbiologique de la matière organique du lisier.

Le dioxyde de carbone est un diacide, dont les formes dissoutes sont les bicarbonates (HCO_3^-) et les carbonates (CO_3^{2-}). De même que dans le cas de l'ammoniac, une succession d'équilibres conduit au dégagement de CO_2 gazeux :

$$CO_3^{2-}\,aq + H_3O^+\,aq \rightleftarrows HCO_3^-\,aq + H_2O$$

équilibre acido-basique de constante d'acidité : $K_{A_{C1}} = \frac{[CO_3^{2-}aq].[H_3O^+aq]}{[HCO_3^-aq]}$ (I.B.12)

$$HCO_3^- aq + H_3O^+ aq \overset{\leftarrow}{\rightarrow} CO_2 aq + H_2O$$

équilibre acido-basique de constante d'acidité : $K_{Ac2} = \frac{[HCO_3^- aq].[H_3O^+ aq]}{[CO_2 aq]}$ (I.B.13)

$$CO_2 aq \overset{\leftarrow}{\rightarrow} CO_2 g$$

équilibre entre phases de constante $K_{Hc} = \frac{[CO_2 aq]}{[CO_2 g]}$ (I.B.14)

$K_{Hc}(25°C) = 33{,}8.10^{-3}$ (mol/l)/atm et $pK_{Hc}(25°C) = 2{,}96$ (Sigg *et al.*, 1992)

La présence des composés solubles du dioxyde de carbone et la volatilisation du dioxyde de carbone modifient les équilibres et influencent la volatilisation d'ammoniac.

Dans le sens d'une réduction du potentiel de volatilisation

En présence de CO_2 dissous et de ses dérivés ioniques, la solubilité de l'ammoniac augmente, ce qui entraîne une diminution de la concentration en ammoniac gazeux (Marion & Dutt, 1974; Hales & Drewes, 1979) (tableau I.B.2). Les réactions acide-base conduisent en effet à la formation de sels d'ammonium dont la nature dépend des auteurs : $(NH_4)_2CO_3$ pour Fenn & Kissel (1973), NH_4HCO_3 pour Vlek & Craswell (1981) et Feagley & Hossner (1978) (figure I.B.1.b), ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre acido-basique de l'azote ammoniacal vers la formation des ions ammonium au détriment de l'ammoniac.

Tableau I.B.2 : influence de la présence des composés dissous du dioxyde de carbone sur la solubilité de l'ammoniac (pour une concentration en azote ammoniacal de 0,128 mol/l) (Feagley & Hossner, 1978)

concentration en composés du dioxyde de carbone dissous C - ($CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$) (mol / l)	pression partielle en ammoniac gazeux (10^{-4} atm)
0,0653	6,45
0,0704	5,66
0,0735	5,53
0,0781	4,87
0,0865	3,95
0,0890	3,82
0,1024	2,50
0,1050	2,24
0,1126	1,45

Dans le sens d'un entretien de la volatilisation de l'ammoniac: pouvoir tampon

Ces ions carbonates et bicarbonates jouent en fait le rôle de principaux accepteurs des protons ($[H_3O^+ aq]$) issus de l'équilibre entre les ions ammonium et l'ammoniac. Ils confèrent ainsi un certain pouvoir tampon au lisier : le pouvoir tampon est la propriété d'une solution à ne pas changer

de pH lors d'ajouts en faibles quantités de bases ou d'acides, ou lors d'une dilution. Les protons H_3O^+ produits par l'équilibre NH_4^+-NH_3 sont consommés par les équilibres qui conduisent à la volatilisation du CO_2. L'équilibre NH_4^+-NH_3 se déplace alors vers la forme NH_3 en phase aqueuse. C'est ainsi que la volatilisation d'ammoniac est entretenue. Réciproquement, les réactions conduisant à la volatilisation d'ammoniac rendent possible celle du dioxyde de carbone, en fournissant les protons nécessaires à la formation du CO_2 :

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$$

$$NH_4^+ + HCO_3^- \rightleftarrows NH_3 + CO_2 + H_2O$$

2. Diffusion en phase gazeuse : K_V

La volatilisation *sensu stricto* est le transfert de l'ammoniac à partir de la surface du sol vers l'atmosphère. Ce transfert s'effectue par convection comme les autres transferts de masse entre les surfaces naturelles et l'atmosphère. Par analogie avec la diffusion, on écrit que la densité de flux de l'ammoniac Φ_{NH_3} (en kg/m²/s) est proportionnelle à son gradient vertical de concentration $\frac{d\rho_{NH_3}}{dz}$ (en kg de N-NH_3/m³) soit :

$$\Phi_{NH_3} = K_V \frac{dNH_3}{dz} \qquad \text{(I.B.15)}$$

où z est la hauteur au-dessus du sol (m) et K_V la diffusivité turbulente (m²/s) pour le transfert du scalaire concentration en ammoniac. Elle est une fonction de z, du gradient du vent et de la température. L'intégration de cette équation entre la surface du sol et la hauteur z_a d'observation pour laquelle la concentration atmosphérique en ammoniac est (NH_3a) donne :

$$\Phi_{NH_3} = h_V \times ((NH_3a) - (NH_3g)) \qquad \text{(I.B.16)}$$

où h_V est le coefficient d'échange convectif de l'ammoniac (m/s).

Par commodité, on peut exprimer le coefficient d'échange sous forme de résistance, par analogie avec la loi d'Ohm :

$$\Phi_{NH_3} = \frac{(NH_3a) - (NH_3g)}{r_{NH_3}} \qquad \text{(I.B.17)}$$

où r_{NH_3} (s/m) représente la résistance au transfert de l'ammoniac gazeux entre la surface et l'atmosphère.
On peut décomposer r en trois résistances de natures différentes (van der Molen *et al.*, 1990 b) :

$$r_{NH_3} = r_a + r_b + r_s$$

La résistance r_a est la *résistance aérodynamique* entre la hauteur z_a et la hauteur z_o, qui est la longueur de rugosité dynamique de la surface (m).

La résistance r_b est la *résistance à l'interface* : elle représente la diffusion moléculaire des contaminants passifs; c'est une résistance additionnelle qui n'est pas présente dans le cas de la description des transferts de quantité de mouvement.

La résistance r_s est la *résistance de la surface*; elle résulte de la diffusion du contaminant de l'intérieur de la couche sol-lisier vers l'atmosphère.

3. Récapitulation

La succession des équilibres présentés ci-dessus est résumée sur la figure I.B.3.

espèce	ion ammonium		ammoniac		ammoniac		ammoniac
phase	aqueuse		aqueuse		gazeuse		gazeuse
compartiment	sol		sol		interface		atmosphère
	NH_4^+ aq	$\leftrightarrows$	NH_3 aq	$\leftrightarrows$	NH_3 g	$\leftrightarrows$	NH_3 a
constante		K_{AN}		K_{HN}		K_V	

Figure I.B.3 : équilibres physico-chimiques conduisant à la volatilisation d'ammoniac

Toute diminution de la concentration d'une des espèces entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaugmentation de la concentration de cette espèce, et inversement. C'est ainsi que la diffusion de l'ammoniac dans l'atmosphère entraîne une diminution de la concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le sol et l'atmosphère : les équilibres se déplacent vers la formation de NH_3 g. La volatilisation d'ammoniac est entretenue de la sorte, jusqu'à ce que le sol soit suffisamment appauvri en azote ammoniacal. Quand NH_3 g = NH_3 a, la volatilisation cesse. Si NH_3 g < NH_3 a, les équilibres se déplacent dans l'autre sens : c'est le dépôt d'ammoniac.

Ces équilibres sont atteints suffisamment rapidement pour qu'à tout instant le système soit à l'équilibre : après une perturbation du milieu à l'équilibre, un nouvel état d'équilibre est atteint dans les toutes premières minutes qui suivent la perturbation (Rachhpal-Singh & Nye, 1986a).

Pour chaque conversion de NH_4^+ en NH_3, un proton H_3O^+ est libéré dans la solution de sol. Au fur et à mesure que le processus de volatilisation progresse, le milieu s'acidifie (Clevenger & Willis, 1935; du Plessis & Kroonje, 1964; Overrein & Moe, 1967; Cornforth & Chesney, 1971; Lippold *et al.*, 1975; Ferguson *et al.*, 1984; Sherlock & Goh, 1985 a; Vertregt & Rutgers, 1988; Sommer *et al.*, 1991) (figure I.B.4). La volatilisation tend donc à s'arrêter d'elle-même.

Dans le cas où la source d'azote est directement sous forme ammoniacale en solution, les flux sont maximum juste après l'apport, et suivent ensuite une décroissance exponentielle (Denmead *et al.*, 1977; Gordon *et al.*, 1988; Whitehead & Raistrick, 1993 b; Bussink *et al.*, 1994; Demeyer *et al.*, 1995), essentiellement liée à la diminution de la concentration en azote ammoniacal à la surface. Les flux des tous premiers jours représentent ainsi la majorité des pertes (tableau I.B.3).

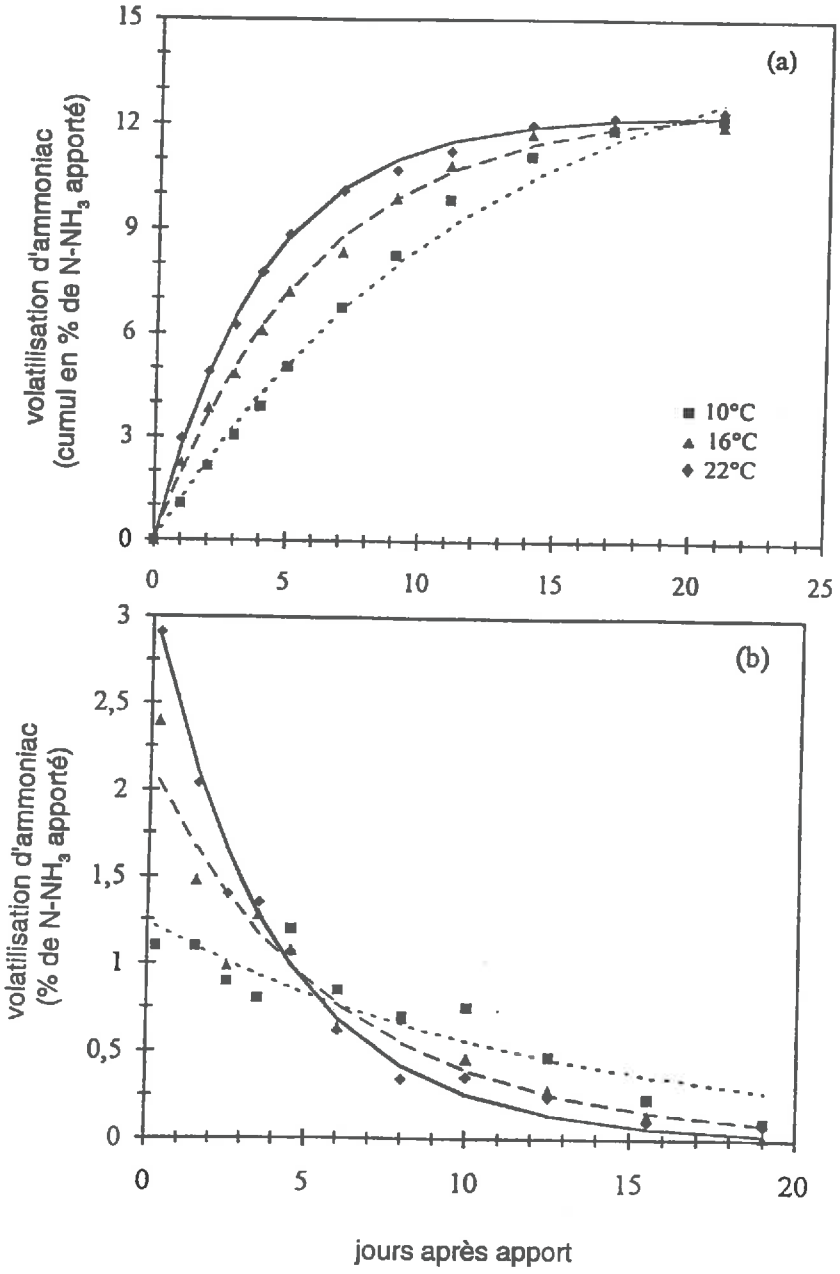


Figure I.B.5 : volatilisation d'ammoniac après un apport en surface de NH_4NO_3 (Demeyer *et al.*, 1995)

a) cumuls ajustés avec une équation linéaire du logarithme du temps

b) flux ajustés avec la dérivée de cette équation

Les flux des premières heures et des premiers jours sont tels, que la période de volatilisation est souvent courte (4 à 6 jours, Sommer & Ersböll, 1993). Ainsi, la volatilisation des 4 premiers jours est fortement corrélée à la volatilisation des 4 premières heures (Stevens *et al.*, 1992 a; Frost, 1994) et l'influence des facteurs sur la volatilisation d'ammoniac n'est réellement sensible que pour les toutes premières heures après l'épandage (jusqu'à 24 h) (Thompson *et al.*, 1990 a et b).

La cinétique apparente de la volatilisation d'ammoniac après apport d'engrais contenant des ions ammonium est du premier ordre (Vlek & Stumpe, 1978; Demeyer *et al.*, 1995) (figure I.B.5).

Tableau I.B.3 : importance relative des pertes des premiers jours après l'apport

Auteurs	Nature du fertilisant	Sol	Méthode de mesure	Période après apport	Pourcentage des pertes
Mills *et al.*, 1974	chlorure d'ammonium	sol nu	laboratoire	3 jours	70%
Steven & Logan, 1987	lisier bovin	prairie		1 jour	75,7%
Lockyer *et al.*, 1989	lisier bovin, porcin ou de volaille			48h	80%
Pain *et al.*, 1989	engrais organiques		tunnels de ventilation	12h	85%
Thompson *et al.*, 1990	lisier bovin	prairie	tunnels de ventilation	4h	50%
Sommer *et al.*, 1991	lisier bovin et porcin	sol nu	tunnels de ventilation	6 h	plus de 50%
Schilke-Gartley & Sims, 1993	fumier de vache	sol nu et résidus	laboratoire	72h	61%
Frost, 1994	lisier bovin	prairie	enceintes	4h	50%
Bussink *et al.*, 1994	lisier bovin	prairie		1 jour	44 à 94% (moyenne 60%)

4. Autres sources et puits de l'azote ammoniacal du sol

Parallèlement, les processus conduisant à la production de l'azote ammoniacal (minéralisation de l'azote organique du sol) favorisent la volatilisation. Les processus de consommation de l'azote ammoniacal (fixation par le sol, nitrification, organisation par les micro-organismes du sol, consommation par les plantes, lessivage dans les horizons plus profonds) sont des processus concurrents de la volatilisation d'ammoniac. Ces processus ne font pas l'objet direct de ce travail, mais devraient être abordés de manière détaillée dans une étude plus globale du devenir d'un engrais azoté (Le Pham *et al.*, 1984). Il est cependant important de voir dans quelle mesure ils sont réellement concurrentiels de la volatilisation d'ammoniac, et de quelle manière il est possible d'en tenir compte.

a. Rétention de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique (puits, source, réaction physico-chimique)

Rétention des ions ammonium (processus physique)

La capacité des sols à fixer les ions ammonium dépend de la présence de minéraux argileux à trois couches ou de type 2:1. Lors de la cristallisation, les ions structuraux des minéraux argileux Al^{3+} et Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions bivalents dans la couche octaédrique (Montmorillonite, Kaolinite, Muscovite) ou trivalents dans la couche tétraédrique (Phlocpopite bédellite...). Les empilements de couches ont alors des charges négatives en excès, que les cations compensent : ce sont sur ces sites d'échange que les cations de la solution du sol peuvent s'adsorber.

La force de l'adsorption et la rapidité des échanges entre les deux phases dépendent de la configuration des couches des minéraux argileux (taille, valence, nature des cations d'origine...). Nommik & Vahtras (1982) généralisent une étude sur les ions K^+ (Lamm & Nadafy, 1973) aux ions NH_4^+ et présentent un schéma détaillé des équilibres entre les ions NH_4^+ du sol :

$$NH_4^+ \text{ soluble} \overset{\text{rapide}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} NH_4^+ \text{ échangeable} \overset{\text{lent}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} NH_4^+ \text{ intermédiaire} \overset{\text{très lent}}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} NH_4^+ \text{ fixé}$$

Les cations échangeables et/ou fixés se retrouvent soit à l'intérieur du cristal, soit à l'extérieur de la structure (figure I.B.6). Lors d'une diminution de la concentration en ions ammonium de la fraction liquide du sol, les ions échangeables peuvent repasser facilement dans la fraction liquide, après échange avec d'autres cations pour une charge équivalente. Les ions fixés, ou non-échangeables, sont les ions fixés profondément entre les couches des argiles. Ils sont appelés ainsi parce que les méthodes d'extraction avec une solution très concentrée en K+ ne permettent pas de les extraire. Les racines des plantes ont cependant la faculté d'extraire les ions ammonium "non-échangeables" provenant des fertilisants (Mengel & Scherer, 1981; Wehrmann & Coldewey-Zum Eschendorf, 1986; Mengel et al., 1990). Ces ions fixés constituent ainsi une réserve à plus ou moins long terme pour la plante. Nous désignerons par la suite tous ces ions échangeables, intermédiaires et fixés, ions adsorbés, et l'ensemble de ce processus adsorption.

La capacité d'un sol à adsorber les ions NH_4^+ dépend donc de sa teneur en certains minéraux argileux. Elle est caractérisée par la quantité de cations retenus par la charge négative de 100 g de sol sec à pH = 7, la capacité d'échange cationique notée CEC, exprimée en méq/100g de sol sec.

Les relations entre les ions ammonium de la phase aqueuse (NH_4^+ aq) et les ions ammonium de la phase solide du sol (NH_4^+ s) sont classiquement décrites par des isothermes déterminés empiriquement (Bolt, 1976; Darrah *et al.*, 1983; Rachhpal-Singh & Nye, 1984 a) (figure I.B.7).

isotherme linéaire : $$[NH_4^+ s] = a\ [NH_4^+ aq] \qquad \text{(I.B.18)}$$

ou

isotherme de Freundlich : $$[NH_4^+ s] = a\ [NH_4^+ aq]^b \qquad \text{(I.B.19)}$$

ou

isotherme de Langmuir : $$[NH_4^+ s] = a\ b\ \frac{[NH_4^+ aq]}{1 + b.[NH_4^+ aq]} \qquad \text{(I.B.20)}$$

Il n'existe pas, à l'heure actuelle de relation directe entre ces isothermes et la teneur et la composition en argiles d'un sol, et le degré de saturation des sites d'échange.

Il existe en outre une rétention des ions ammonium par la matière organique du sol, qui n'est pas prise en compte dans ces isothermes. Aux pH classiquement rencontrés dans les sols, la plupart des formes -COOH sont en effet ionisées en $-COO^-$, et des forces électrostatiques s'instaurent entre la matière organique chargée négativement, et les ions ammonium, chargés positivement.

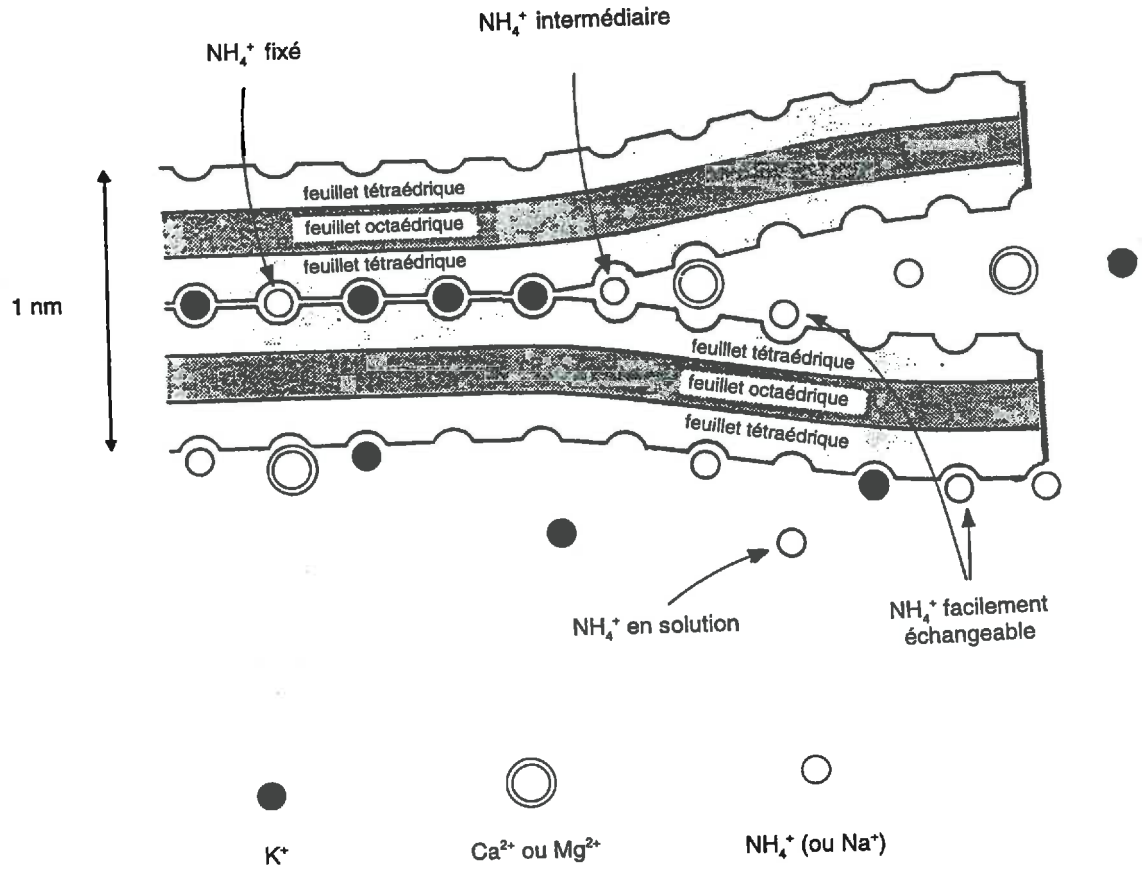


Figure I.B.6 : représentation schématique de l'adsorption des ions ammonium par un phyllosilicate

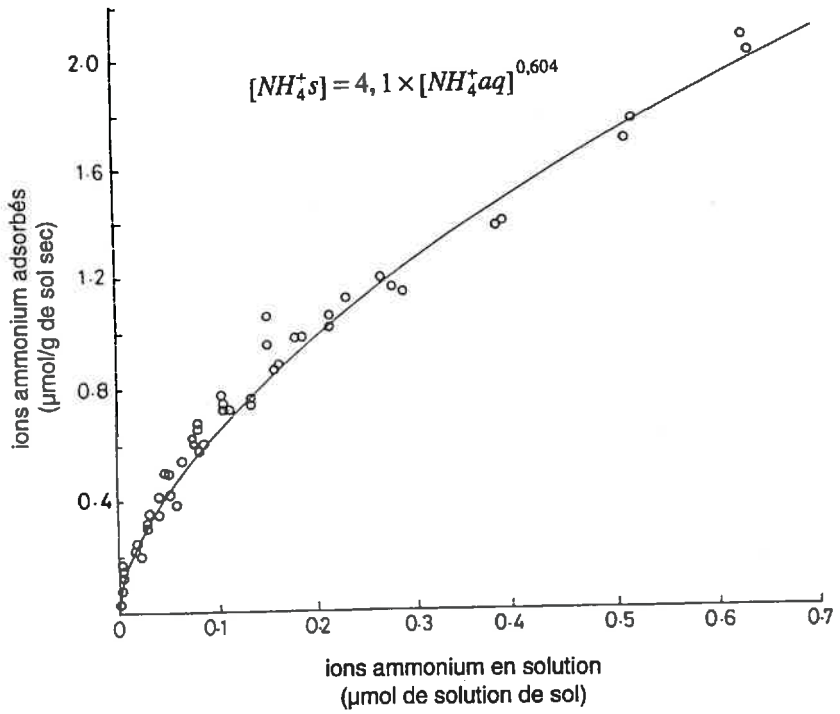


Figure I.B.7 : exemple d'adsorption des ions ammonium par la fraction solide du sol isotherme de Freundlich (Darrah *et al.*, 1983)

Rétention de l'ammoniac (processus chimique)

La matière organique du sol a la capacité de fixer l'ammoniac sous une forme non échangeable : les complexes NH_3-matière organique sont extrêmement résistants à la décomposition par les micro-organismes. Le mécanisme n'est pas bien compris. On peut cependant considérer que c'est une réaction chimique (Nommik & Vahtras, 1982). La capacité des sols à fixer l'ammoniac dépend de leur état d'oxydation, de leur teneur en azote ammoniacal, de leur température, de leur pH, et de leur teneur en matière organique (Nommik & Vahtras, 1982).

Ses conséquences agronomiques sont encore mal évaluées. Nommik & Vahtras (1982) donnent une estimation grossière de cette rétention : pour un sol avec teneur en carbone de 2%, et pour un taux d'application de 100 kg de N/ha, elle ne dépasse pas 5% de l'azote ajouté. Elle est donc négligeable devant la volatilisation d'ammoniac.

b. Oxydation-réduction (puits ou source, physico-chimique)

Les conditions de potentiel d'oxydoréduction peuvent conduire à des réactions d'oxydation de l'azote ammoniacal de la solution de sol en nitrates, ou inversement, à des réactions de réduction des nitrates en ions ammonium. Ces réactions ne résultent que d'un état du sol, et sont de nature purement thermochimiques. Ces réactions d'oxydoréduction et les conditions qui leur sont favorables dans le sol sont à l'heure actuelle mal connues (Trolard, comm. pers.). Cependant, pour les sols de nos régions, même si les conditions de potentiel d'oxydoréduction sont réunies pour que tout l'azote minéral soit sous une forme ou sous l'autre, jamais une des deux formes n'est présente seule. Les réactions biologiques d'oxydation des ions ammonium ou de réduction des nitrates (voir la suite de ce chapitre) semblent prépondérantes (Trolard, comm. pers.). Ce n'est que dans des conditions anoxiques, et en raison du transfert d'oxygène des parties aériennes vers les racines par les plantes aquatiques, que les ions ammonium sont oxydés en nitrates (Saleque & Kirk, 1995).

c. Assimilation par les plantes (puits, biologique)

Les plantes assimilent préférentiellement les nitrates, ou, dans des cas particuliers, les ions ammonium, selon la disponibilité des deux formes, la nature des plantes, et les conditions de sol, (Mengel & Kirby, 1987). Une augmentation de pH favorise l'assimilation de la forme ammoniacale, ainsi que des températures basses (Zsoldos, 1972; Clarkson & Warner, 1979) alors qu'elle peut devenir toxique pour des températures élevées (Ganmore-Neumann & Kafkafi, 1983).

Dans le cas d'un apport de lisier de printemps, nous nous intéressons essentiellement à des sols nus. Cette pratique est la plus répandue en France, puisque les lisiers sont issus des exploitations d'élevage intensif, qui produisent leur fourrage. Le lisier est épandu au printemps avant le semis de maïs, alors que le sol est encore nu. Les apports sur cultures se développent cependant peu à peu, en particulier les apports sur blé, à différents stades (Mabire, 1995).

d. Ammonification ou minéralisation (source, biologique)

L'ammonification, autrement appelée minéralisation, est le processus de dégradation totale des composés organiques azotés (protéines, acides nucléiques...), qui conduit à la libération dans le milieu d'azote ammoniacal, produit ultime de la minéralisation. Le clivage des molécules est réalisé par des enzymes spécifiques synthétisées par les micro-organismes du sol.

Les réactions de dégradation sont très variées, ainsi que les enzymes catalysant ces réactions : l'ammonification peut avoir lieu dans une large gamme de conditions environnementales (Ladd & Jackson, 1982). Elle est favorisée par un très fort dessèchement du sol suivi d'une réhumectation à cause de la forte mortalité des micro-organismes lors du dessèchement, qui sont utilisés par les micro-organismes encore vivants lors de la réhumectation ("flush effect") (Germon, comm. pers.).

L'urée est un des produits intermédiaires de la minéralisation, issus de la dégradation des acides nucléiques. Son hydrolyse produit des ions ammonium et des carbonates. Cette hydrolyse n'a lieu qu'en présence d'un catalyseur, l'uréase, enzyme produite par les micro-organismes et naturellement présente dans le sol. L'activité de l'uréase est très variable d'un sol et d'un climat à l'autre : Bremner & Mulvaney (1978) ont montré qu'elle pouvait varier, sur l'ensemble des conditions environnementales rencontrées, de 0 à 2964 µg d'urée hydrolysée par heure et par gramme de sol. Elle est proportionnelle à la concentration en urée de la solution du sol (Overrein & Moe, 1967) et est stimulée par un apport d'urée (Roberge & Knowles, 1967; Paulson & Kurt, 1969; Hargrove & Kissel, 1979). Elle dépend de l'humidité du sol (Delaune & Patrick, 1970; Ferguson & Kissel, 1986; Black *et al.*, 1987), de la texture du sol (Wahhab *et al.*, 1960), du pH (Delaune & Patrick, 1970; Rachhpal-Singh & Nye, 1984 b), et surtout de la température (van Slyke & Gullen, 1914; Bremner & Mulvaney, 1978; Sahrawat, 1984). L'uréolyse peut s'étaler sur des périodes variables selon les conditions pédo-climatiques. En climat tempéré, sur des sols courants, on compte en général 24 h avant qu'elle ait lieu de manière significative, et quelques jours pour qu'elle soit complète (Thomas *et al.*, 1988 dans Whitehead & Raistrick, 1993 a) (24h pour Ball & Ryden, 1984). Notons que l'hydrolyse de l'urée conduit à une alcalinisation du sol sur une période relativement longue (4 semaines pour des incubations à 28°C, Overrein & Moe, 1967) : la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urée ou de lisier frais en est donc augmentée.

e. Immobilisation ou organisation (puits, biologique)

L'immobilisation, également appelée organisation, est le processus inverse de la minéralisation : les micro-organismes du sol utilisent azote ammoniacal du sol pour élaborer les matières organiques azotées constitutives de leur organisme. La grande majorité de ces micro-organismes peut assimiler l'azote ammoniacal, en présence de carbone assimilable.

Après un apport d'engrais, l'immobilisation est rapide et représente fréquemment 15 à 25% de l'azote apporté (Recous *et al.*, 1992). Elle n'est négligeable par rapport à la volatilisation en début de période que dans certains cas (Moal, 1995).

f. Nitrification (puits, biologique)

La nitrification est l'oxydation biologique de l'azote ammoniacal en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-), selon les réactions :

nitritation : $NH_4^+ + 3/2\ O_2 \rightleftarrows NO_2^- + 2\ H^+ + H_2O$

nitratation : $NO_2^- + 1/2\ O_2 \rightleftarrows NO_3^-$

Deux microflores spécifiques sont responsables de cette oxydation. La première, autotrophe, est responsable de la majorité de la nitrification. Les principales bactéries sont Nitrosomonas et Nitrosolobus (bactéries nitritantes), et Nitrobacter (bactérie nitratante). Ces bactéries ne nitrifient qu'en conditions d'aérobiose stricte, elles sont très sensibles au pH; leur activité est fonction de la concentration en ammonium, et est sensible à un excès de nitrites (rétrocontrôle); elle est très fortement ralentie à faibles températures (< 5°C) et optimale entre 30 et 35°C (van Burg *et al.*, 1982). La deuxième population microbienne impliquée dans la nitrification est hétérotrophe. Sa constante de vitesse est 100 à 200 fois plus faible que celle de la population autotrophe. En revanche, elle peut être active dans des sols acides, où la microflore autotrophe est moins active.

La cinétique de la nitrification de l'azote ammoniacal du lisier est sigmoïdale (Laudelout *et al.*, 1974) : pendant les 10 premiers jours après l'apport d'engrais azoté, elle ne concerne que de faibles quantités par rapport à la volatilisation. L'application d'amendements organiques entraîne une augmentation de la nitrification, par augmentation de la concentration en azote ammoniacal des sols et des populations de micro-organismes nitrifiants (Griffith, 1989). Cependant, en présence de fortes concentrations en azote ammoniacal (870 µg $N\text{-}NH_4$/g de sol), elle peut être inhibée (Mahli & McGill, 1982). Ainsi la nitrification n'a généralement que peu d'effet sur les pertes totales par volatilisation d'ammoniac, car elle n'apparaît que quelques jours après le début de la volatilisation, c'est-à-dire quand la majorité des pertes a déjà eu lieu (Whitehead & Raistrick, 1993 b).

La nitrification peut être suivie d'une diminution de pH du sol car la nitritation libère des protons. Elle peut ainsi limiter la volatilisation en fin de période (Bussink *et al.*, 1994). Elle peut s'accompagner aussi d'une émission de protoxyde d'azote, formé au cours de la nitrification.

Remarque : devenir des nitrates

La suite des réactions attendue après fertilisation ammoniacale est la nitrification de l'azote ammoniacal puis l'assimilation des nitrates par les plantes. Les nitrates peuvent être aussi réduits par des micro-organismes, qui, en conditions d'anaérobiose stricte, les utilisent comme accepteurs d'électrons. Les produits de cette dénitrification sont les oxydes d'azote, le protoxyde d'azote et, produit ultime, le diazote. Ces composés azotés volatils participent aux pertes d'azote par voie gazeuse avec l'ammoniac. Le déterminisme de leur dégagement en est cependant très différent : ils sont issus de l'activité des micro-organismes du sol. Si les conditions d'anaérobiose ne sont pas réunies, même à l'échelle de l'agrégat, la dénitrification est inhibée. Si les nitrates ne sont ni assimilés, ni dénitrifiés, ils peuvent être entraînés dans les horizons profonds par lessivage.

f. Transfert dans le sol (puits ou source, physique)

L'azote ammoniacal, retenu par le complexe argilo-humique du sol, ou transformé en nitrates, est peu mobile dans le sol. Les transferts se font sur des profondeurs de quelques centimètres ou dizaines de centimètres et n'ont rien à voir avec celles des nitrates (quelques mètres). Il est ainsi peu impliqué dans les pollutions des eaux souterraines et de surface.

En revanche, l'infiltration de la solution de sol contenant l'engrais dans les quelques centimètres en-dessous de la surface peut réduire la volatilisation d'azote ammoniacal; à l'inverse, si l'engrais est apporté en profondeur, le transport de l'azote ammoniacal vers la surface conditionne la volatilisation.

Le transfert d'azote ammoniacal dans la solution du sol s'effectue par convection, suivant les mouvements d'eau dans le sol, et par diffusion, en raison des gradients de concentrations. La diffusion est ralentie par la nature "tortueuse" des voies de diffusion entre les éléments solides du sol, et par le fait qu'elle ne peut s'effectuer que dans la fraction de la porosité du sol qui contient de l'eau. La convection est le processus dominant du transfert de l'azote ammoniacal en phase aqueuse (rapport 9:1) (Gardner, 1965) alors que les mouvements en phase gazeuse s'effectuent uniquement par diffusion moléculaire (Freney *et al.*, 1983). Ils dépendent eux aussi de la porosité et de la tortuosité du sol, et des gradients de concentration en phase gazeuse.

g. Conclusion

Ainsi, l'adsorption des ions ammonium par la fraction solide du sol et l'infiltration de l'azote ammoniacal dans les horizons de surface sont les deux processus qui concurrencent le plus la volatilisation d'ammoniac. L'adsorption peut être intégrée directement dans les équations d'équilibre décrivant les processus conduisant à la volatilisation d'ammoniac (figure I.B.8).

espèce	ion ammonium		ion ammonium		ammoniac		ammoniac		ammoniac
phase	adsorbée		aqueuse		aqueuse		gazeuse		gazeuse
compartiment	sol		sol		sol		interface		atmosphère
	NH_4^+ s	$\leftrightarrows$	NH_4^+ aq	$\leftrightarrows$	NH_3 aq	$\leftrightarrows$	NH_3 g	$\leftrightarrows$	NH_3 a
constante		a, b		K_{AN}		K_{HN}		K_V	

Figure I.B.8 : équilibres physico-chimiques impliqués dans la volatilisation d'ammoniac

Le taux de volatilisation est donc contrôlé par :

- les transports diffusifs et convectifs de l'azote ammoniacal en phase aqueuse et gazeuse dans le complexe sol-lisier. Ces transports constituent une résistance à la diffusion de l'azote ammoniacal vers l'interface où ont lieu les échanges;
- les taux et les cinétiques des réactions chimiques. Ces équilibres constituent un frein à la volatilisation d'ammoniac, par rapport à une volatilisation d'ammoniac qui serait directement présent sous forme gazeuse à l'interface entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. On peut donc les assimiler à une résistance chimique à la libération de l'ammoniac. Liss & Salter (1974) estiment que la résistance chimique en phase liquide (équilibre acido-basique entre les ions ammonium et l'ammoniac) est faible comparée à la résistance chimique que constitue le passage de la phase aqueuse à la phase gazeuse, car l'équilibre acido-basique en phase liquide est atteint rapidement, et la solubilité de l'ammoniac est très forte;
- le transport par diffusion turbulente de l'ammoniac gazeux dans la couche limite de surface.

Dans un premier temps après l'apport, l'azote ammoniacal est essentiellement contenu dans la pellicule de surface du sol, et la quantité d'azote ammoniacal est telle que la résistance principale à la volatilisation est la diffusion dans la couche limite de surface (Vlek & Stumpe, 1978; Thompson *et al.*, 1990a). Ensuite, la résistance à la diffusion de l'azote ammoniacal et la résistance chimique à la libération de l'ammoniac deviennent les résistances limitantes : Vlek & Stumpe (1978) et Thompson *et al.*, (1990 a) estiment qu'elles interviennent dans le contrôle de la volatilisation en général entre 12 et 24 h après l'apport, pour du lisier.

C. Facteurs influençant la volatilisation d'ammoniac après apport au champ

Les pertes d'azote dues à la volatilisation d'ammoniac sont extrêmement variables, notamment dans le cas des amendements organiques : dans l'ensemble de la littérature les valeurs rapportées vont de 0% (Lauer *et al.*, 1976) à 100% (Vertregt & Selis, 1990) de l'azote ammoniacal apporté. Le tableau I.C.1 synthétise quelques résultats publiés.

Tableau I.C.1 : variabilité des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après fertilisation organique

Auteurs	Effluent	Sol	Période	Pertes (% de $N\text{-}NH_3$)
King (1973)	boues d'épuration	argile sablo-limoneuse	laboratoire	plus de 10%
Rayan & Keeney (1975) Terry *et al.* (1978)	boues d'épuration		laboratoire	10-69%
Beauchamp *et al.* (1978)	boues d'épuration			56-60%
Lauer *et al.* (1976)	lisier de vache		été hiver	61-99% 0%
Beauchamp *et al.* (1982)	lisier de vache			24-33%
Vertregt & Selis (1990)	lisiers de porc et de vache	prairie		30 - 100%
Schilke-Gartley & Sims (1993)	fumiers de volaille	sable limoneux acide	laboratoire	20 à 200% (moy 74%)[1]

[1] volatilisation d'ammoniac issu de la décomposition de la matière organique du lisier

Cette variabilité résulte en grande partie de l'action directe des facteurs agro-pédo-climatiques sur les équilibres affectant l'azote ammoniacal du sol et de l'atmosphère, d'une part, et sur son infiltration dans le sol, d'autre part.

La volatilisation d'ammoniac n'a lieu qu'à l'interface entre le sol et l'atmosphère, mais le pool d'azote ammoniacal pouvant être volatilisé à terme est en effet contenu dans l'ensemble des couches du sol. Nous distinguons la couche de sol affectée par l'apport et la couche de sol concernée par la volatilisation : la première correspond à la couche de sol pour laquelle la concentration en azote ammoniacal est modifiée par l'apport du fertilisant et la deuxième est celle qui contient l'azote ammoniacal qui fournit directement l'ammoniac à la volatilisation. L'épaisseur de la couche de sol concernée par la volatilisation est donc inférieure ou égale à celle de la couche de sol influencée par l'apport.

La nature du fertilisant, du sol, des techniques culturales et du climat ont un effet direct sur la volatilisation d'ammoniac, mais aussi un effet indirect par l'intermédiaire de leur influence sur la cinétique des autres processus qui consomment ou produisent l'azote ammoniacal du sol. Leur influence s'exerce aussi sur la formation d'une croûte sur les lisiers épandus. Cette croûte résulte du dessèchement de surface, et limite les échanges entre le lisier et l'atmosphère. Elle tend alors à réduire la volatilisation d'ammoniac.

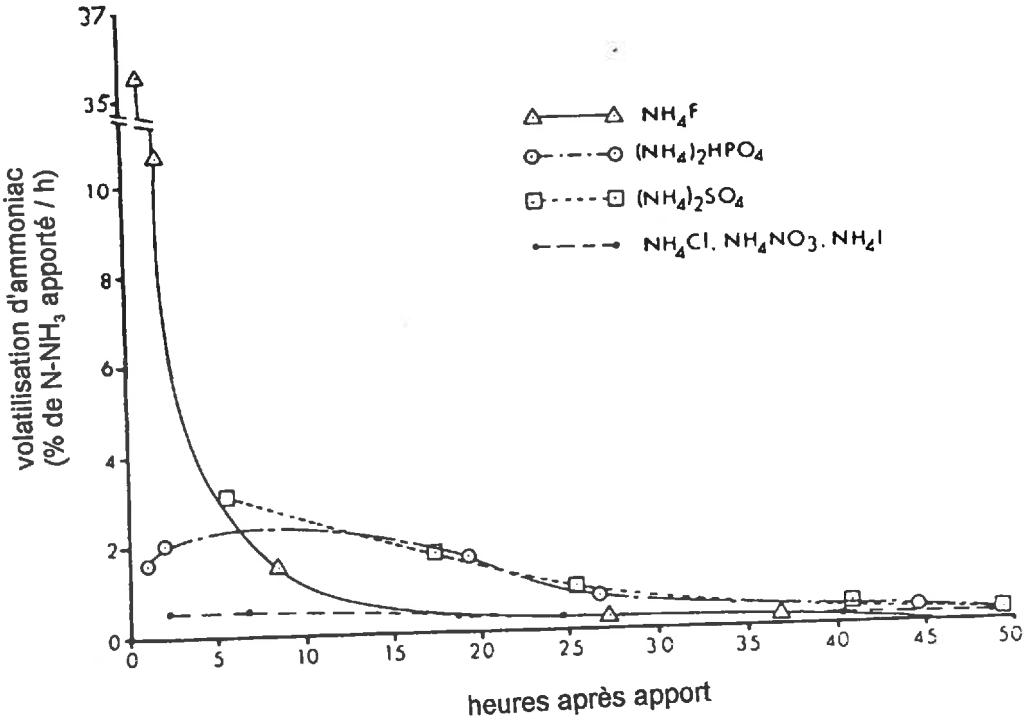


Figure I.C.1 : influence de la nature des anions sur la volatilisation d'ammoniac après apport de sels d'ammonium (Fenn & Kissel, 1973)

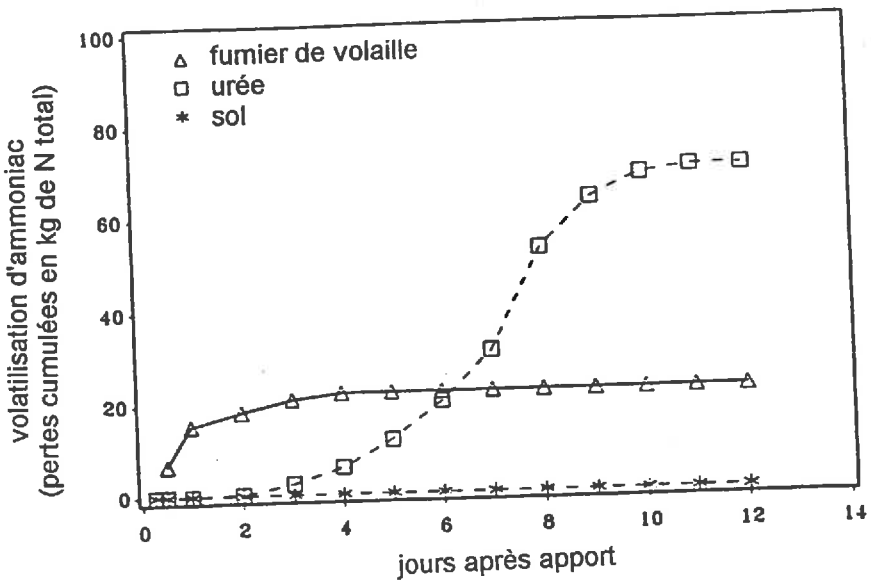


Figure I.C.2 : cinétique de volatilisation d'ammoniac après apport d'urée et de fumier de volaille (Schilke-Gartley & Sims, 1993)

1. Nature du fertilisant

La notion d'engrais azoté recouvre diverses catégories de fertilisants agricoles : les engrais chimiques en granulés (ammonitrate, binaire, ternaire, urée) ou liquides (solutions azotées, NH_3) et les engrais organiques directement issus de l'élevage (lisiers, fumiers, composts...) ou issus des effluents humains (boues de stations d'épuration des eaux, composts à base d'ordures ménagères...).

a. Engrais chimiques

La forme sous laquelle l'azote est apporté est importante : en particulier, la disponibilité de l'azote ammoniacal pour la volatilisation n'est pas la même si l'engrais est liquide ou s'il est en granulés; dans certains engrais, l'azote est uniquement sous forme ammoniacale, dans d'autres, l'azote doit subir des transformations pour être sous la forme ammoniacale.

Ainsi, l'azote ammoniacal en solution aqueuse est immédiatement disponible pour la volatilisation d'ammoniac. Il en est de même pour les sels d'ammonium apportés en phase liquide. Selon l'anion combiné avec le cation ammonium, le taux de volatilisation diffère, en raison des différences de solubilité des sels formés entre ces anions et les cations du sol, qui sont à l'origine de déplacement des équilibres, notamment pour les sols riches en carbonates (Jenny *et al.*, 1945; Martin & Chapman, 1951; Terman & Hunt, 1964; Fenn & Kissel, 1973; Fenn, 1975; Vlek & Stumpe, 1978) (figure I.C.1).

Dans le cas de l'ammoniac anhydre, en revanche, la volatilisation n'intervient que s'il est humidifié (pluie postérieure ou antérieure à l'apport). Il en est de même pour l'urée apportée en granulés : des conditions de sol sec et de températures très élevées ne permettent sa dissolution complète qu'après 6 jours (Beyrouty *et al.*, 1988).

Pour l'urée, même si elle est diluée dans de l'eau, il faut attendre son hydrolyse pour qu'elle libère de l'ammoniac. On a vu précédemment quels facteurs influaient sur cette hydrolyse. On peut cependant retenir que la volatilisation d'ammoniac commence généralement entre 12h et 72h après l'apport d'urée au champ (Fenn & Richards, 1984; Gasser, 1964). La volatilisation d'ammoniac après un apport d'urée suit donc une cinétique du deuxième ordre (Al-Kanani *et al.*, 1991; Schilke-Gartley & Sims, 1993) (figure I.C.2). Il en est de même pour le formamide ($HCONH_2$), pour lequel les pertes sont identiques à celles de l'urée (Loftis & Scarsbrook, 1969).

Les expérimentations de Martin & Chapman (1951), Fenn & Kissel (1976), Vlek & Craswell (1981) (figure I.C.3), du Preez & Burger (1986 et 1987), Whitehead & Raistrick (1990) illustrent les différences de volatilisation observées pour divers engrais chimiques. Les pertes sont souvent plus élevées pour les engrais liquides que pour les engrais solides (Hargrove *et al.*, 1977; Hargrove & Kissel, 1979).

Les autres mécanismes d'utilisation ou de production d'azote ammoniacal peuvent être aussi affectés par la nature de la source de cet azote (Kissel & Smith, 1978; Hargrove & Kissel, 1979).

b. Engrais organiques en général

Les engrais organiques sont des substrats beaucoup plus complexes que les engrais chimiques. Ils contiennent des matières organiques variées, des sels minéraux multiples, des micro-organismes... et leur composition évolue au cours du temps (Russell & Richards, 1917; Altman & Dittmer, 1968; Brill & Salomons, 1990).

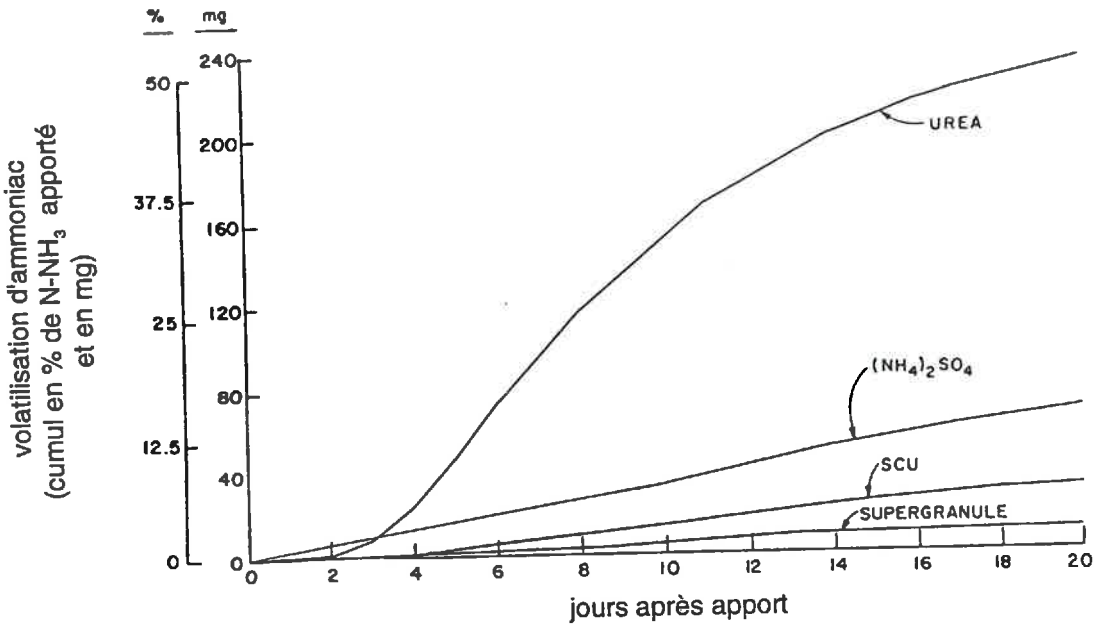


Figure I.C.3 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après apport de différents engrais minéraux sur un même sol mesurées par la méthode de ventilation forcée (Vlek & Craswell, 1981)

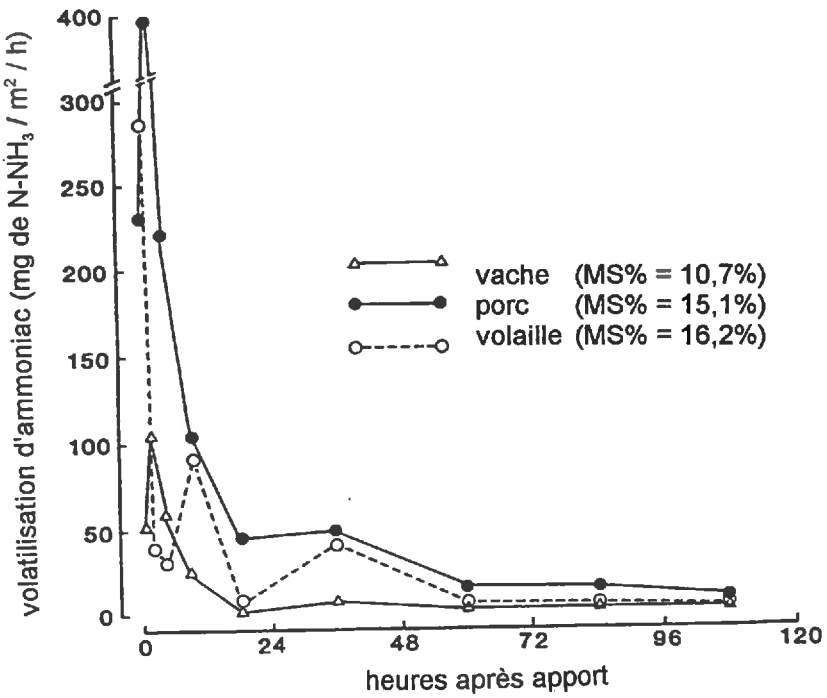


Figure I.C.4 : volatilisation d'ammoniac après des apports de lisiers de vache, de porc et de volaille sur une prairie (Lockyer *et al.*, 1989)

Les effluents d'élevage sont constitués des rejets fécaux et des excrétions urinaires du bétail et des volailles. Lorsqu'ils sont dilués avec de l'eau (eaux de pluies récoltées sur la ferme, eaux usées de la ferme et éventuellement des laiteries), on parle de lisiers : leur teneur en matière sèche est généralement inférieure à 20% (même pour des poulets : 15% frais, 10% après stockage (Witter, 1991)). Ils peuvent être séchés ou contenir des résidus de nourriture et de litière, comme les fumiers (leur taux de matière sèche est de 60 à 75%). Leur composition dépend essentiellement de l'espèce et de l'âge des animaux, du type d'alimentation, du mode de stabulation et du mode de récolte, de stockage et de traitement des effluents (van Faassen & van Dijk, 1987). Par exemple, les fumiers de volailles sont très particuliers car l'azote y est présent sous forme d'urée et d'acide urique et ils contiennent généralement des copeaux de bois : ils sont donc très secs, et l'azote inorganique ne représente qu'1% de la matière sèche, essentiellement sous forme ammoniacale (Overcash *et al.*, 1983). La volatilisation est plus élevée pour des lisiers (72-83% de $N\text{-}NH_3$ apporté) que pour des fumiers (21-37%) dans le cas des volailles (Lockyer *et al.*, 1989) (figure I.C.4). Une pratique qui se développe actuellement, est le compostage des fumiers : suite à une aération régulière des fumiers par retournement au cours de leur stockage, leur composition évolue rapidement et leur potentiel de volatilisation après épandage semble être réduit, ce qui serait expliqué par la volatilisation de l'ammoniac lors du compostage.

c. Les lisiers

On peut considérer les lisiers comme étant constitués de deux fractions : une fraction liquide, à forte charge ionique à cause des acides organiques et des matières minérales, et une fraction solide constituée essentiellement d'éléments en suspension, qui correspond à peu près à la matière sèche (Plet & Tanguy, 1979). La fraction liquide est la fraction susceptible de s'infiltrer si les conditions le permettent, tandis que la fraction solide reste visible après un apport en surface.

Fraction liquide : composition, pH et pouvoir tampon, concentration en azote ammoniacal

La fraction liquide du lisier est une solution très complexe. Un apport de lisier revient à enrichir le sol en ions et s'accompagne d'une diminution de la résistivité du sol (Plet & Tanguy, 1979) (figure I.C.5). Les activités des espèces en solution ne devraient donc pas être assimilées à leurs concentrations, comme on le fait en solution aqueuse pure. Chaque lisier ayant une composition propre, il devrait avoir des constantes d'équilibre propres. Pour un lisier bovin, Husted *et al.* (1991) trouvent une force ionique de 0,25 mol/l, et suggèrent l'utilisation d'un pK_{A_N} de 9,46 à 25°C, c'est-à-dire plus élevé que le pK_{A_N} en solution aqueuse pure. Les équilibres sont alors légèrement déplacés dans le sens d'une diminution de la volatilisation.

La composition des effluents d'élevage évolue au cours de leur stockage (Russel & Richards, 1917), et la minéralisation des matières organiques azotées conduit à une augmentation de la part de l'azote ammoniacal par rapport à l'azote total du lisier : de 40% en moyenne en début de stockage, elle atteint 70% en fin de stockage. C'est pourquoi, pour une même quantité d'ammoniac volatilisé, Witter (1991) observe un décalage des pics de volatilisation après épandage : pour du lisier frais de poulet, le maximum des flux n'est atteint qu'entre 24h et 48h après l'apport, alors qu'il est atteint dès la cinquième heure pour du lisier stocké en conditions anaérobies. Ce décalage correspond à la phase de dégradation de l'acide urique et d'hydrolyse de l'urée du lisier frais (cinétique de volatilisation du second ordre), opération déjà en grande partie achevée pour du lisier plus vieux (cinétique de volatilisation du premier ordre).

Or le pH du lisier dépend de sa composition, notamment des concentrations des acides et des bases en solution, et de leur force respective. Plus le pH du lisier est élevé, plus son potentiel de volatilisation est élevé. Le pH des lisiers évolue donc aussi avec l'âge des lisiers : les lisiers frais de poulet sont plus acides que lorsqu'ils ont été stockés (Witter, 1991).

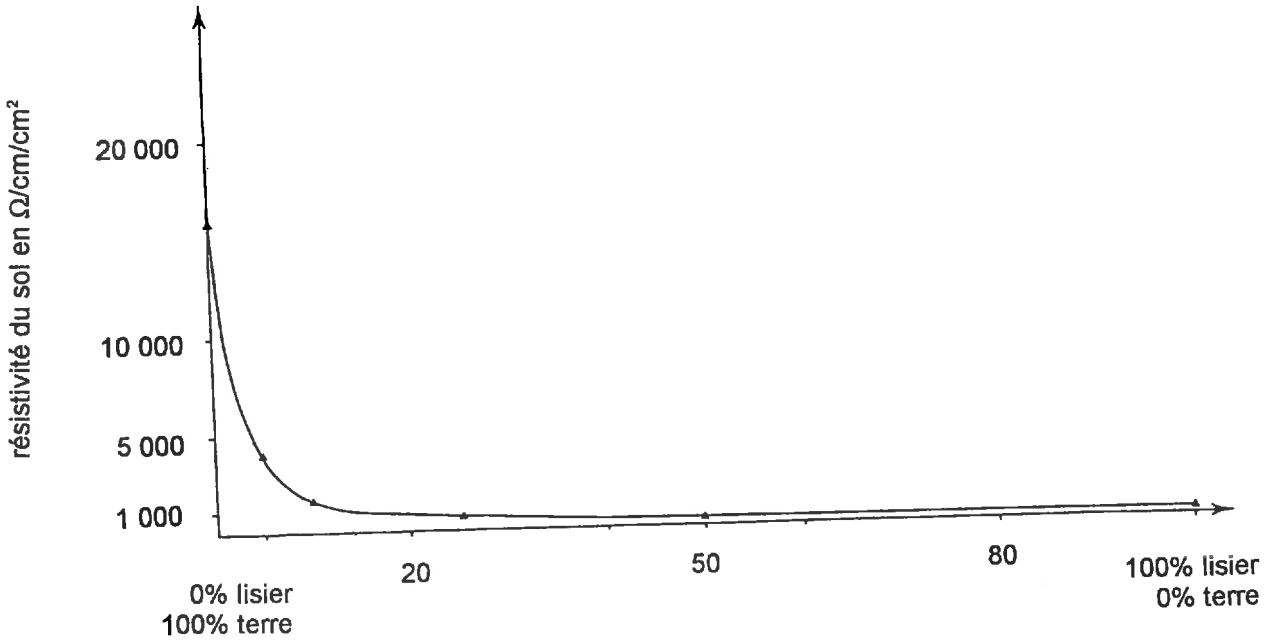
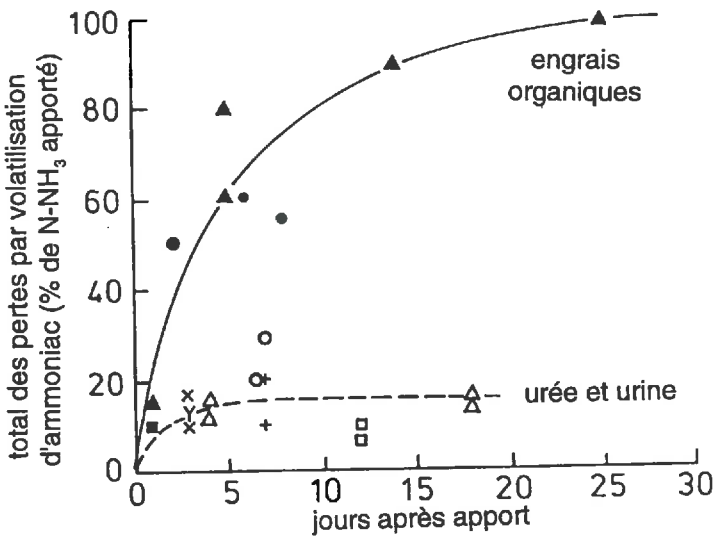


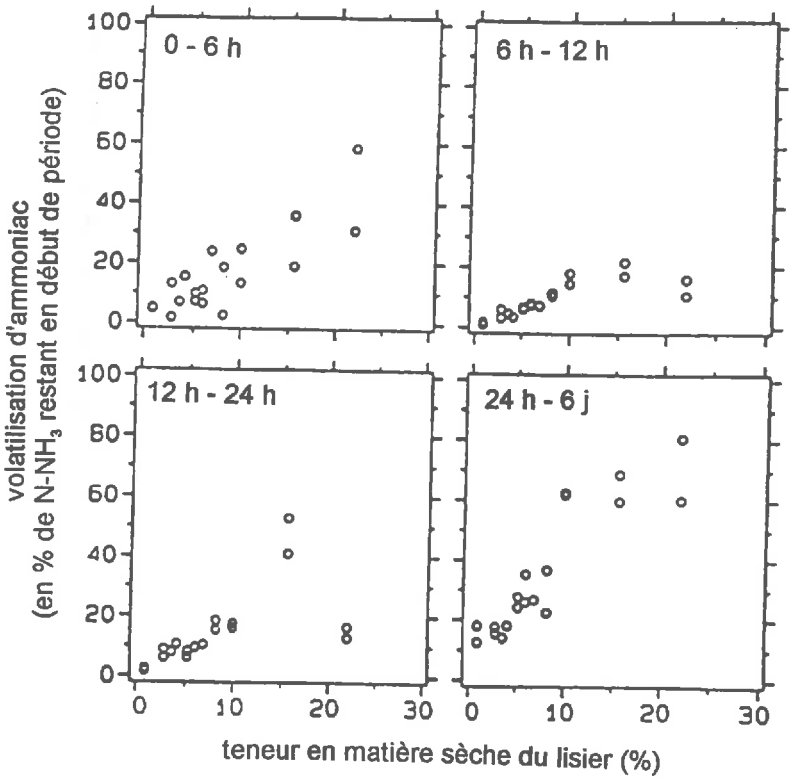
Figure I.C.5 : effet du lisier sur la résistivité de la terre (Plet & Tanguy, 1979)
(mesures sur échantillons dilués au 1/5 dans de l'eau distillée)



- Beauchamp *et al.* (1978) : boues d'épuration
- Lauer *et al.* (1976) : lisier bovin
- Midgley & Weiser (1937) : fumier
- Kolenbrander & De la Lande Cremer : lisier
- Ball *et al.* (1979) :urine fraîche
- Doak (1952) : urine fraîche
- Dilz & Van Burg : urée
- Van Burg & Rauw : urée
- Volk (1959) : urée
- Kissel *et al.* (1977) : urée

Figure I.C.7 : comparaison des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac par les engrais chimiques et les engrais organiques (Kolenbrander, 1981)

a)



b)

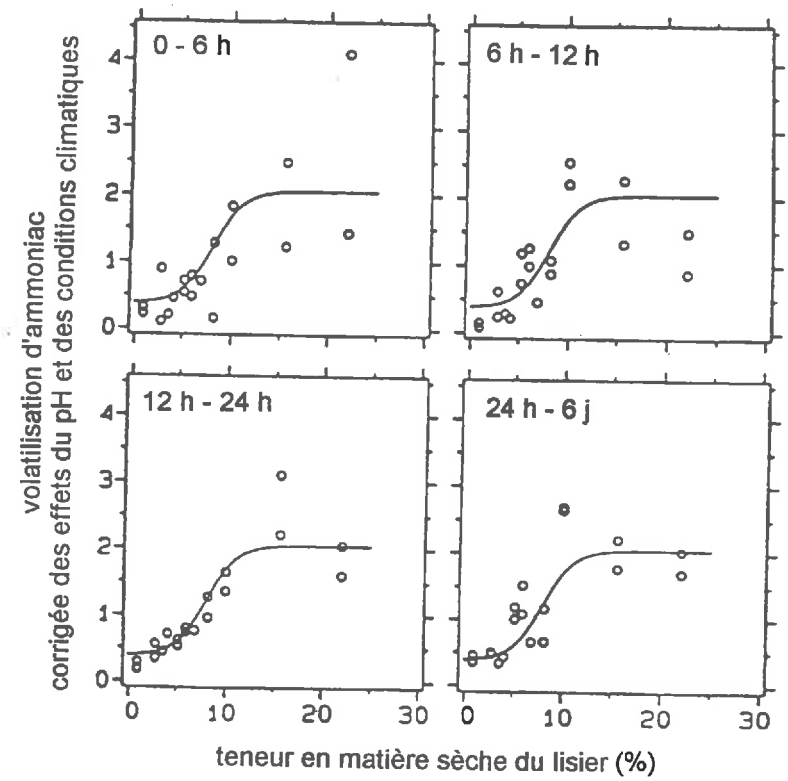


Figure I.C.6 : effet de la teneur en matière sèche des effluents d'élevage sur la volatilisation d'ammoniac (Sommer & Olesen, 1991)
a) effet global b) mise en évidence d'un "facteur matière sèche"

Il en est de même pour leur pouvoir tampon, puisque le pH du lisier mélangé à l'eau du sol augmente plus rapidemO_2 sur les équilibres chimiques est prépent pour un lisier frais que pour un lisier stocké (Witter, 1991). Les relations entre la composition et le pouvoir tampon du lisier ont été étudiées par Fordham & Schwerdman (1977), par Paul & Beauchamp (1989) et par Sommer & Husted (1995 a et b). Le pouvoir tampon dépend pour une grande part de la teneur en azote ammoniacal de la fraction liquide et des formes dissoutes du CO_2; ces dernières présentent des concentrations très variables qui augmentent durant le stockage : la minéralisation des matières organiques libère des carbonates. Par exemple, après 7 jours de stockage, l'urée initiale est hydrolysée à 50%, et après 50 jours, à 86% (Bayens, 1967). Le pouvoir tampon dépend aussi des acides gras volatils (Paul & Beauchamp, 1989; Sommer & Husted; 1995 a et b). Les composés organiques des deux fractions liquide et solide tamponnent surtout les lisiers acides, leur action étant plus forte que celle de tous les autres facteurs dans certains cas (Fordham & Schwerdman, 1977); leur nature et leur quantité sont très variables entre lisiers, et ils sont souvent détruits ou transformés au cours du stockage.

Dans tous les cas, le rôle des formes dissoutes du Condérant, et illustre la complexité des interactions entre les espèces chimiques du lisier. Le dioxyde de carbone est 200 fois plus volatil que l'ammoniac (Beutier & Renon, 1978; Vlek & Stumpe, 1978), la volatilisation du CO_2 après l'apport est plus rapide que celle de l'ammoniac. Elle expliquerait les augmentations du pH à la surface du sol de 2 à 3 unités dans certains cas après apport d'urée (Doak, 1952; Overrein & Moe, 1967; Lippold *et al.*, 1975; Ferguson *et al.*, 1984, Sherlock & Goh, 1985 a; Rachhpal-Singh & Nye, 1986a) ou de lisier quelques heures après épandage (Vertregt & Rutgers, 1988; Sommer *et al.*, 1991) (figure I.B.3). A l'inverse, les carbonates réagissent avec les engrais pour former des produits de faible solubilité, ce qui augmente la solubilité de l'ammoniac (Terman & Hunt, 1964; Fenn & Kissel, 1973 et 1975), et tend à réduire la volatilisation.

La volatilisation étant favorisée par des pH basiques, de nombreux essais d'acidification des lisiers ont été mis en place dans le but de proposer une méthode de réduction des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac (Stevens *et al.*, 1989; Frost *et al.*, 1990; Pain *et al.*, 1990). Stevens *et al.* (1992 a) font état d'une diminution de la volatilisation de 75% par ajout de suffisamment d'acide nitrique 10 M pour déplacer le pH du lisier de 7,9 à 6,5. Pour un pH de 6,0, obtenu par un ajout d'acide sulfurique 5 M, la diminution est alors de 90%. L'acidification d'un lisier permet donc de diminuer son potentiel de volatilisation.

Les équations (I.B.5) et (I.B.8) indiquent que les flux de volatilisation augmentent avec la teneur en azote ammoniacal de l'engrais. De nombreux auteurs confirment cette relation (du Plessis & Kroonje, 1964; Brunke *et al.*, 1988; Sommer *et al.*, 1991). La dilution des engrais liquides avant épandage, du fait de la diminution de la concentration en azote ammoniacal à la surface du sol, est efficace pour réduire la volatilisation : pour une même quantité du lisier de porc apportée, la volatilisation sur les 3 premiers jours est réduite de 32,7, 63,0 et 76,5% pour des dilutions à 1:3, 1:1 et 3:1 respectivement (Gordon *et al.* 1988). Stevens *et al.* (1992 a) arrivent à des résultats similaires sur lisier bovin.

Cependant, la dilution d'un lisier est aussi accompagnée d'une diminution de la teneur en matière sèche globale, qui peut aussi expliquer la diminution de la volatilisation.

Fraction solide : teneur en matière sèche du lisier

La matière sèche confère en effet au lisier sa capacité de rétention de l'eau et une certaine viscosité, qui influent toutes deux sur l'infiltration par gravité dans le sol de l'azote ammoniacal de la fraction liquide du lisier. Les pertes d'ammoniac par volatilisation ont tendance à être plus fortes pour des lisiers plus riches en matière sèche (Sommer & Christensen, 1989; Vertregt & Selis, 1990; Mannetje & Jarvis, 1990; Schilke-Gartley & Sims, 1993) (figure I.C.6.a), car l'infiltration est plus

faible pour ces lisiers (Sommer & Olesen, 1991; Frost, 1994). Sommer & Olesen (1991) ont paramétré l'effet des facteurs climatiques et du pH, ce qui leur a permis d'isoler la participation propre de la matière sèche du lisier dans le déterminisme de la volatilisation (figure I.C.6.b). Cette courbe suggère que l'effet principal de la teneur en matière sèche intervient entre 4 et 12%, pour le sol considéré. En-deçà ou au-delà, ses variations doivent être suivies de modifications mineures de la capacité de rétention de l'eau par le lisier.

Certains auteurs préconisent la séparation de la phase liquide et de la phase solide, pour réduire les pertes en azote par volatilisation (Vetter *et al.*, 1987). La phase liquide appliquée seule s'infiltre alors plus facilement dans le sol : sa valeur fertilisante est ainsi augmentée. La quantité d'azote ammoniacal volatilisé issue de la fraction solide plus celle issue de la fraction liquide est moindre que celle issue du même lisier non séparé.

Les différences de teneur en matière sèche des lisiers expliquent en partie l'effet de l'origine du lisier sur la quantité d'ammoniac volatilisé et la cinétique de volatilisation. Le lisier de vache est en effet plus visqueux (Hoffman & Ritchie, 1993), car plus riche en matière sèche et il est probable que le lisier de porc s'infiltre mieux que le lisier de vache. C'est sans doute pourquoi la plupart des auteurs trouvent que la volatilisation d'ammoniac est plus forte sur lisier de vache que sur lisier de porc (Moore & Beehler, 1980; Kiely, 1981; Molloy & Tunney, 1983; Besson *et al.*, 1986; Pain *et al.*, 1989; Heumez, 1993). Ce résultat n'est cependant pas généralisable, puisque Menzi *et al.* (1996) trouvent que les pertes par volatilisation d'ammoniac pour des lisiers bovins sont en moyenne de 20% inférieures à celles des lisiers de vache. Lockyer *et al.* (1989) trouvent également pour les lisiers de porc, et dans une moindre mesure pour les lisiers de volaille, le taux de volatilisation d'ammoniac est très élevé immédiatement après l'application, et reste significatif pendant les premières 36 h; en revanche, pour le lisier de vache, le flux tombe à des valeurs très faibles dans les 24 h qui suivent l'épandage (figure I.C.4).

L'aptitude d'un effluent d'élevage à former une croûte dépend en outre de sa composition, et notamment de sa teneur en matière sèche.

Les composés inorganiques de la phase solide (ammonium, magnésium, phosphate de calcium, carbonate de calcium) contribuent aussi de manière significative bien que mineure au pouvoir tampon des lisiers (Fordham & Schwerdman, 1977).

Remarque

Pour la même quantité d'azote ammoniacal apporté, les pertes par volatilisation d'ammoniac sont beaucoup plus faibles dans le cas de fertilisations azotées minérales comparées aux fertilisations azotées organiques (figure I.C.7) (Kolenbrander, 1981).

2. Caractéristiques du sol

A l'aide d'une étude statistique, Whitehead & Raistrick (1990) ont montré l'importance du facteur sol dans le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac. Ils ont alors réalisé une étude comparative de la volatilisation après un apport d'urine sur 22 sols différents incubés dans les mêmes conditions (Whitehead & Raistrick, 1993 b) : les pertes s'étalent entre 6,8 et 41,3 % de l'azote urinaire appliqué (figure I.C.8), ce qui est le reflet des différences de l'ensemble des caractéristiques entre les sols étudiés. Les relations les plus significatives entre les pertes sur 10 jours et les caractéristiques du sol ont été établies, dans l'ordre décroissant, pour la CEC (relation négative), le pH du complexe sol + urine après 24 h (c'est-à-dire après l'hydrolyse, au début de la volatilisation) (positive), la teneur en argile (négative), l'activité nitrifiante (négative), et la teneur en sable (positive).

Dans cette partie, nous nous attachons à expliciter l'effet propre de chacune des caractéristiques du sol sur la volatilisation d'ammoniac.

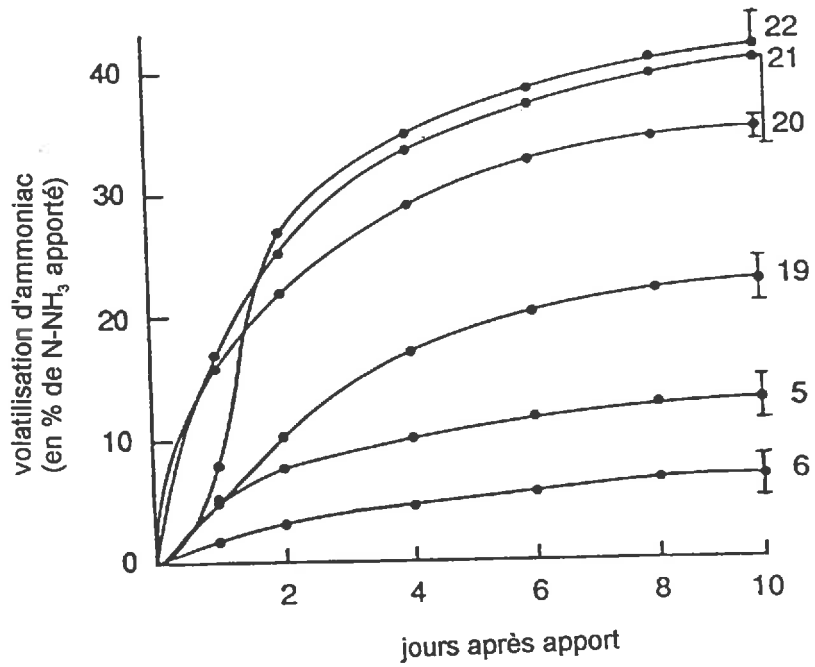


Figure I.C.8 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après un apport d'urine de vache en surface sur 6 sols (Whitehead & Raistrick, 1993 b)

(chaque point représente une moyenne de 6 répétitions;
l'écart type est représenté par des barres verticales)

a. Propriétés physiques du sol influençant la volatilisation d'ammoniac

Les caractéristiques physiques du sol jouent aussi essentiellement sur l'infiltration du lisier. La partie liquide des fertilisants s'infiltre en effet dans la porosité du sol, déjà plus ou moins remplie par la solution du sol : Plet & Tanguy (1979) observent un pic d'infiltration des lisiers juste après l'épandage; l'infiltration du lisier se poursuit ensuite beaucoup plus lentement. Thompson *et al.* (1990 a) trouvent que la volatilisation après un apport de 80 m^3/ha de lisier bovin est près de deux fois plus élevée lorsqu'ils empêchent l'infiltration (figure I.C.9.a). Ce résultat n'est cependant pas confirmé par Hoff *et al.* (1981) sur du lisier de porc, plus visqueux (figure I.C.9.b). Les résultats de Beauchamp *et al.* (1982) semblent indiquer que l'infiltration du lisier se limite aux deux premiers centimètres du sol, même parfois après un événement pluvieux. Seules de grosses pluies semblent capables de lessiver l'azote ammoniacal dans le sol. Bien que ces résultats divergent, on admet en général que l'infiltration dans le sol constitue un processus important du déterminisme de la volatilisation (Kresge & Satchell, 1960).

Texture et structure

Les échanges d'eau (percolation, remontée capillaire...), et donc de solutés, entre couches dépendent fortement de la structure et de la texture du sol (Blue & Eno, 1954; McDowel & Smith, 1958; Carter & Allison, 1961). En particulier, l'infiltration de la fraction liquide du lisier diminue quand la densité apparente du sol augmente (Döhler, 1989).

Teneur en eau du sol

L'influence de la teneur en eau initiale du sol a été peu étudiée pour des épandages de lisiers, mais plus souvent pour des apports d'engrais chimiques. Dans le cas de l'urée, le facteur humidité du sol joue essentiellement sur la diffusion de l'urée dans le sol et sur son hydrolyse. Plus le sol est humide et plus il y a de pertes (Al-Kanani *et al.*, 1991) (figure I.C.10). Pour les engrais minéraux en granulés, le sol doit être près de la capacité au champ pour qu'il y ait volatilisation (Catchpoole *et al.*, 1983; Bouwmester *et al.*, 1985). Pour les engrais ammoniacaux liquides, la volatilisation est en revanche d'autant plus forte que le sol est sec (Wahhab *et al.*, 1957) (figure I.C.11). Cependant, Stumpe *et al.* (1984) estiment que le cumul des pertes n'est pas affecté par l'humidité du sol, et que seul le déroulement dans le temps des pertes est modifié.

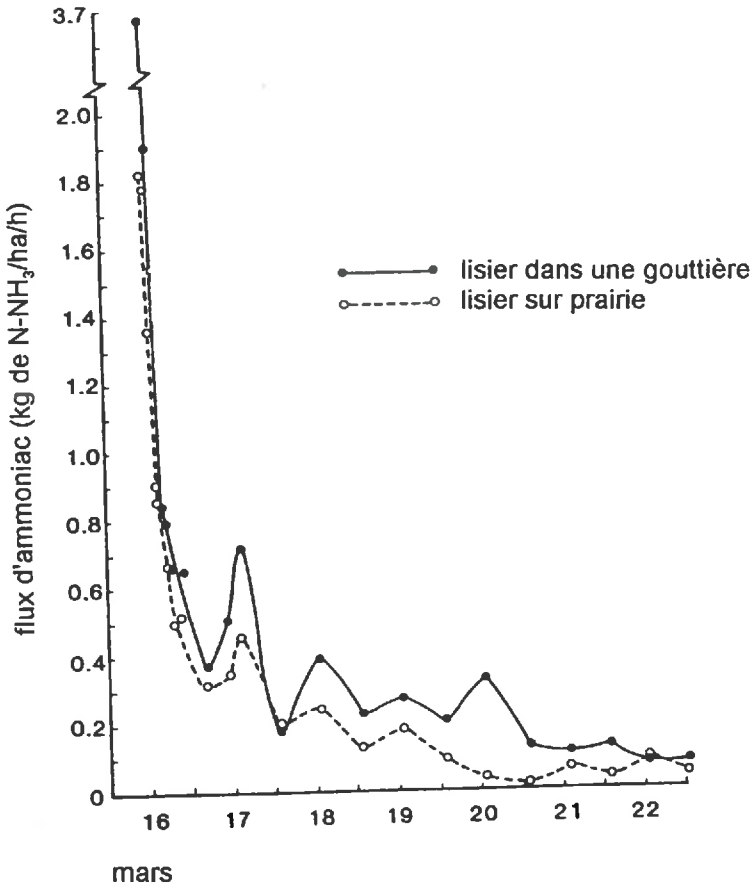
Ces résultats ne sont pas extrapolables directement aux lisiers qui contiennent, au moment de l'épandage, l'azote ammoniacal disponible pour la volatilisation. Contrairement aux engrais minéraux, pour lesquels l'application se fait soit en sec, soit avec une très faible quantité d'eau, un apport de lisier correspond à une lame d'eau de plusieurs millimètres, voire d'un centimètre. La teneur en eau du sol influe sur l'infiltration du lisier dans le sol : plus elle est élevée, moins il y a d'infiltration (Blue & Eno, 1954; McDowel & Smith, 1958), et plus la volatilisation est forte juste après épandage (Vertregt & Selis, 1990).

La teneur en eau du sol joue aussi par son effet de dilution de la fraction liquide du lisier, mais dans le sens inverse (Stumpe *et al.*, 1984).

La rétention de l'azote ammoniacal dépend aussi de l'humidité du sol : c'est lorsque le sol est proche de la capacité au champ que l'infiltration et la rétention de l'azote ammoniacal par le sol sont maximum; au-dessus, l'infiltration est diminuée; en-dessous, l'équilibre acido-basique est déplacé dans le sens de la formation de NH_3aq en raison des modifications du pH liées à la dilution; si les sols sont trop secs, la volatilisation s'arrête car il n'y a pas assez d'eau pour que les réactions chimiques aient lieu (Shimpi & Savant, 1976; Plet & Tanguy, 1979; Rank, 1988). Ceci est bien illustré par des expériences en laboratoire (Ferguson & Kissel, 1986) ou au champ (Volk, 1959; Fenn & Escarzaga, 1977; Bouwmester *et al.*, 1985; McInnes *et al.*, 1986 a). Cependant, la valeur exacte de la teneur en eau seuil pour que la volatilisation ait lieu n'a pas été définie.

Nous verrons que l'humidité du sol intervient autant par ses variations que par sa valeur.

a)



b)

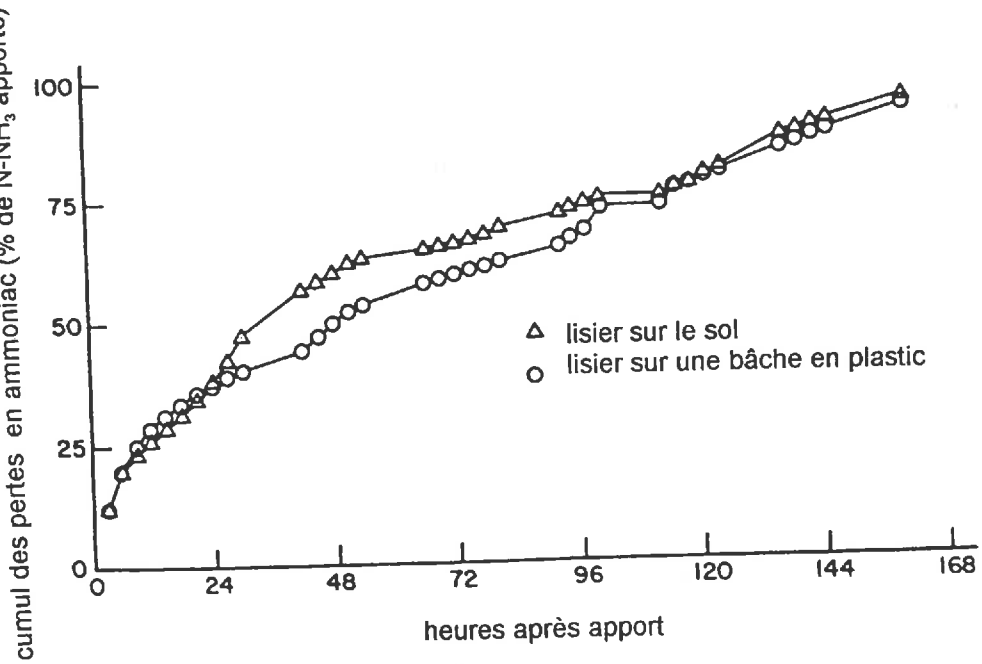


Figure I.C.9 : effet de la réduction de l'infiltration sur la volatilisation d'ammoniac après un apport :
a) de lisier de vache appliqué à un taux de 80 m3/ha (Thompson *et al.*, 1990 a)
b) de lisier de porc (Hoff *et al.*, 1981)

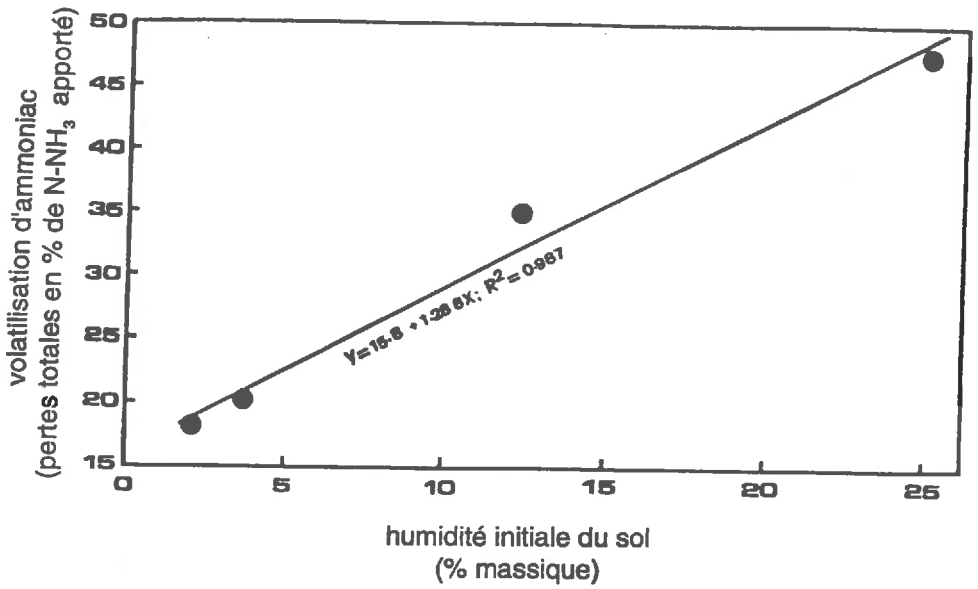


Figure I.C.10 : relation entre l'humidité initiale du sol et les pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac sur 10 jours après un apport d'urée en surface (Al-Kanani *et al.*, 1991)

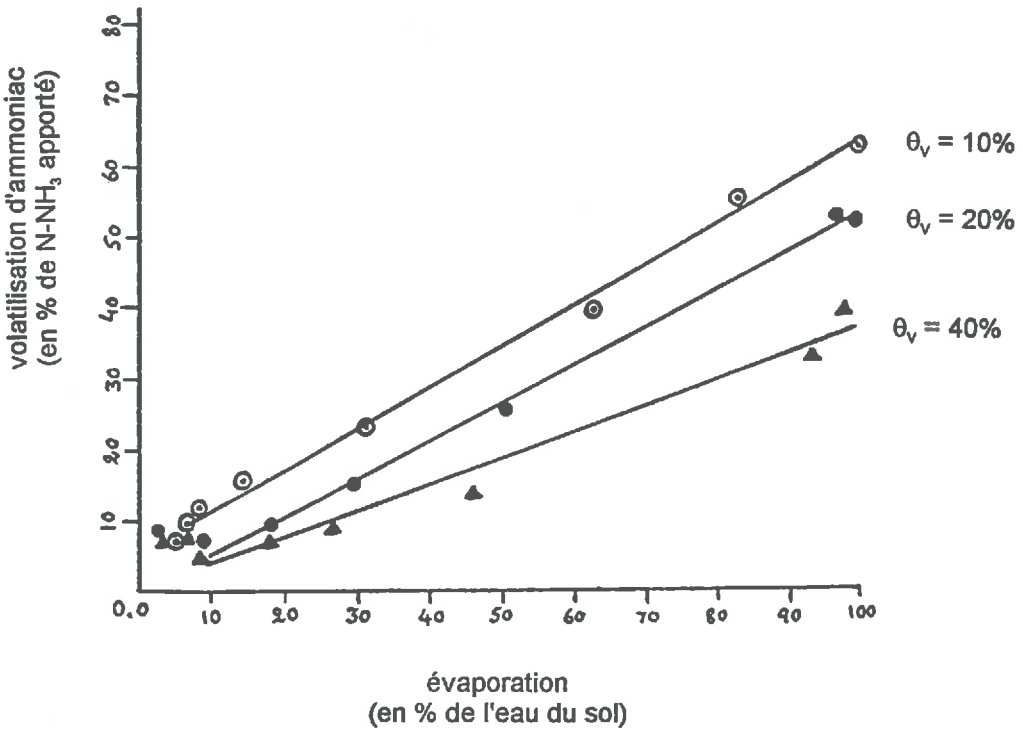


Figure I.C.11 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac pour un sol sableux en fonction de son humidité initiale, après un apport de sulfate d'ammonium (Wahhab *et al.*, 1957)

a)

b)

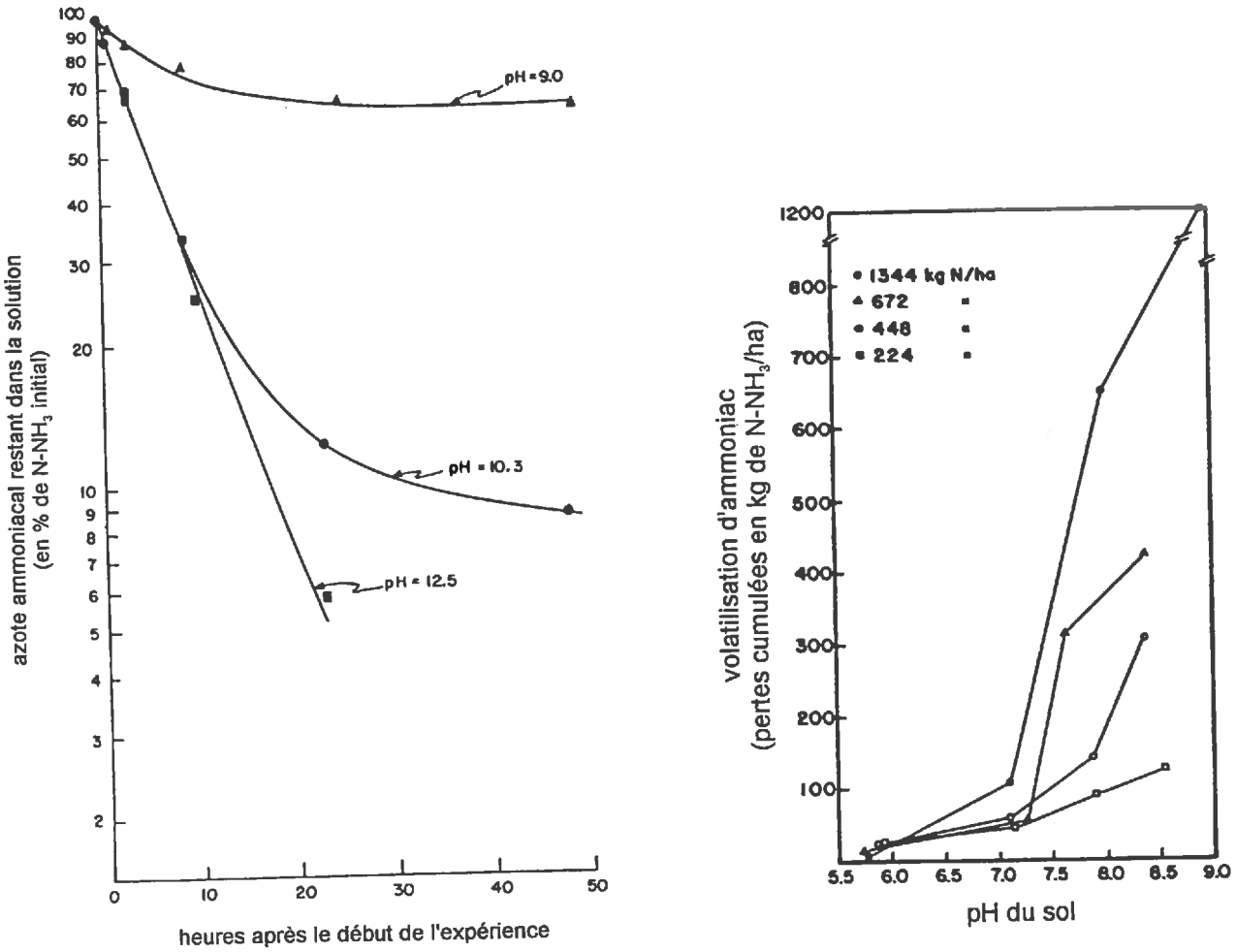


Figure I.C.12 : influence du pH de la solution contenant l'azote ammoniacal sur la volatilisation d'ammoniac

a) dynamique pour différents pH (Vleck & Stumpe, 1978)

b) pertes totales en fonction du pH et pour différentes doses d'apport (Mills *et al.*, 1974)

b. Propriétés chimiques du sol influençant la volatilisation d'ammoniac

Le pH initial

Le pH du sol constitue un des facteurs les plus critiques de la volatilisation d'ammoniac (Svensson, 1993), puisque l'activité des protons détermine le rapport entre NH_3 et NH_4^+. Il est cependant difficile d'isoler sa participation propre : le pH de la nouvelle solution du sol après épandage dépend de la composition chimique de la solution du sol et du lisier, et de leur rapport de volume. Plus le pH est élevé, plus la volatilisation d'ammoniac est forte. Les expérimentations le confirment, notamment sur engrais minéraux (Martin & Chapman, 1951; Volk, 1959; Ernst & Massey, 1960; Chao & Kroontje, 1964; du Plessis & Kroonje, 1964; Watkins *et al.*, 1972; Fenn & Kissel, 1973; Mills *et al.*, 1974; Vlek & Stumpe, 1978; Fenn & Richards, 1984; Whitehead & Raistrick, 1990 et 1993 b) (figures I.C.12 et I.C.13). Watkins *et al.* (1972) montrent en particulier qu'une augmentation du pH du sol d'une unité (entre pH ≈ 5 et pH ≈ 6) conduit à un doublement des pertes totales, après un apport d'urée. Les expérimentations sur lisier montrent aussi le rôle du pH, bien que la relation soit moins directe que pour les engrais minéraux (Hoff *et al.*, 1981; Sommer *et al.*, 1991). On peut retenir que la volatilisation est négligeable pour des pH faibles (inférieurs à 5,5) (du Plessis & Kroonje, 1964; Vlek & Stumpe, 1978), et Mills *et al.* (1974) estiment qu'elle ne devient significative que pour des pH supérieurs à 7,2.

Le pH modifie également la rétention de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique. D'après Nommik & Vahtras (1982), la fixation chimique de l'ammoniac par la matière organique est d'autant plus élevée que le sol est acide. Freney *et al.* (1981) rapportent des résultats différents : pour des pH basiques, la fixation de NH_3 par la matière organique est favorisée, alors que pour des pH acides, c'est l'adsorption sur les minéraux argileux qui est favorisée; ces résultats semblent refléter simplement la dominance dans la solution de sol des ions ammonium pour des pH faibles et de l'ammoniac aqueux pour des pH élevés.

Sherlock & Goh (1985 b) montrent que c'est bien le pH de la couche superficielle du sol (0,5 cm) qui est important et non pas le pH d'une couche plus épaisse (même 1 cm).

Le pH du sol après une application d'engrais est sujet à de rapides changements, en raison des réactions chimiques associées à la volatilisation d'ammoniac et aux processus microbiologiques comme la nitrification. Whitehead & Raistrick (1990) montrent que c'est le pH après 24 h qui est le mieux corrélé avec les pertes sur 8 jours, pour différents composés ammoniacaux (figure I.C.14). Au champ, ces processus sont souvent ralentis ou accélérés, permettant au sol d'absorber plus ou moins d'azote ammoniacal, ce qui modifie les pertes.

Le pouvoir tampon des sols

Arrhenius (1922), Charlton (1924) et Pierre (1927) ont étudié la capacité des sols à "résister" à l'acidification consécutive à un apport d'engrais contenant des ions ammonium. Ce pouvoir tampon est le même que celui qui a été défini dans le cas des engrais ammoniacaux. Il limite l'augmentation du pH consécutive à la volatilisation de dioxyde de carbone et la diminution du pH due à la volatilisation d'ammoniac (Ferguson *et al.*, 1984) (figure I.C.15). Dans ce cas, ce sont les carbonates du sol (Clevenger & Willis, 1935) qui neutralisent les protons libérés (Avnimelech & Laher, 1977; Vlek & Stumpe, 1978). Les données de Ferguson *et al.* (1984) indiquent même que, pour un sol donné, la différence entre le pH initial d'un sol basique et le pH 7,5 est plus directement liée au potentiel de volatilisation que le pH initial.

Les effets du pouvoir tampon du sol et du pouvoir tampon de l'engrais ont été étudiés jusqu'à présent séparément. Il n'existe donc pas d'information sur la combinaison de ces effets, la prédominance de l'un par rapport à l'autre, la possibilité de synergie...

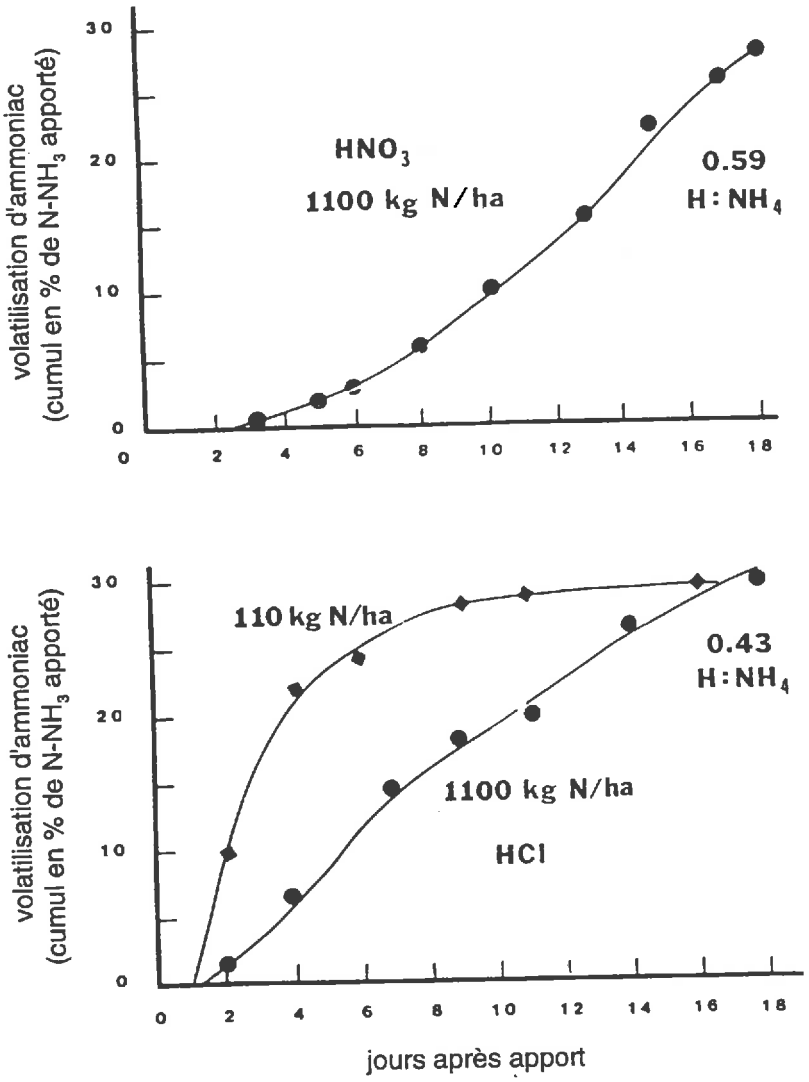


Figure I.C.13 : effet de l'addition d'un composé acide sur la volatilisation d'ammoniac après apport d'urée sur un sol sableux contenant 15% de $CaCO_3$ (Fenn & Richards, 1984)

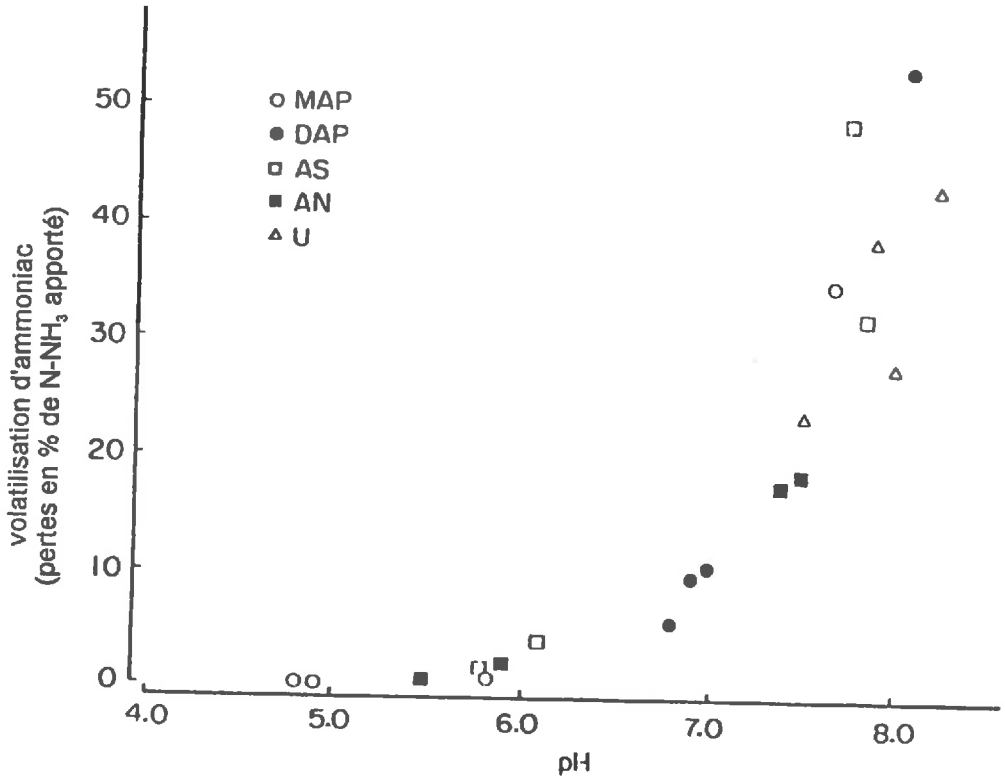


Figure I.C.14 : pertes d'azote après volatilisation d'ammoniac sur 10 jours en fonction du pH atteint en 24 h pour différents engrais minéraux (Whitehead & Raistrick, 1990)

MAP : phosphate d'ammonium
DAP : phosphate de di-ammonium
U : urée
AS : sulfate d'ammonium
AN : ammonitrate

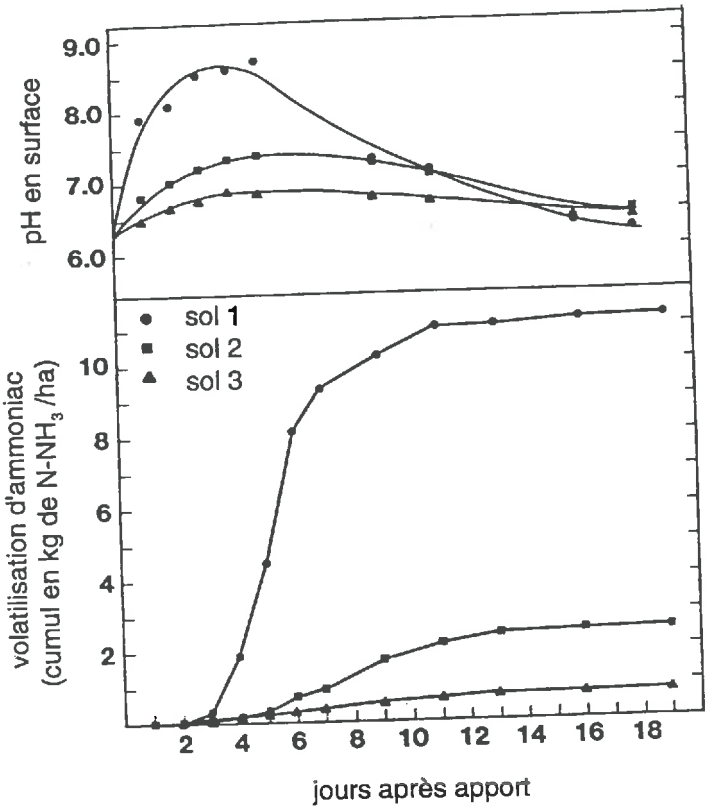


Figure I.C.15 : volatilisation d'ammoniac et évolution du pH de surface après un apport d'urée sur trois sols se différenciant par leur pouvoir tampon (Ferguson *et al.*, 1984)

sol 1 : pouvoir tampon faible
sol 2 : pouvoir tampon moyen
sol 3 : pouvoir tampon fort

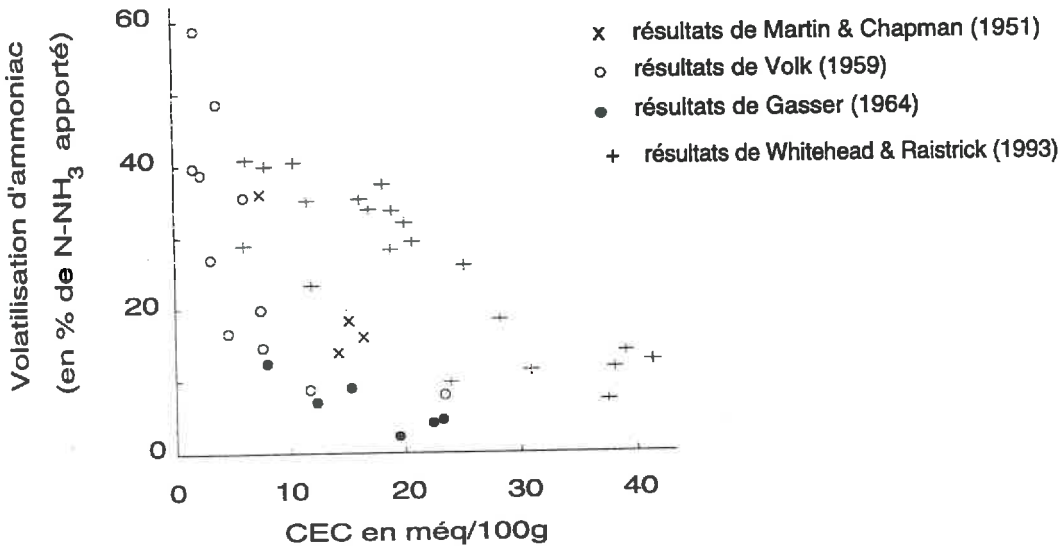


Figure I.C.16 : volatilisation d'ammoniac en fonction de la capacité d'échange cationique du sol après un apport d'urée

Teneur en argile et en matière organique

L'argile et la matière organique jouent un rôle prépondérant dans la structure du sol : un accroissement de leurs teneurs conduit à une augmentation de la stabilité structurale, et favorise la diffusion de l'azote ammoniacal, donc limite la volatilisation. Carter & Allison (1961) réduisent significativement la volatilisation en incorporant de la paille dans la terre.

Les argiles jouent aussi un rôle dans la détermination de certaines propriétés chimiques du sol, notamment la capacité d'échange cationique. La relation entre la teneur en argile et la CEC est étroite (Faurie & Bardin, 1979). Plus la CEC est élevée, plus il y a de rétention en NH_4^+, moins la volatilisation est élevée (Martin & Chapman, 1951; Avnimelech & Laher, 1977; du Preez & Burger, 1985; Al-Kanani *et al.*, 1991; Whitehead & Raistrick, 1993). Gasser (1964) et Whitehead & Raistrick (1993 b) estiment que ce facteur est le plus déterminant.

Tableau I.C.2 : quelques exemples de l'influence de la CEC sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

Référence	Sol	Modification de la CEC	CEC en méq/100g	Azote apporté	Pertes en % de l'azote initial
Loftis & Scarbrook, 1969	limon sableux	-	33	11 à 336 kg N/ha	0%
"	limon sableux fin	-	13	11 à 336 kg N/ha	4%
"	argile	-	3,7	11 à 336 kg N/ha	16%
Fenn & Kissel, 1976	sable	ajout d'argile calcaire	0 à 20	$(NH_4)_2SO_4$	80 à 45%
"	"	"	de 20 à 59	"	constant (45%)
Faurie & Bardin, 1979	calcaire sableux	témoin		urée	67%
"	"	apport de 10% de montmorillonite, sites d'échange saturés en H^+		"	37%
"	"	apport de 20% de montmorillonite, sites d'échange saturés en H^+		"	13%

Le tableau I.C.2 et la figure I.C.16 mettent en évidence la variabilité du comportement des sols. On peut cependant retenir qu'à partir d'une CEC proche de 20 méq/100g, les pertes en azote ammoniacal ne dépendent plus de la CEC (Fenn & Kissel, 1976), c'est-à-dire de la teneur en argile, et elles sont faibles (dans la plupart des cas inférieures à 10%). Sachant que de nombreux sols agricoles ont des CEC comprises entre 10 et 15 méq/100g, on peut estimer que la CEC, bien que non négligeable, est rarement limitante pour la volatilisation.

Martin & Chapman (1951) montrent en outre que la capacité d'échange cationique du sol est aussi liée à la nature des ions qui occupent les sites d'échange : pour les sols saturés en sodium et en potassium (monovalents), la rétention en ions ammonium est moins forte, pour une même CEC que pour les mêmes sols saturés en calcium et magnésium (divalents).

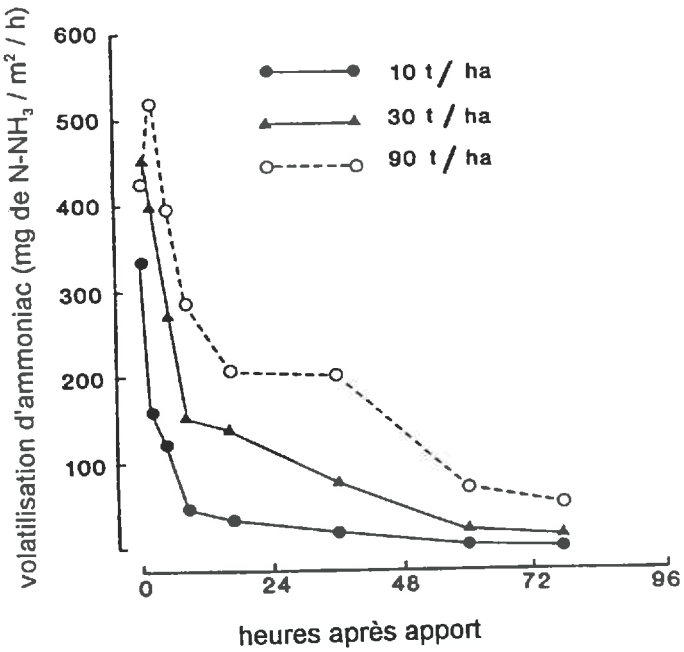


Figure I.C.17 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac pour différentes doses de lisier porcin appliqué sur prairie (Lockyer *et al.*, 1989)

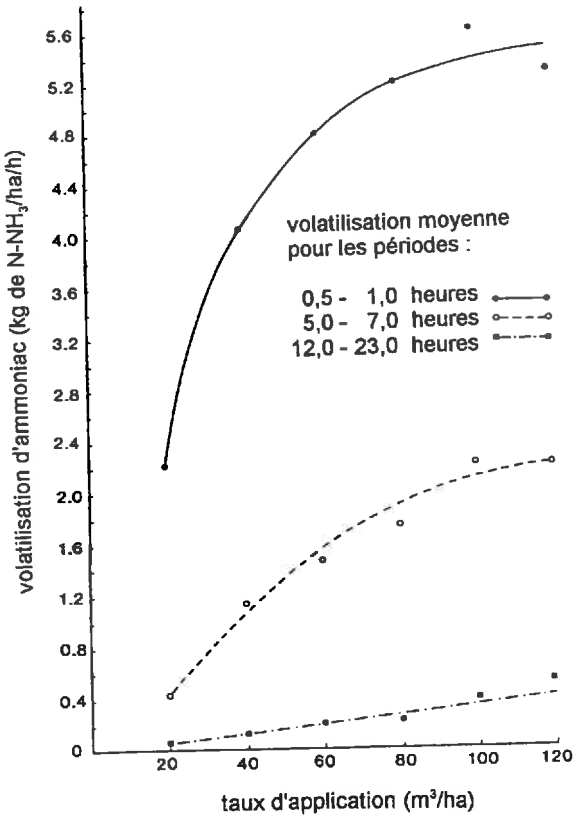


Figure I.C.18 : flux moyens de volatilisation d'ammoniac en fonction du taux d'application du lisier (de vache) pour différentes périodes après l'apport (Thompson *et al.*, 1990 b)

L'apport de matière organique peut conduire à une réorganisation (assimilation de l'azote ammoniacal par les micro-organismes) accélérée du fait du développement de la microflore hétérotrophe rendue sensible à la valeur énergétique des composés (Faurie & Bardin, 1979). Notons que la matière organique est une source de composés organiques et azotés, ce qui peut conduire à des résultats contradictoires, surtout que la minéralisation (production d'azote ammoniacal) peut être stimulée du fait de la présence de matières organiques dans certains cas.

Présence de cations dans la solution du sol

Des études en laboratoire montrent que l'addition de sels solubles de Ca^{2+} réduit la volatilisation (Fenn & Hossner, 1985). La présence dans la solution d'ions calcium favorise la précipitation des carbonates de calcium ($CaCO_3$) ce qui a un effet double sur le pH du sol (du Plessis & Kroonje, 1966). Elle prévient la formation de $(NH_4)_2CO_3.H_2O$ et donc l'augmentation de pH qui l'accompagne normalement (Witter, 1991). Elle réduit aussi le pouvoir tampon de la solution, qui s'acidifie donc plus rapidement au cours de la volatilisation. Les cations Ca^{2+} saturent en outre les sites d'échange des argiles, et limitent la fixation des ions ammonium. La présence d'autres cations (K^+ et Mg^{2+}) réduit la volatilisation, principalement par un accroissement de la concentration en Ca^{2+} du sol, par échange de cations (Fenn *et al.*, 1981 et 1982; Rappaport & Axley, 1984; Gascho, 1986). Ces effets ont été mesurés sur des sols calcaires et non calcaires.

3. Techniques culturales

Dose d'engrais / quantité d'azote ammoniacal apportée

Le flux de volatilisation est plus fort pour un engrais plus concentré (chapitre I.C.1). En ce qui concerne la quantité, les auteurs rapportent tous une augmentation des pertes avec une augmentation des quantités apportées, pour les engrais industriels (Volk, 1959; Martin & Chapman, 1951; Kresge & Satchell, 1960; Mills *et al.*, 1974; Al-Kanani & McKenzie, 1992) (figure I.C.12.b) comme pour les engrais organiques (Hoff *et al.*, 1981; Lockyer *et al.*, 1989; Thompson *et al.*, 1990 b) (figure I.C.17). Mais sur la proportionnalité, les résultats divergent.

Pour des fertilisants minéraux, les pertes sont généralement proportionnelles à la quantité d'azote apportée (Martin & et Chapman, 1951; Wahhab *et al.*, 1960; Chao & Kroontje, 1964; Mills *et al.*, 1974; du Preez & Burger, 1986) (figure I.C.12.b). Cependant, Fenn & Kissel (1974) trouvent que le taux de volatilisation dépend de la quantité d'azote ammoniacal apportée; Hargrove *et al.* (1977) et Hargrove & Kissel (1979) trouvent une relation exponentielle.

Dans le cas des engrais organiques, et notamment des lisiers, la quantité doit être prise en compte. A faibles doses, la surface n'est pas complètement recouverte par le lisier, et augmenter la quantité de lisier revient à couvrir des surfaces de sol croissantes : la volatilisation croît proportionnellement avec la quantité de lisier. Au-delà d'un certain volume (environ 60 m^3/ha), toute la surface est recouverte par le lisier : une augmentation du volume ne conduit pas à une augmentation de la surface d'échange, mais seulement à une augmentation de l'épaisseur de la couche de lisier : la volatilisation croît moins vite que précédemment (Hoff *et al.*, 1981; Thompson *et al.*, 1990 b; Frost, 1994) (figures I.C.17 et I.C.18). D'autre part, pour de faibles quantités de lisier, le séchage est plus rapide et l'infiltration est réduite (Rank, 1988). Le taux de volatilisation (rapporté à la teneur initiale en azote ammoniacal du lisier) est alors plus fort : Lauer *et al.* (1976) ont mesuré un taux de volatilisation deux fois plus fort pour un apport de lisier de 34 m^3/ha par rapport à un apport de 200 m^3/ha du même lisier. Si on exprime la volatilisation en fonction de la quantité initiale d'azote ammoniacal, la corrélation est négative pour des lisiers épais (Lockyer *et al.*, 1989; Thompson *et al.*, 1990 b); en revanche, le taux d'azote ammoniacal appliqué est sans influence pour des lisiers très dilués (Pain *et al.*, 1988). Brunke *et al.* (1988) trouvent une relation linéaire entre la quantité d'azote ammoniacal apportée et le flux, sur du lisier porcin.

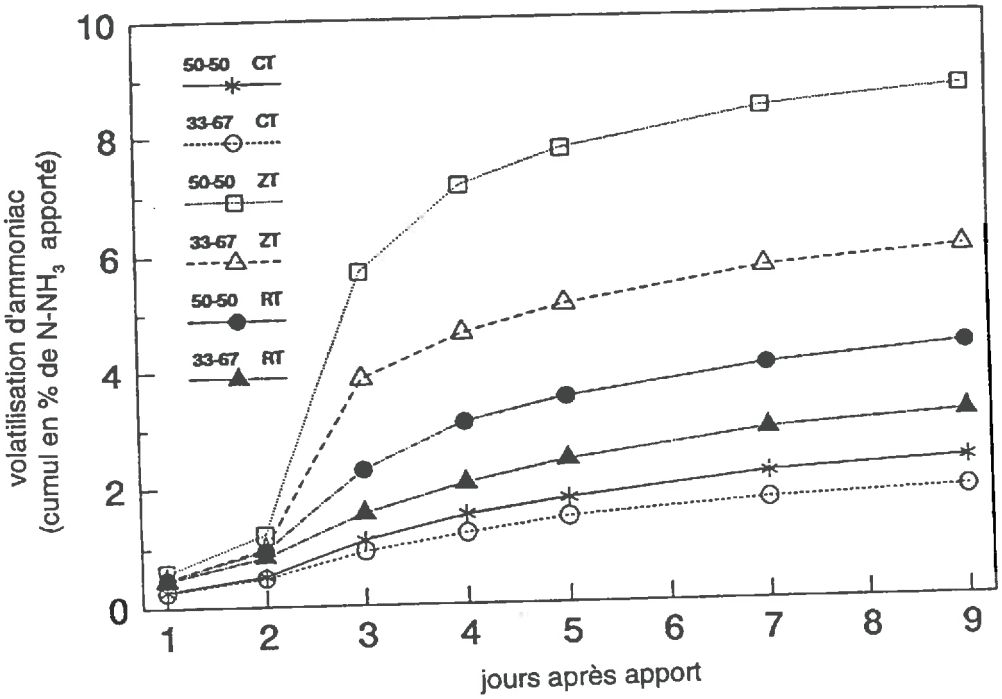


Figure I.C.19 : pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac après apport de solutions d'urée-ammonitrate (33-67 ou 50-50) sur des sols travaillés différemment (Al-Kanani & McKenzie, 1992)

CT : travail du sol conventionnel
RT : travail du sol réduit
ZT : pas de travail du sol

Travail du sol avant épandage

Le travail du sol augmente la porosité et la perméabilité des sols, et contribue ainsi à une meilleure infiltration de l'engrais ou de la fraction liquide du lisier (Horlacher & Marschner, 1990), ce qui réduit notablement la volatilisation (McInnes *et al.*, 1986 b; Döhler, 1991; Sommer & Ersboell, 1996; Bless *et al.*, 1991). L'enfouissement des résidus de récolte conduit à une augmentation de la matière organique dans les couches superficielles du sol, et favorise l'infiltration et la rétention de l'azote ammoniacal. Donc un travail du sol avant épandage permet de réduire les pertes par volatilisation (Al-Kanani & McKenzie, 1992) (figure I.C.19).

Aux emplacements de passage des roues, l'effet est inverse, en raison du tassement du sol. Oyen *et al.* (1995) ont montré que cet effet pouvait être sensible pendant une période de 3 ans.

Chaulage des sols : effet sur le pH, le pouvoir tampon, et la CEC

Le chaulage des sols (apport de carbonates $CaCO_3$ et $MgCO_3$) est souvent pratiqué dans les régions où les sols sont acides. La résultante des effets d'une augmentation de la teneur en calcium et en formes dissoutes du CO_2 (voir chapitre I.B.1.b) est une augmentation de la volatilisation (Jackson & Chang, 1947; Carter & Allison, 1961). Dans un sol faiblement alcalin enrichi en urée, une addition de 5 fois plus de $CaCO_3$ fait passer la volatilisation de 7,2 à 13,2% (Faurie & Bardin, 1979). Pour Fenn & Kissel (1975), l'augmentation est surtout sensible entre 0 et 10% de $CaCO_3$. Sommer (1990) le met aussi bien en évidence sur lisier de porc : le cumul des pertes sur les six premiers jours pour un sol récemment chaulé (5 t/ha) est supérieur de 21-28% à celui d'un sol non traité; les pertes sont spécialement élevées pour le premier et le deuxième jours après épandage.

Enfouissement et injection

Toutes les données concordent pour montrer qu'un apport en profondeur ou un enfouissement permettent de réduire la volatilisation d'ammoniac. C'est le procédé imposé dans certains pays pour réduire les nuisances dues aux odeurs après apport de lisiers, odeurs dont l'intensité semble corrélée à la teneur en azote ammoniacal (Kowalewsky *et al.*, 1980; van Harreveld, 1981). Kemppainnen (1986) explique que l'enfouissement permet non seulement de limiter la volatilisation, mais aussi de réduire les odeurs et d'éviter la pollution par ruissellement et érosion de surface sur les parcelles inclinées. La répartition du lisier par injection est en outre plus uniforme que pour un apport de surface. Les techniques d'enfouissement peuvent être variées et plus ou moins efficaces (tableau I.C.3), l'injection restant la plus efficace.

L'efficacité dépend du sol, de la technique utilisée (profondeur d'enfouissement, porosité de la couche au-dessus de l'engrais, espacement entre les injecteurs), mais aussi de la nature du fertilisant, de la quantité apportée et surtout du délai entre l'apport et l'enfouissement (Wahhab *et al.*, 1960; Kolenbrander, 1981; Donovan & Logan, 1983; Tunney & Molloy, 1986; du Preez & Burger, 1987; Sommer, 1992; Schilke-Gartley & Sims, 1993). Fenn & Kissel (1976) trouvent par exemple qu'une couche de sol sèche est plus efficace pour réduire la volatilisation pour des engrais liquides. Les pertes sont très faibles après injection (Sommer et Christensen, 1992 sur ammoniac anhydre) dans des sols humides et ainsi ne dépendent pas de la dose apportée (Hoff *et al.*, 1981 sur lisier); elles sont en revanche non nulles pour des sols secs car l'ammoniac s'échappe par les fissures juste après l'apport; pour les sols très humides, l'azote ammoniacal de l'engrais est dilué et les pertes s'échelonnent sur plusieurs jours et sont plus fortes (McDowell & Smith, 1958; Sommer et Christensen, 1992). La figure I.C.20 illustre certains des effets combinés de ces facteurs.

La profondeur d'incorporation nécessaire est donc dépendante de ces facteurs. Elle est comprise entre 5 et 10 cm pour la plupart des sols (Hargrove, 1988). Kämpfe & Ansorge (1973) estiment que 15 cm est une valeur compatible avec la pratique agricole et réduit efficacement la volatilisation, dans le cas d'injection d'ammoniac.

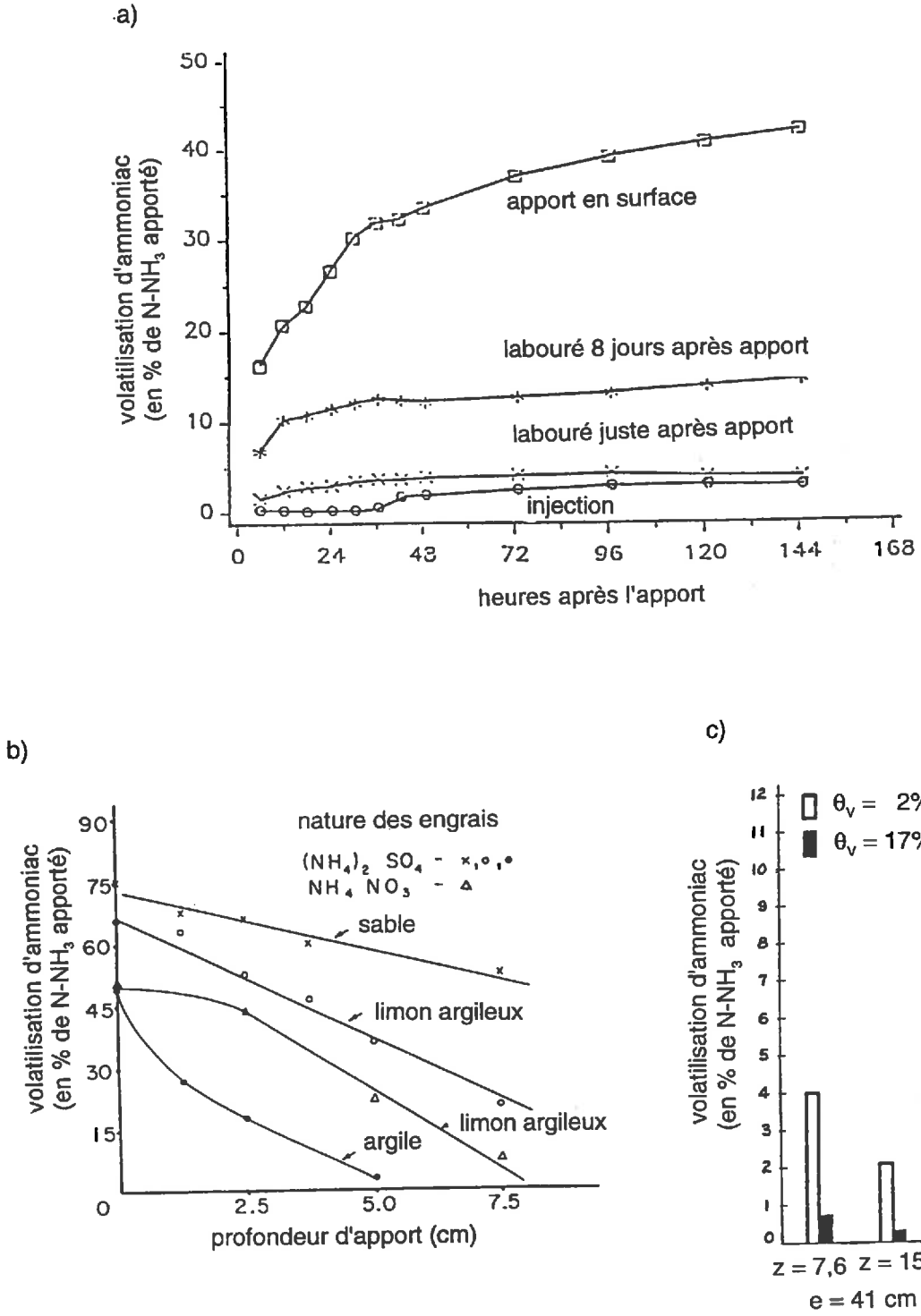


Figure I.C.20 : efficacité de l'enfouissement et/ou de l'injection

a) pour un lisier de porc (30m³/ha) (Sommer, 1992)

b) pour différents sels d'ammonium (550 kg de N-NH3/ha) selon la profondeur d'apport et pour trois sols différents (Fenn & Kissel, 1976)

c) pour de l'ammoniac anhydre en fonction de la profondeur (z en cm), de l'écartement entre les rangs (e en cm) et de l'humidité du sol (θ_v en %) (McDowell & Smith, 1958)

Tableau I.C.3 : efficacité de quelques techniques d'enfouissement

Auteurs et date	Source de l'azote (nature et quantité)	Technique d'enfouissement	Réduction de la volatilisation par rapport à un apport en surface (%)
Jackson & Chang, 1947	ammoniac anhydre	placement à 2,54 cm	37,3%
"	"	placement à 5,08 cm	24,4%
Ernst & Massey, 1960	urée en cristaux	mélange avec la terre à 0,64 cm	12,5%
"	"	" à 1,27 cm	25,0%
"	"	" à 3,81 cm	57,5%
Overein & Moe, 1967	urée en cristaux	placement à 2,5 cm	33,3%
Hoff *et al.*, 1981	lisier de porc	enfouissement à 30 cm	22 - 17%
Donovan & Logan, 1983	boues de station d'épuration déshydratées	incorportation immédiate	88%
Hall & Ryden, 1986	lisier bovin	injection à 20 cm	50-55%
Adamsey & Sabey, 1987	boues de station d'épuration après digestion anaérobie	placement à 2,5 cm	presque 100%
du Preez & Burger, 1987	urée	mélange avec le sol sur 6 cm	20 - 21%
"	"	placement à 6 cm	53 - 54%
van der Meer *et al.*, 1987	lisier	injection	66%
Brunke *et al.*, 1988	fumier de vache	incorporation	70%
Sommer & Christensen, 1989	lisier	incorporation	39 à 93%
Hoffman & Ritchie, 1993 sur données de Bless, 1990	lisier	incorporation par une herse à disque	80%
Rochester *et al.*, 1991	urée	placement à 5,5 cm	96%
Schilke-Gartley & Sims, 1993	fumier de volaille	incorporation immédiate	85 %
Frost, 1994	lisier bovin	injection ponctuelle à des profondeurs de 3,6 à 33,5 cm	79,9% - 98,1%
"	"	injection sur des bandes pour des profondeurs de 3,3 à 6,6 cm	85% - 96,8%

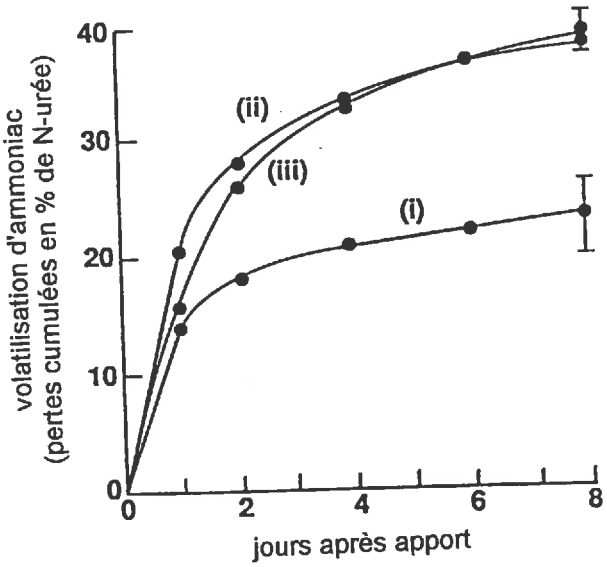


Figure I.C.21 : influence de la présence d'un couvert végétal sur la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urine (Whitehead & Raistrick, 1992)

(moyenne de 6 répétitions, les barres verticales du jour 8 représentent l'écart type)

(i) sur du ray gras coupé à 6 cm

(ii) sur du ray gras coupé au niveau du sol

(iii) sur sol nu

Présence d'un couvert végétal

Selon sa structure, sa hauteur, et son état (vivant ou mort), un couvert végétal peut avoir des effets différents sur la volatilisation.

Dans le cas d'un apport sur végétaux, une partie de l'engrais peut rester sur les feuilles : la surface d'échange entre l'engrais et l'atmosphère est ainsi augmentée (Sherlock & Goh, 1985 b), et l'azote ammoniacal ne subit pas d'adsorption : les flux peuvent être alors forts (Simpson & Melsted, 1962; Donovan & Logan, 1983). Ceci explique pourquoi Thompson *et al.* (1990 a) observent des pertes plus de deux fois supérieures sur prairie que sur sol nu immédiatement après un épandage de lisier bovin; après 24 h, le taux de volatilisation est identique pour les deux traitements; cet effet semble plus accentué dans certains cas pour l'urée (Nelson *et al.*, 1980), l'hydrolyse ayant lieu aussi sur les feuilles en raison de la présence de micro-organismes phylloplanes uréolytiques (McGarity & Hoult, 1971); mais leur taux étant moindre que dans les sols de prairie, McGarity & Hoult (1971) trouvent au contraire que la volatilisation est moins forte sur prairie après un apport d'urée qu'elle ne le serait sur le sol nu de cette prairie. A l'extrême, il peut ne pas y avoir de contact du tout entre le lisier et le sol lors d'apport de lisiers en faible quantité sur une prairie très dense (Bussink *et al.*, 1994). La présence de résidus de plantes peut aussi favoriser la volatilisation après un apport d'urée (Donova & Logan, 1983; Hargrove *et al.*, 1987; Urban *et al.*, 1987; Beyrouty *et al.*, 1988), d'urine (Whitehead & Raistrick, 1992) ou de lisier (Watkins *et al.*, 1972; Amberger *et al.*, 1987; Döhler & Weichman, 1988), d'autant plus que le rapport C/N des résidus est élevé (Ball & Ryden, 1984; Parson *et al.*, 1990). McInnes *et al.* (1986b) montrent que la présence de résidus de culture peut aussi limiter le dessèchement rapide du sol, ce qui contribue à l'entretien de la volatilisation sur une plus longue période. Dans le cas particulier de l'urée, la volatilisation dépend de l'activité uréasique, favorisée par certains résidus (blé, McInnes *et al.*, 1986 b; maïs, Beyrouty *et al.*, 1988), d'autant plus que les résidus sont frais (Fenn & Hossner, 1985). Pourtant, certains auteurs ne trouvent pas de différence significative entre un apport de fumier de volaille sur résidus et sur sol nu (Schilke-Gartley & Sims, 1993).

L'apport peut être aussi pratiqué avant le semis. La germination des graines de maïs réduit la volatilisation par absorption des ions ammonium (Mills *et al.*, 1974).

Cependant, les feuilles des plantes peuvent assimiler l'ammoniac gazeux (Mills *et al.*, 1974; Denmead *et al.*, 1976; Whitehead & Lockyer, 1987; Schjörring, 1995; Sutton *et al.*, 1995) et les racines consommer l'azote ammoniacal du sol, réduisant ainsi sa teneur à la surface du sol. La volatilisation nette peut ainsi être réduite par la présence de végétaux, probablement moins couvrants que dans les cas précédents (Kresge & Satchell, 1960; McGarity, 1987). La réduction atteint plus de 40% après un apport d'urine sur ray grass (Whitehead & Raistrick, 1992) (figure I.C.21) et près des deux tiers après un apport de boues d'épuration sur une prairie (Hall & Ryden, 1986). La volatilisation suit alors la même dynamique que pour un sol nu, mais est affectée d'un taux de réduction qui dépend de l'espèce botanique (Mills *et al.*, 1974).

De plus, la diffusion entre la surface du sol et l'atmosphère peut être réduite, à cause de la présence d'un couvert végétal suffisamment haut : la volatilisation après apport d'urée décroît avec la hauteur du maïs (Denmead *et al.*, 1982) ou du ray grass (Hoult & McGarity, 1987).

Taille de la parcelle

La taille de la parcelle peut modifier la volatilisation d'ammoniac en raison des phénomènes d'advection (Itier & Perrier, 1976). La parcelle fertilisée est en effet généralement isolée au milieu de parcelles dites "propres". La masse d'air arrivant sur la parcelle a une concentration en ammoniac plus faible qu'en milieu de parcelle. En bordure de parcelle, le flux contribue donc à l'enrichissement en ammoniac de la masse d'air : il est plus fort qu'en milieu de parcelle, où les gradients de concentration sont moins élevés.

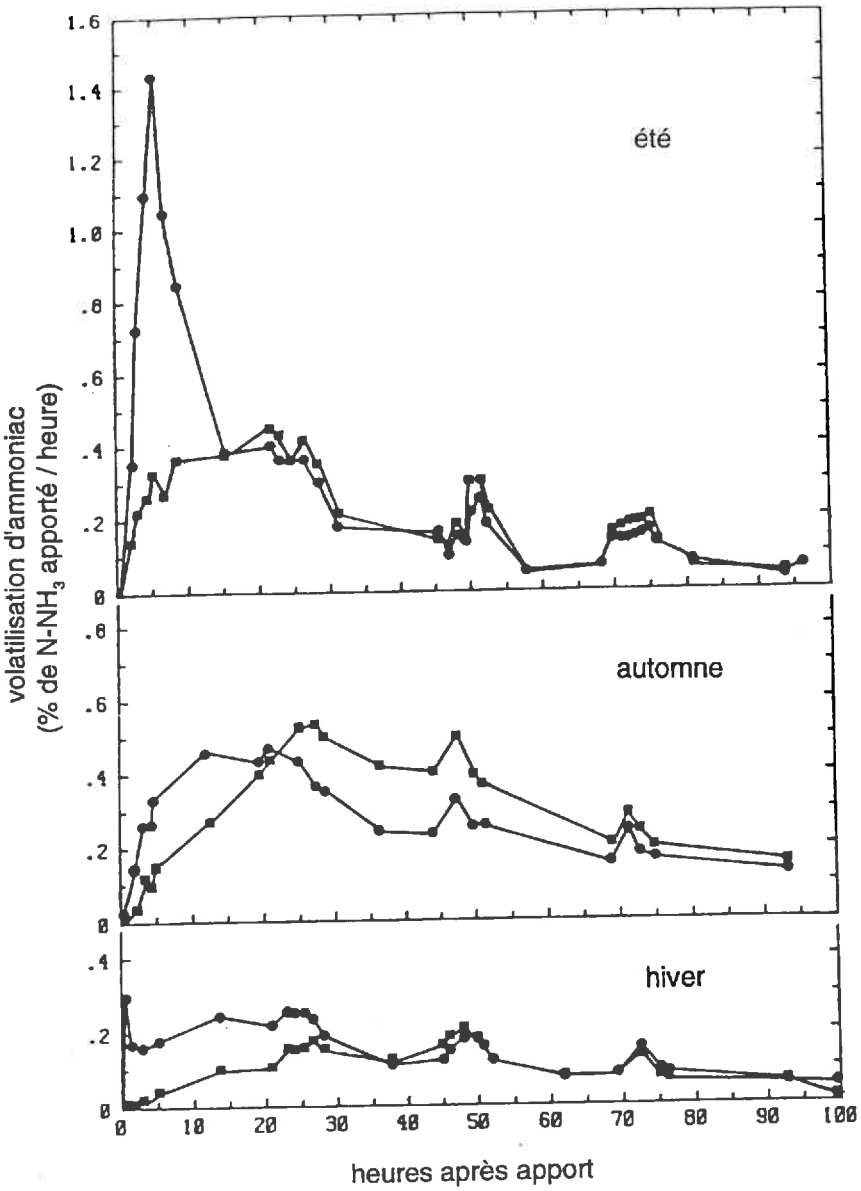


Figure I.C.22 : variabilité des émissions d'ammoniac en fonction des saisons (Sherlock & Goh, 1984) après application d'urée (carrés pleins) et d'urine de mouton (ronds pleins)

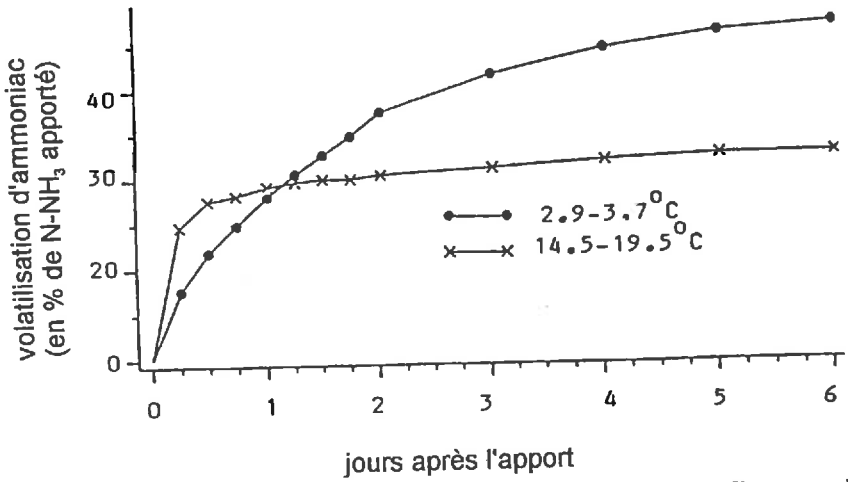


Figure I.C.23 : influence de la température sur la volatilisation d'ammoniac après apport de lisier bovin (30m³/ha) (Sommer *et al.*, 1991)

Par conséquent, plus la parcelle est petite, et plus les flux sont forts. Ainsi, Itier & Perrier (1976) montrent que les flux sur des parcelles de quelques dizaines de mètres de long sont près de 25% plus élevés que les flux sur une parcelle de 100 mètres; pour des parcelles de quelques mètres de long, l'augmentation peut être de plus de 100%.

Rugosité

Pour une vitesse de vent donnée, toute augmentation de la rugosité de la surface (présence de couverts végétaux, mottes créées par un travail du sol grossier...) se traduit par une diminution de la vitesse de frottement (Brutsaert, 1982) et donc par une réduction des flux de volatilisation.

Concentration ambiante

Les gradients de concentration dépendent aussi de la concentration ambiante en ammoniac atmosphérique, influencée par la proximité de sources d'ammoniac (chapitre I.A.2).

4. Conditions météorologiques

La volatilisation d'ammoniac dépend beaucoup des conditions météorologiques, et donc des saisons (Kiely, 1981; Harper *et al.*, 1983; Sherlock & Goh, 1984; Sommer & Christensen, 1989) (figure I.C.22). Les travaux de Lauer *et al.* (1976) sur lisier montrent que la volatilisation d'ammoniac est nulle en hiver (janvier), concerne presque tout l'azote ammoniacal du lisier en été (99% en août), et prend des valeurs intermédiaires quoique relativement élevées (de 60 à 90%) au printemps (avril et juin).

Température de la zone affectée par la volatilisation et température de l'air

L'augmentation de la volatilisation avec la température a été rapportée par de nombreux auteurs aussi bien sur les engrais chimiques que pour les amendements organiques (Wahhab *et al.*, 1957; Doak, 1952; Fenn & Kissel, 1974; Vlek & Stumpe, 1978; Whitehead & Raistrick, 1991; Sommer *et al.*, 1991; Sommer & Olesen, 1991) (figure I.C.23). Elle est la plus faible pour des températures comprises entre 0 et 7°C, et la plus forte pour des températures supérieures à 13°C (Sommer & Christensen, 1989). La volatilisation après apport d'urée augmente avec la température (Volk, 1959; Ernst & Massey, 1960; Watkins *et al.*, 1972; Adriano *et al.*, 1974; Prasad, 1976; Harper *et al.*, 1983). L'hydrolyse de l'urée étant elle-même activée par la température, ces résultats ne sont pas directement extrapolables aux autres sources d'azote ammoniacal, comme les lisiers, pour lesquelles l'hydrolyse de l'urée est généralement achevée lors de l'épandage.

Les constantes d'équilibre s'écrivent en fonction de la température de la solution. Sommer *et al.* (1991) estiment que c'est par ce biais que l'action de la température est prépondérante : l'augmentation du rapport NH_4^+/NH_3 et la diminution de la solubilité de l'ammoniac avec la température entraînent une augmentation exponentielle de la pression partielle en ammoniac au-dessus de la solution. Mais jusqu'à ce jour, il n'a pas été vérifié que l'action de la température ne se faisait que par ce biais. Quoiqu'en disent Vlek & Stumpe (1978), il ne suffirait pas pour le vérifier, de travailler sur des solutions de pH supérieur à 12, car si tout l'azote ammoniacal est bien sous forme d'ammoniac, il n'est pas uniquement en phase gazeuse. La température est en effet susceptible d'influencer la diffusion de l'azote ammoniacal et des ions carbonates, et, dans les sols calcaires, d'accroître la solubilité de $CaCO_3$ et les produits des réactions avec Ca^{2+} (Hargrove, 1988). Les constantes des réactions d'équilibre avec les carbonates et les bicarbonates sont elles aussi modifiées par la température (Fenn & Kissel, 1973 et 1975).

La relation entre la température de l'air, ou de la surface du sol, et le taux de volatilisation est généralement linéaire (figure I.C.24). Elle peut être exponentielle pour les toutes premières heures après l'apport (Vlek & Stumpe, 1978; Sommer *et al.*, 1991) (figure I.C.25).

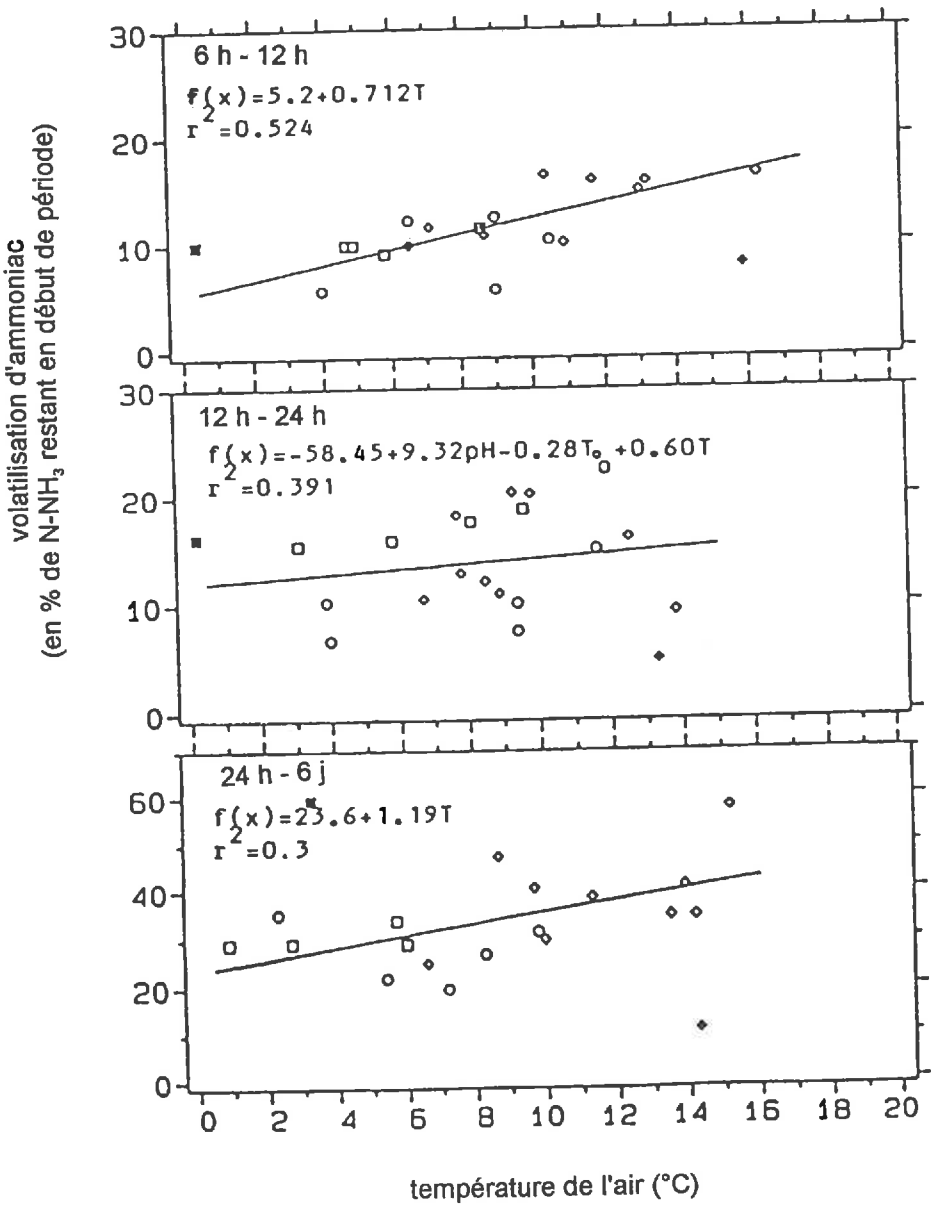
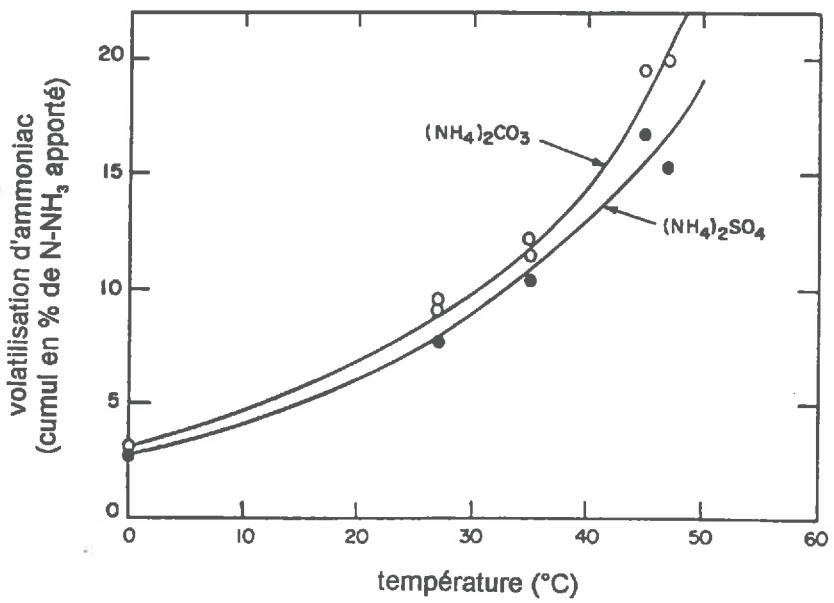


Figure I.C.24 : volatilisation d'ammoniac en fonction de la température (Sommer *et al.*, 1991)

a)



b)

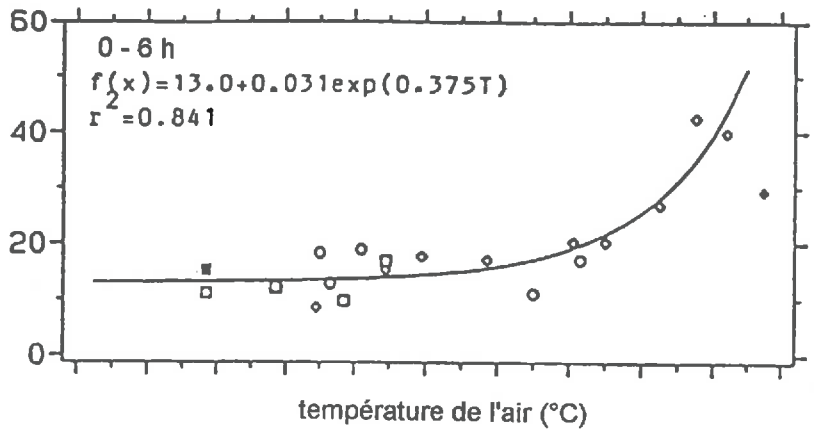


Figure I.C.25 : volatilisation d'ammoniac en fonction de la température de l'air pour les toutes premières heures après apport :
a) d'engrais minéraux (Vlek & Stumpe, 1978)
b) de lisier (Sommer *et al.*, 1991)

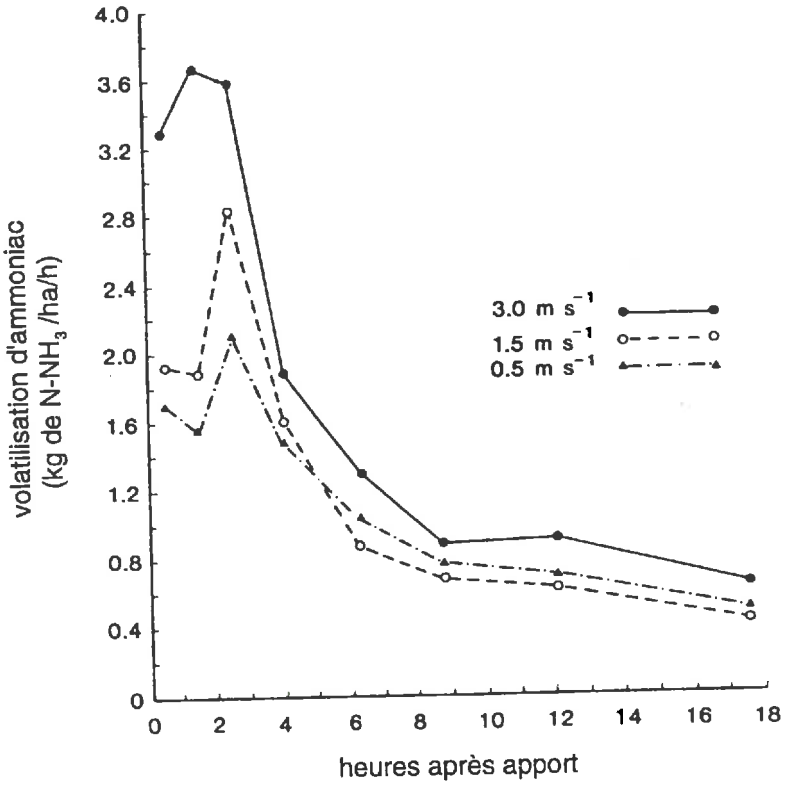


Figure I.C.26 : influence de la vitesse du vent sur la volatilisation d'ammoniac après apport de lisier bovin (Thompson *et al.*, 1990b)

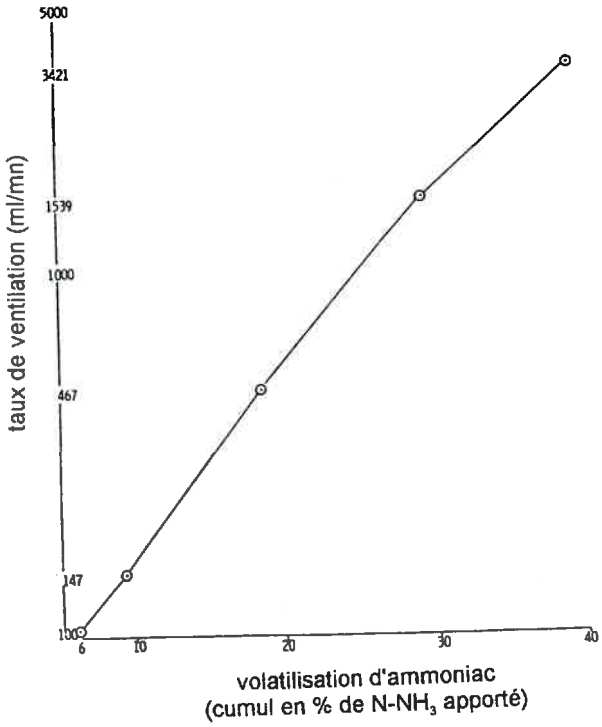


Figure I.C.27 : volatilisation d'ammoniac en fonction du taux de balayage des enceintes (équivalent aux vitesses de vent) après apport d'urée (Watkins *et al.*, 1972)

La partie exponentielle semble due à des températures de plus de 15°C, ce qui concorde avec les mesures faites par Kolenbrander (1981) sur lisiers et Beauchamp *et al.* (1978) sur boues d'épurations. Cette forme exponentielle n'est maintenue que pour les toutes premières heures après l'apport (Sommer *et al.*, 1991), c'est-à-dire lorsque le sol est bien humidifié; pour des périodes plus tardives, les températures de surface très fortes n'entraînent pas de pertes très élevées au champ, car les fortes températures sont habituellement accompagnées d'un dessèchement de la surface, qui limite à son tour la volatilisation (Hargrove, 1988). Ceci est particulièrement valable pour les engrais organiques, pour lesquels la quantité d'eau apportée correspond à une lame d'eau de plusieurs millimètres.

Humidité de l'air

Il semble que la volatilisation soit réduite pour des conditions météorologiques humides (Kiely, 1981). Cependant, ce facteur n'a pu être isolé que pour des incubations après apport d'urée (Martin & Chapman, 1951; Ernst & Massey, 1960) : pour une humidité relative de l'air de 100%, la dessiccation est nulle et le départ d'ammoniac limité; entre 80 et 50%, l'évaporation est continue, et la quantité d'azote volatilisée atteint 20% de l'apport; si l'air est sec, la perte d'eau est rapide et la volatilisation cesse. A ce stade, l'activité uréasique est stoppée et la mise en solution de l'azote ammoniacal n'est plus possible.

Sommer *et al.* (1991) n'arrivent pas à mettre en évidence une réelle relation entre l'humidité de l'air et la volatilisation après un apport de lisier, pour plusieurs raisons : le déficit de pression de vapeur est trop étroitement corrélé à la température de l'air; l'effet du pH cache celui de l'humidité de l'air; de toute manière, la formation d'une croûte dans leurs conditions expérimentales empêcherait rapidement ce facteur de s'exprimer.

Vitesse du vent

L'effet de la vitesse du vent est double : il contribue au dessèchement de la surface du sol ou de la surface de l'effluent organique et il participe à la diffusion atmosphérique de l'ammoniac gazeux. La volatilisation augmente avec la vitesse (Watkins *et al.*, 1972; Fenn & Kissel, 1973; Kissel *et al.*, 1977; Vlek & Stumpe, 1978; Vertregt & Rutgers, 1988; Thompson *et al.*, 1990 b; Whitehead & Raistrick, 1991; Sommer *et al.*, 1991) (figures I.C.26 et I.C.27). Brunke *et al.* (1988) trouvent même que c'est une des deux variables micrométéorologiques les plus corrélées à la volatilisation d'ammoniac, avec le rayonnement net.

Au-delà d'une certaine vitesse cependant, l'accroissement de la volatilisation peut devenir négligeable (figures I.C.28 et I.C.29). Ce résultat est issu d'expérimentations au laboratoire (Kissel *et al.*, 1977; Vlek & Stumpe, 1978) ou en tunnels de ventilation (Sommer *et al.*, 1991) : les valeurs critiques sont cependant très différentes selon les auteurs; pour Kissel *et al.* (1977), la vitesse de vent correspondant au débit critique de 15 l/mn est de 0,26 km/h = 0,072 m/s, ce qui est très faible comparée à la vitesse de vent critique trouvée par Sommer *et al.* (1991) : 1,75 m/s.

Brunke *et al.* (1988) et Thompson *et al.* (199 0 b) montrent aussi que l'effet du vent sur la volatilisation des lisiers décroît dans le temps et qu'il n'est plus que très peu sensible après 24 h.

Les explications de ces constats tiennent d'une part des relations de dominance entre la résistance représentant le taux des réactions chimiques, les transports diffusifs et convectifs de l'azote ammoniacal dans le complexe sol-lisier, et les résistances en phase gazeuse () dans la couche limite de surface. Pour des vitesses de vent faibles, le taux de volatilisation est faible et la résistance en phase gazeuse domine. Quand la vitesse de vent augmente, la résistance chimique et la résistance de la phase liquide deviennent dominantes tandis que la résistance en phase gazeuse perd de l'importance (Vlek & Craswell, 1981).

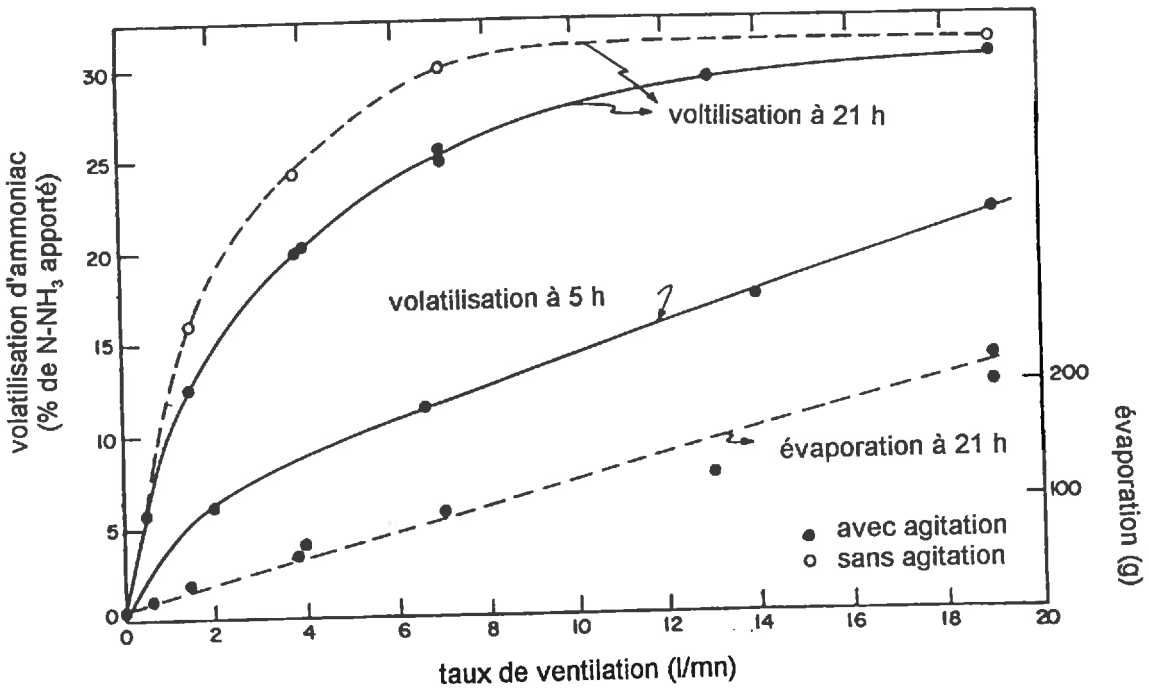


Figure I.C.28 : volatilisation d'ammoniac et évaporation en fonction du taux de balayage des enceintes (équivalent aux vitesses de vent) après apport de sulfate d'ammonium (Vlek & Stumpe, 1978)

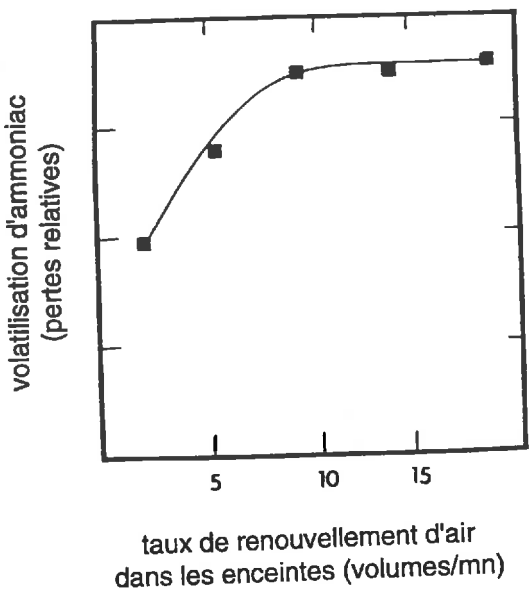


Figure I.C.29 : volatilisation d'ammoniac en fonction du taux de renouvellement de l'air dans les enceintes (équivalent aux vitesses de vent) après apport de sulfate d'ammonium (d'après Kissel *et al.*, 1977)

Le décalage entre les relations de dominance de la phase gazeuse sur la phase liquide donne une relation curviligne entre les pertes en ammoniac du lisier et la vitesse de vent. Si la résistance chimique est sans effet, la volatilisation d'ammoniac est une fonction linéaire de la vitesse du vent. Ces affirmations sont supportées par le fait que Vlek & Stumpe (1978) trouvent une relation linéaire entre la vitesse du vent et la volatilisation pour les 5 premières heures après l'apport, c'est-à-dire lorsque la résistance chimique est nulle, alors qu'elle est curviligne sur 21 h, quand la résistance chimique n'est plus négligeable (figure I.C.28).

De plus, pour les lisiers, la croûte qui se forme en surface est d'autant plus épaisse et donc d'autant plus efficace que la vitesse du vent est élevée.

Pluviométrie

Globalement, on peut dire que, s'il pleut, la diffusion de la fraction liquide du lisier est accélérée, et certains produits issus de la minéralisation de la partie solide sont mis en solution (Plet & Tanguy, 1979). Cependant, selon l'intensité de la pluie et la teneur en eau initiale du sol, la volatilisation peut être réactivée ou au contraire arrêtée.

Si la pluie est suffisamment forte, l'azote ammoniacal est entraîné dans les horizons plus profonds du sol, ce qui ralentit le processus de volatilisation. La volatilisation d'ammoniac après apport d'urée est réduite de manière notable par des pluies artificielles ou des irrigations (Meyer *et al.*, 1961; Lyster *et al.*, 1980; Fenn & Miyamoto, 1981; Whitehead & Raistrick, 1991) (figure I.C.30.a). Ceci est vrai quel que soit l'état hydrique initial du sol (Bouwmester *et al.*, 1985), et est d'autant plus fort que la durée qui sépare l'apport d'urée de l'apport d'eau est courte (Black *et al.*, 1987; Whitehead & Raistrick, 1991) (figure I.C.30.b). On ne peut cependant pas extrapoler ces résultats aux lisiers, car, outre un certain lessivage, la dilution de l'urée intervient essentiellement par un ralentissement de l'hydrolyse de l'urée. Sur lisiers, les apports d'eau juste après l'épandage sont aussi généralement suivis d'une réduction des pertes d'azote par volatilisation (Tunney *et al.*, 1980; Moal, 1994) (figure I.C.30.c). Dans le cas des lisiers, les ralentissements de la volatilisation ne sont pas systématiquement liés au lessivage, même pour des pluies de 30 mm : lors d'expérimentations en conditions naturelles, Beauchamp *et al.* (1982) trouvent que l'essentiel de l'azote ammoniacal reste dans la couche de lisier et que la volatilisation reprend dès que la température augmente. Il semblerait dans ce cas, que la pluie ne soit à l'origine que d'une dilution temporaire de la solution du sol, et donc d'une diminution de la concentration en ammoniac aqueux. Il faut aussi noter qu'en conditions naturelles, la pluie s'accompagne souvent d'une diminution des températures, et il est difficile d'isoler l'effet de l'une par rapport à l'effet de l'autre. Forts de ces remarques, Stevens *et al.* (1992 a) préconisent, entre autres techniques de diminution de la volatilisation, le rinçage à l'eau immédiatement après apport.

En revanche, si le sol est sec, et si la pluie réhumidifie le lisier en surface sans créer de drainage notable, la remise en solution de l'ammoniac conduit à une reprise de la volatilisation. Cet effet est très bien illustré par une expérimentation menée en août par Lauer *et al.* (1976). En raison du séchage du lisier dès le 4ème jour après l'épandage du lisier, la volatilisation s'est arrêtée, alors que 55% de l'azote ammoniacal avait été volatilisé. Une pluie de 12 mm 8 jours après l'apport a relancé la volatilisation, conduisant à une perte sur 25 jours de 99% de $N\text{-}NH_3$ (figure I.C.31).

Relation avec le bilan d'énergie : cinétique diurne de la volatilisation

Les transferts entre la surface du sol et l'atmosphère varient à l'échelle de la journée. Ils dépendent en effet de l'énergie disponible et de la température, dont la dynamique est conditionnée par celle du rayonnement net. Les évolutions de ces transferts sont aussi étroitement liées à la diffusion atmosphérique. A l'échelle de la journée, la dynamique de la volatilisation d'ammoniac est semblable à celle de la chaleur latente, puisqu'elles réagissent toutes deux parallèlement à ces deux sources de variation des transferts.

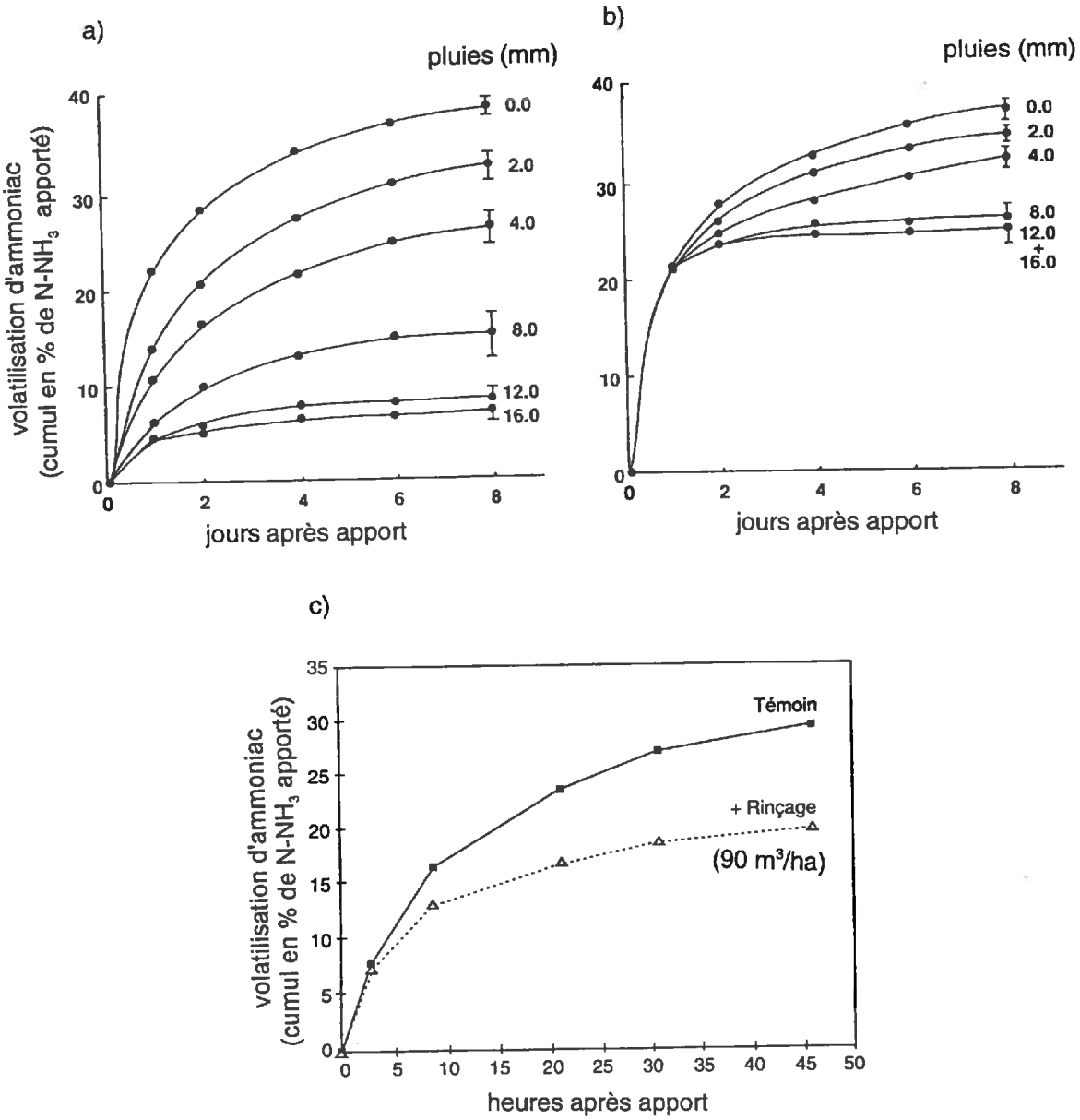


Figure I.C.30 : réduction de la volatilisation d'ammoniac par des pluies survenant
a) 2 heures
b) 2 jours
après un apport d'urée (moyenne de 8 répétitions, écart type le jour 8)
(Whitehead & Raistrick, 1991)
c) 3 heures après un apport de 150 m^3/ha de lisier de porc (Moal, 1994)

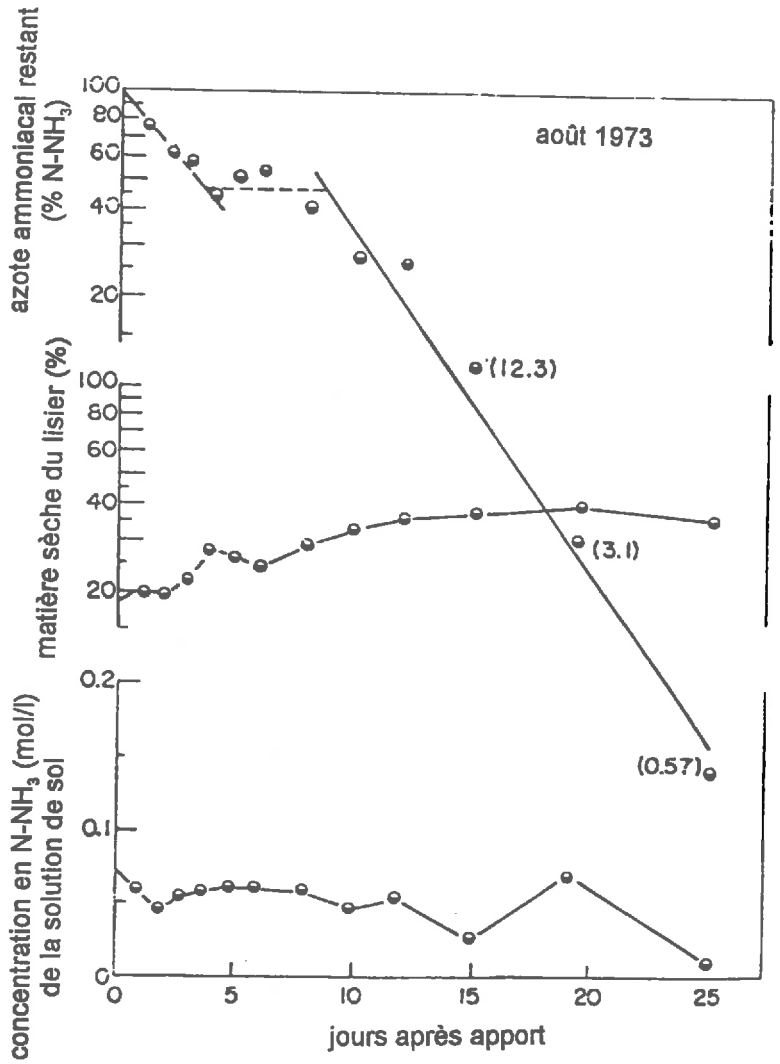
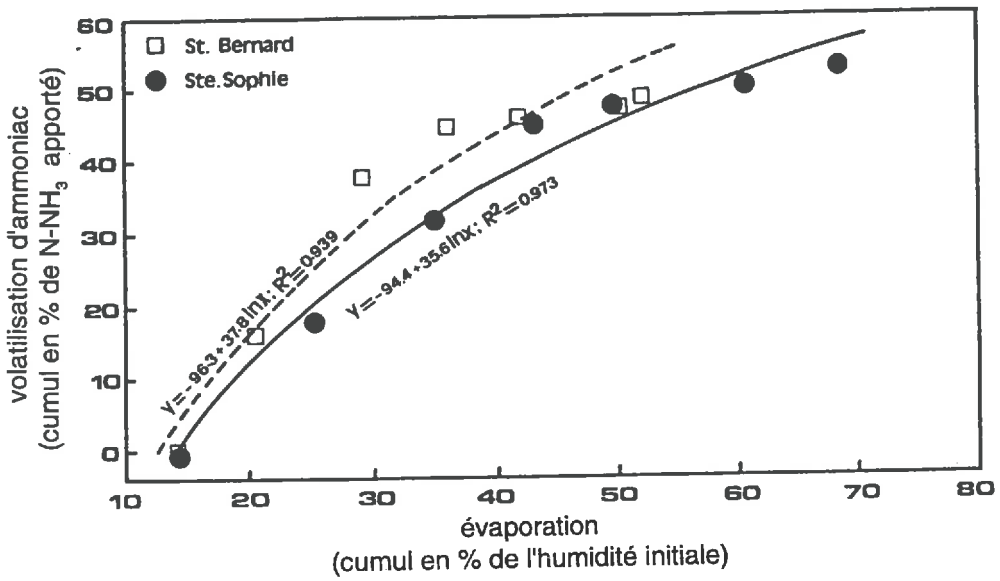


Figure I.C.31 : évolution de la teneur en azote ammoniacal (les pertes sont essentiellement liées à la volatilisation d'ammoniac), de la teneur en matière sèche et de la concentration en azote ammoniacal du lisier bovin après application (Lauer *et al.*, 1979)

a)



b)

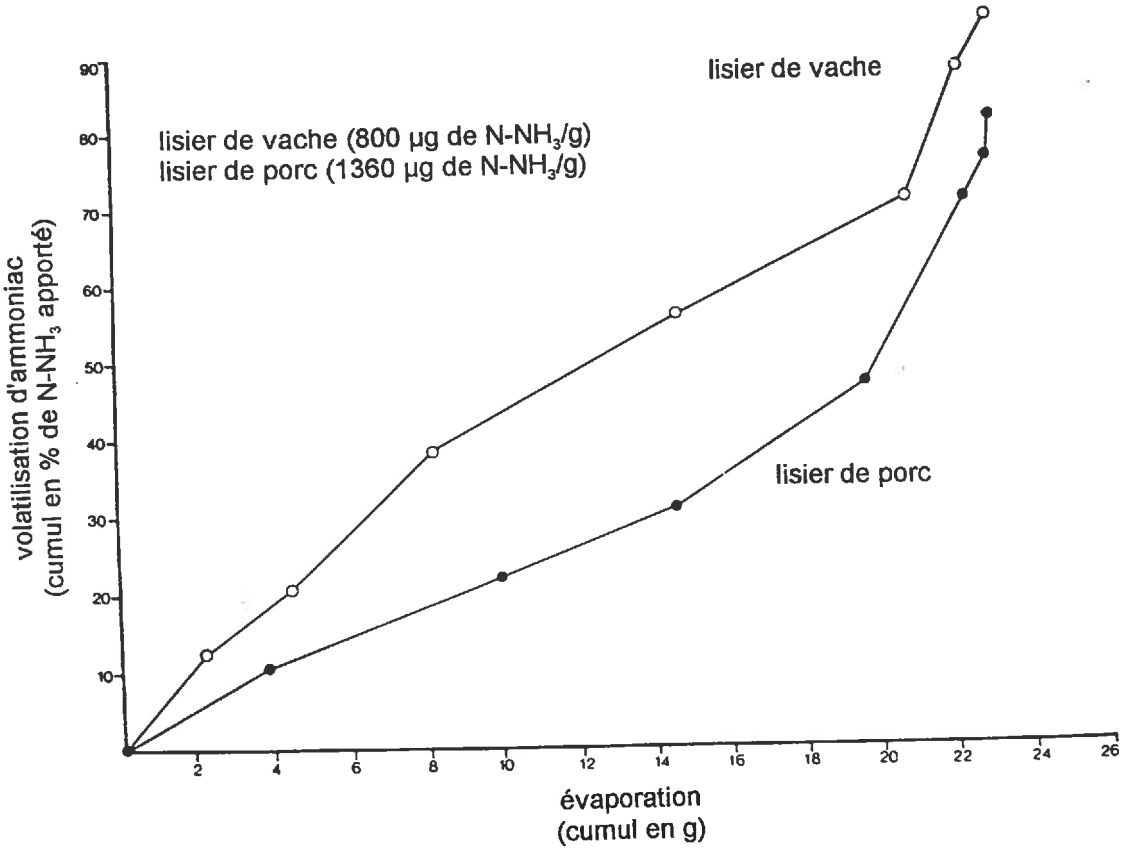


Figure I.C.32 : relation entre volatilisation et évaporation
a) pour des sols humides après apport d'urée (Al-Kanani *et al.*, 1991)
b) après apport de lisiers (Molloy & Tunney, 1983)

Si on l'explique bien maintenant, cette dynamique diurne n'a été mise en évidence pour la première fois qu'en 1973 par McGarity & Rajatnam : la volatilisation est pratiquement nulle la nuit, sauf parfois pour les tous premiers jours après l'apport (Thompson *et al.* 1990 a); Vertregt & Rutgers (1988) trouvent que le taux de volatilisation de nuit est réduit d'un rapport de 2 à 7 par rapport au jour uniquement en raison de la diminution du rayonnement (la vitesse du vent et maintenue constante dans leur expérimentation); le taux de volatilisation augmente dans la matinée pour atteindre son maximum entre 10 et 12 h TU (McGarity & Rajatnam, 1973; Denmead *et al.*, 1974; Hoff *et al.*, 1981; Wilson *et al.*, 1983) ou peu après midi (Beauchamp *et al.*, 1978 et 1982), et décroît ensuite l'après-midi. Le maximum correspond donc à l'augmentation de l'évapotranspiration (λE) et à son maximum (Bouwmeester *et al.*, 1985; Hargrove *et al.*, 1987; Harper *et al.*, 1983 b; McInnes *et al.*, 1986 b).

De nombreuses études ont été menées dans le but de mettre en évidence des relations entre l'évaporation et les pertes en azote ammoniacal. Des relations directes ont été trouvées sur engrais chimiques (Jewitt, 1942; Wahhab *et al.*, 1957; Chao & Kroontje, 1964; Al-Kanani *et al.*, 1991) (figure I.C.32.a) et sur lisiers (Molloy & Tunney, 1983) (figure I.C.32.b). Bussink *et al.* (1994) trouvent que la volatilisation d'ammoniac est corrélée linéairement à l'évaporation des 4 ou 10 premiers jours, selon que les flux sont mesurés par la méthode du bilan de masse ou avec des tunnels de ventilation. Elles ne sont cependant pas toujours directes (Ernst & Massey, 1960; Fenn & Escarzaga, 1976; Ferguson & Kissel, 1976; Al-Kanani *et al.*, 1991). Les processus d'évaporation et de volatilisation ne sont en effet pas les mêmes, puisque la volatilisation d'ammoniac fait intervenir en plus une résistance chimique, et qu'il n'y a pas de limitation liée à la disponibilité en énergie. Mais comme les conditions de température, vitesse du vent et déficit de pression de vapeur qui favorisent l'évapotranspiration sont les mêmes que celles qui favorisent la volatilisation d'ammoniac, et que le dessèchement de la surface du sol consécutif à l'évaporation s'accompagne d'une augmentation de la concentration en azote ammoniacal de la solution de sol, ces deux flux sont, en apparence, fortement liés. Vertregt & Rutgers (1988) expliquent le lien entre volatilisation et évaporation par le transport de l'azote ammoniacal vers la surface du sol, qui est réduit quand l'évaporation est limitée.

La raison pour laquelle les flux ne sont pas toujours les plus élevés pour les températures les plus fortes est sans doute liée au dessèchement de la surface du sol pour ces températures. De plus, si le dessèchement est trop fort, la formation d'une croûte en surface, dans le cas d'un apport d'un amendement organique, est favorisée et la volatilisation est fortement réduite (Brunke *et al.*, 1988; Thompson *et al.*, 1990 a et b; Sommer, 1992).

Cas particulier des épandages d'hiver

Lauer *et al.* (1976) montrent que les pertes en azote ammoniacal par volatilisation peuvent être presqu'éliminées en hiver, lors d'un épandage de lisier bovin dans certaines conditions : pour des températures en-dessous de zéro, avec une mise en place ultérieure d'un couvert de neige; de plus, une fonte rapide de la neige est à l'origine de l'entraînement de l'azote ammoniacal dans les profils du sol. Lorsque le lisier est soumis au gel, en revanche, les pertes sont plus fortes, malgré les températures basses (Midgley & Weiser, 1937; Sommer & Christensen, 1989). Le gel partiel de la solution de sol entraîne en effet une augmentation de la concentration en azote ammoniacal de la solution de sol, la concentration en azote de la glace étant pratiquement nulle (Midgley & Weiser, 1937). De plus, il n'y a pas d'infiltration (Sommer & Christensen, 1989). Si tout l'effluent est gelé, la volatilisation s'arrête (Lauer *et al.*, 1976).

Effet sur la dynamique générale des flux

Dans le chapitre I.B.4., nous avons vu que la volatilisation d'ammoniac suivait en général une cinétique de décroissance exponentielle. La décroissance des flux peut cependant s'écarter de cette forme exponentielle, si les conditions météorologiques évoluent au cour de la période de volatilisation. Par exemple, Beauchamp *et al.* (1982) montrent qu'après une décroissance exponentielle des flux sur 5 jours, les flux augmentent entre le sixième et le huitième jour du fait de l'augmentation des températures de l'air.

5. Techniques de réduction de la volatilisation

Réduire la volatilisation d'ammoniac répond à un double objectif de réduction de la pollution atmosphérique et de réduction des coûts en agriculture. La méthode utilisée ne doit donc pas représenter un coût supplémentaire supérieur au gain potentiel (Fenn *et al.*, 1982). La connaissance des facteurs influençant la volatilisation permet de proposer des techniques de diminution. Elles ont pour la plupart été évoquées précédemment, nous en faisons une récapitulation ici.

a. Choix des périodes d'épandage

Période de l'année : saison

Pour limiter les pertes par volatilisation, il serait préférable d'épandre les lisiers en saison humide et froide : sous nos latitudes, ces climats correspondent à l'automne, à l'hiver et au début du printemps. Or les apports pratiqués pendant ces périodes sont suivis de pertes au moins aussi importantes par lessivage des nitrates. La meilleure saison reste donc le printemps.

Par rapport aux itinéraires techniques

Il est préférable d'appliquer le lisier sur des surfaces travaillées, pour favoriser l'infiltration (Horlacher & Marschner, 1990). L'application entre les rangs quand les plantes sont déjà en place réduit les pertes en raison d'une meilleure infiltration et d'une diminution de la surface de lisier en contact avec l'atmosphère, une assimilation par les racines directement de l'azote ammoniacal du sol, de l'ammoniac gazeux par les parties aériennes (Larsen, 1986; Bless *et al.*, 1991; Döhler, 1991; Sommer *et al.*, 1993). Cette méthode n'est efficace que si les vitesses de vent sont très fortes ou pour des surfaces foliaires faibles (Sommer & Petersen, 1992). Les applications juste après le semis sont aussi très efficaces (Kemppainen, 1986; Larsen, 1986).

Période de la journée

Klarenbeck et Bruins (1991) conseillent d'appliquer le lisier à l'aube, c'est-à-dire pour les températures les plus basses de la journée.

b. Modification des propriétés physiques des sols ou des engrais

La méthode la plus simple et la plus efficace est l'*apport en profondeur* ou l'*enfouissement après un apport en surface* (Hauck, 1983; Thompson *et al.*, 1987; Sommer & Thomsen, comm. pers.). Rachhpal-Sing & Nye (1988) estiment que la profondeur à laquelle est placé le fertilisant est le facteur le plus déterminant pour la réduction de la volatilisation. L'injection semble idéale notamment pour les fertilisants industriels, bien qu'elle n'annule pas complètement la volatilisation : avec le temps, l'azote ammoniacal remonte à la surface du sol, en phase gazeuse comme en phase aqueuse.

Cependant l'injection d'effluents liquides présente des problèmes sur prairies : elle nécessite des tracteurs puissants et peut être à l'origine de baisses de rendement de l'ordre de 10 à 20% en raison des dommages causés à la prairie par les couteaux de l'injecteur et de la toxicité de l'ammoniac (Kolenbrander, 1981; Hall & Ryden, 1986; Larsen, 1986; Prins & Snijders, 1987). Cette méthode n'est pas applicable sur tous les sols, comme pour les sols à forte teneur en cailloux (Oyen *et al.*, 1995). La plupart des amendements organiques ne sont pas adaptés aux systèmes d'injection qu'ils bouchent (paille notamment). C'est toute la conduite de l'élevage qui est alors à modifier pour rendre les effluents d'élevage injectables. L'enfouissement ne peut pas se pratiquer systématiquement non plus, car certains systèmes sont cultivés sans labour (Schilke-Gartley & Sims, 1993); c'est aussi le cas des prairies. D'où la nécessité d'utiliser aussi d'autres techniques, ou de mieux connaître les conditions dans lesquelles les pertes par volatilisation seront les plus faibles.

Quelles que soient les méthodes d'injection ou d'incorporation utilisées, la volatilisation d'ammoniac est réduite de plus de 70%, voire annulée pour des profondeurs importantes, dans le cas des effluents organiques. L'efficacité est moindre pour les engrais chimiques (tableau I.C.3).

Dans le cas de l'urée, l'*apport en bandes* est parfois pratiqué : l'urée n'est pas apportée uniformément sur toute la surface de la parcelle, mais l'apport est concentré sur des bandes de quelques centimètres de large. Le but est de réduire les surfaces d'échange avec l'atmosphère et de contact avec l'uréase. L'infiltration est aussi augmentée. L'intérêt s'est révélé mitigé pour des doses normales de lisier (Touchton & Hargrove, 1982; Kiely, 1988; Frost, 1994), si bien que cette technique ne s'est pas généralisée. Elle est en fait efficace pour des applications de lisier en grande quantité (> 60 m^3/ha) (Thompson *et al.*, 1990 b; Frost, 1994) (figure I.C.33). Elle permet en outre une application de lisier homogène, sur des cultures développées ce qui réduit encore plus efficacement les pertes par volatilisation après apport (Oyen *et al.*, 1995).

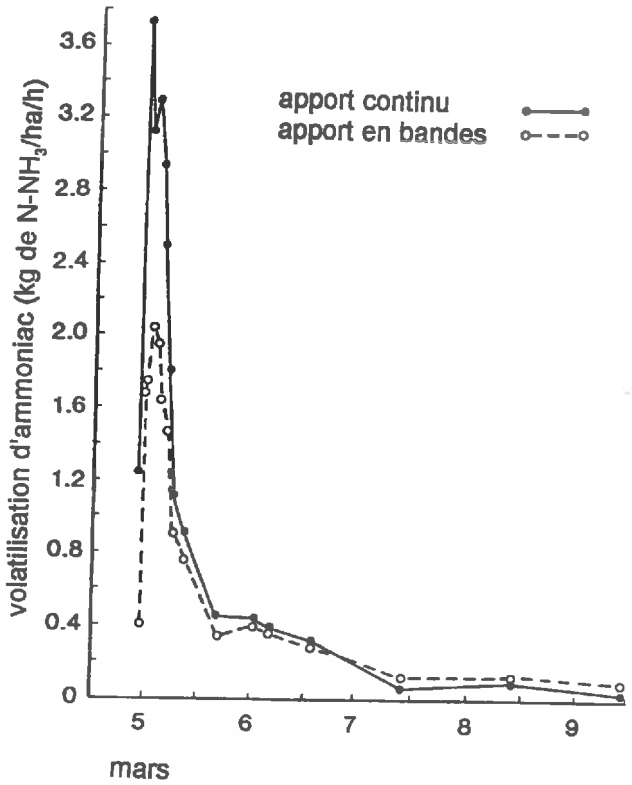
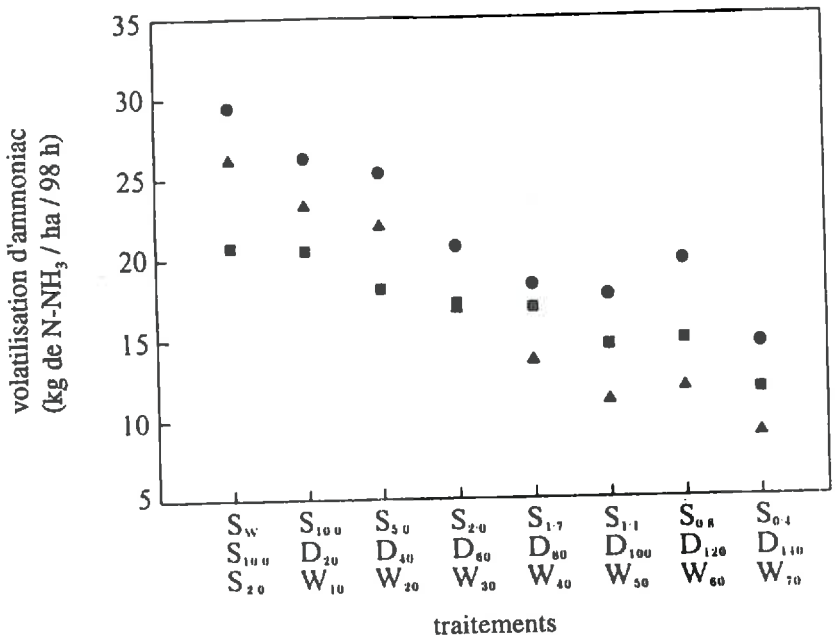


Figure I.C.33 : effet de l'application en bandes sur la volatilisation d'ammoniac pour une dose de lisier bovin de 60 m^3/ha (Thompson *et al.*, 1990 b)

a) séparation et dilution du lisier; irrigation après l'apport



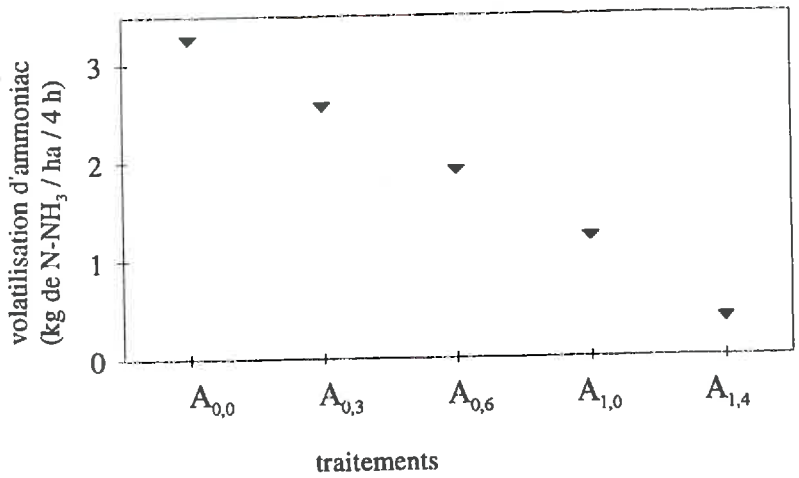
NH_3-N/ 98h (kgN/ha) = 18,5 + 6,3 log(maillage (mm))
R^2 = 0,55, n = 72, se = 0,718

relation trouvée par Frost *et al.* (1990) :
NH_3-N/101h (kgN/ha)= 27,60 + 2,94 log(maillage (mm)), R^2=0,995

N-NH_3-N/ 98h (kgN/ha) = 25,7 - 0,127 Dilution (% par volume de lisier)
R^2 = 0,70, n = 72, se = 0,0106

NH_3-N/ 98h (kgN/ha) = 21,1 - 0,121 Irrigation (% par volume de lisier)
R^2 = 0,44, n = 72, se = 0,0170

b) acidification du lisier



NH_3-N/ 4h (kgN/ha) = 2,48 - 1,34 vol. d'acide nitrique 10M (% par volume)
R^2 = 0,996, n = 5, se = 0,044

avec :

S_x : séparation par tamisage avec un maillage de X mm
D_x : dilution avec X/100 volumes d'eau pour 1 volume de lisier
W_x : irrigation avec X/100 volumes d'eau pour 1 volume de lisier
A_x : acidification avec X/100 volumes d'acide nitrique 10M par volume de lisier

NH_3-N/ 98h : volatilisation de l'ammoniac pendant 98h après l'apport
R^2 : coefficient de corrélation
n : nombre d'observations
se : erreur standard sur l'évaluation de l'ordonnée à l'origine
Les relations linéaires présentées sont significatives à 1‰.

Figure I.C.34 : efficacité de quelques techniques de réduction de la volatilisation de l'ammoniac (d'après Stevens *et al.*, 1992a)

Dilution

La dilution revient à réduire la concentration de l'azote ammoniacal ou du précurseur de l'azote ammoniacal en solution : l'effet sur la volatilisation est direct, et pour l'urée, l'activité uréasique est aussi réduite (Vetter *et al.*, 1987; Gordon *et al.*, 1988; Sommer & Olesen, 1991; Oyen *et al*, 1995). La réduction de volatilisation en fonction de la dilution des lisiers est linéaire (Stevens *et al*, 1992 a; Frost, 1994). Stevens *et al*, (1992 a) trouvent une relation unique (figure I.C.34.a) alors que Frost (1994) montre qu'elle est différente pour chaque taux d'application de lisier.

Katz (1996) et Menzi *et al.* (1996) montrent, avec des simulations de volatilisation, que la dilution d'un lisier est réellement efficace dans le cas où le lisier est appliqué à un taux égal en azote ammoniacal (pour une quantité de lisier différente); elle est moins efficace si le lisier dilué est apporté en même quantité mais avec une concentration plus faible.

Irrigation

Des apports d'eau de 5 à 10 mm le jour de l'épandage, le lendemain ou le surlendemain réduisent les pertes, différemment selon les modalités d'apport (Sommer & Christensen, 1990; Moal, 1994). Stevens *et al*, (1992 a) mettent là encore en évidence une relation linéaire entre le volume d'eau apporté et la réduction de la volatilisation (figure I.C.34.a).

Cette technique a l'avantage de pouvoir s'appliquer aussi bien aux engrais liquides qu'aux engrais solides industriels. Son effet est alors double : à l'effet de dilution s'ajoute un effet de dispersion des granules (Hauck, 1983). L'irrigation limite ainsi les micro-sites à concentration élevée et à pH alcalin, pour lesquels le pouvoir tampon du sol ne peut pas jouer.

Apport de formes solides

On a vu que la séparation des phases liquides et solides conduisait à une réduction de la volatilisation (Vetter *et al.*, 1987; Frost *et al.*, 1990; Stevens *et al.*, 1992 a; Cabrera *et al.*, 1994). Pour réduire la volatilisation de moitié, l'utilisation d'un tamis de maillage de quelques fractions de mm est nécessaire, et dépend des conditions expérimentales : 0,4 mm pour Stevens *et al.* (1992 a) et de 0,1 mm pour Frost *et al.* (1990); pour une réduction de 25%, le maillage n'est plus que de 3,1 (Frost *et al*,, 1990). Ces résultats sont tirés des relations linéaires mises en évidence par ces auteurs entre la taille du maillage du tamis et la réduction de la volatilisation de la partie liquide (Frost *et al.*, 1990; Stevens *et al.*, 1992 a) (figure I.C.34 .a).

La technique de séparation de phase est connue du monde agricole, mais Thompson *et al.* (1990 a), Frost *et al.* (1990) et Stevens *et al.* (1992 a) montrent que les séparateurs disponibles dans le commerce (tamis à mailles de 3 mm) ne permettent pas d'enlever une proportion suffisante de la fraction solide pour accroître efficacement l'infiltration de la fraction liquide dans le sol. Thompson *et al.* (1990 a) observent qu'une telle séparation sur lisier bovin réduit la volatilisation de 17,4 à 12,5 kg/ha pour les 4 premières heures après application, mais a peu d'effet sur le cumul à 6 jours.

Lockyer *et al.* (1989) préconisent un apport de fumiers plutôt que de lisiers, pour limiter les pertes après apport. Il faut pour cela faire circuler de l'air à travers la litière, au sein même du bâtiment d'élevage; la teneur en azote ammoniacal de l'effluent est réduite avant l'apport, mais il est essentiel, pour réduire l'ensemble des émissions d'ammoniac vers l'atmosphère que l'air qui sort des bâtiments d'élevage puisse être débarrassé de son ammoniac (Lockyer *et al.*, 1989). Turzo *et al.* (1989) proposent de déshydrater le lisier à 70°C avant l'apport, et pour limiter la volatilisation d'ammoniac au cours du dessèchement, ils conseillent d'acidifier le lisier.

c. Modification des propriétés chimiques des sols ou des engrais

Enrobage

Dans le cas des engrais industriels en granulés, il est possible de les enrober pour étaler dans le temps leur dilution dans l'eau, et réduire ainsi la concentration en azote ammoniacal de la

solution de sol, ou l'hydrolyse dans le cas de l'urée. En isolant les granulés d'urée dans du sulfure, il est possible de réduire sa solubilité, et les pertes par volatilisation d'une manière efficace (Matocha, 1976) : les émissions, même si elles durent plus longtemps (plus de 3 semaines), sont beaucoup plus faibles (Vlek & Stumpe, 1978; Torello *et al.*, 1983). Cette technique est cependant d'un coût prohibitif pour les agriculteurs (Stumpe *et al.*, 1984).

Acidification

L'acidification des lisiers semble efficace (Pain *et al.*, 1987; Stevens *et al.*, 1989), d'une part parce qu'elle déplace les équilibres acido-basiques vers la forme non volatilisable de l'azote ammoniacal, et, d'autre part, parce qu'elle entraîne la perte rapide du CO_2 : le pouvoir tampon du lisier diminue et la volatilisation se ralentit d'elle-même. Dans le cas de l'urée, l'activité uréasique est aussi diminuée pour des pH bas (Keller & Mengel, 1986; Urban *et al.*, 1987) : les taux de réduction observés ne sont donc pas directement extrapolables aux lisiers. Stevens *et al.* (1992 a) trouvent une relation linéaire entre la dose d'acide apportée et la réduction de la volatilisation (figure I.C.34.b). Cependant, l'effet d'une acidification du lisier dépend aussi des conditions environnementales : Bussink *et al.* (1994) trouvent qu'il est nécessaire, pour réduire la volatilisation de 80%, d'amener le pH d'un lisier bovin à 6 en conditions de température et d'évaporation faibles et à 4,5 en conditions de température et d'évaporation fortes (pH initial entre 6,8 et 7,5).

Les quantités nécessaires pour réduire efficacement la volatilisation d'ammoniac sont telles que les coûts supplémentaires induits ne couvrent pas les gains dus à la réduction des pertes (Husted *et al.*, 1991) : cette solution n'est donc pas intéressante économiquement pour l'agriculteur.

Mélange d'engrais

Certains auteurs trouvent que la volatilisation est réduite par simple mélange d'engrais azotés, en raison d'une augmentation synergique de leur solubilité; c'est le cas par exemple du mélange ammonitrate + urée, mais pas du mélange formamide + urée (Loftis & Scarsbrook, 1969). Le mélange de composés à fort potentiel de volatilisation ($(NH_4)_2SO_4$ ou NH_4F) avec des composés à faible potentiel ($NH_4H_2PO_4$ ou NH_4NO_3) permet aussi de réduire les pertes (Fenn, 1975).

Ajout de composés minéraux

De nombreuses expériences ont été menées pour étudier l'effet d'apport de composés minéraux sur la volatilisation d'ammoniac. Il se traduit généralement par un délai plus long avant le pic des émissions et une réduction du flux instantané de volatilisation lors de ce pic et/ou pour l'ensemble de la période. Fenn *et al.* (1982) recommandent d'utiliser de préférence des éléments qui sont eux-mêmes des nutriments pour la plante.

Dans le cas de l'urée, il existe un grand nombre d'inhibiteurs de l'uréase, qui favorisent une meilleure utilisation de l'ammoniac, libéré peu à peu, et qui répondent à ces critères (Pugh & Waid, 1969; Hauck, 1983). Plus ou moins efficaces, ils sont de la famille des phosphoroamides (Beyrouty *et al.*, 1988) et des hydroxamates. Mais ils reviennent très cher (Stumpe *et al.*, 1984). L'apport de composés phosphatés de l'urée permet de limiter l'augmentation du pH qui accompagne l'uréolyse et constituent une fumure phosphatée (Bremner & Douglas, 1971; Nommik, 1973; El-Zahaby *et al.*, 1982). Ils ne sont cependant pas efficaces en sols très calcaires (Stumpe *et al.*, 1984).

Pour l'ensemble des engrais ammoniacaux, la liste des composés minéraux qui permettent de réduire les pertes par volatilisation est longue. Certains présentent une acidité qui suffit à réduire les pertes (Molloy & Tunney, 1983). Le calcium de certains composés précipite avec les carbonates, et réduit le pouvoir tampon de la solution (Fenn *et al.*, 1981; Molloy & Tunney, 1983; Gordon *et al.*, 1988; Witter, 1991; Termeer & Warman, 1993). Les composés contenant des anions chlore (Cl^-) forment un complexe relativement stable avec les ions ammonium (Molloy & Tunney, 1983). Certains composés combinent plusieurs de ces propriétés (tableau I.C.4).

Tableau I.C.4 : modalités de réduction de la volatilisation des composés minéraux ajoutés

composé	acidité	précipitation de $CaCO_3$	complexation avec Cl^-
acide chlorhydrique	x		x
chlorure de calcium		x	x
chlorure de magnésium		x[1]	x
chlorure ferrique	x		x
chlorure d'aluminium	x		x
nitrates de calcium		x	
nitrates de magnésium		x[1]	
phosphates	x		
phosphate de calcium	x	x	
gypse	x		
Na-bentonite	x		

[1] par déplacement des équilibres avec Ca^{2+}

C'est en conséquence l'ajout de chlorure de calcium ou de magnésium qui est le plus souvent préconisé pour réduire la volatilisation (Fenn *et al.*, 1981; Molloy & Tunney, 1983; Witter, 1991; Termeer & Warman, 1993). Ils n'ont aucune action sur l'hydrolyse de l'urée. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution, car bien que les pertes aient été réduites en laboratoire, l'efficacité de ces minéraux n'a pas toujours été testée au champ (Witter, 1991).

D'autres composés sont utilisés pour leur affinité pour les cations, comme c'est le cas des tourbes et des zéolites (aluminosilicates hydratés de métaux alcalins) (Witter, 1991).

Les superphosphates et les triple-superphosphates sont efficaces aussi pour réduire la volatilisation après apport de lisiers bovins et de volaille (Kiely, 1987; da Gloria *et al.*, 1991), bien que, dans le cas des lisiers de volaille, Termeer & Warman (1993) ne leur trouvent aucune efficacité. Pour les engrais minéraux, les résultats sont mitigés (Terman et Hunt, 1964). Leur efficacité semble de toute manière plus grande lors d'expérimentations en laboratoire (Termeer & Warman, 1993) qu'au champ (Kiely, 1987). La minéralisation de la matière organique est en effet semblable pour les lisiers traités et non traités, et soustrait une partie de l'azote ammoniacal à la volatilisation, limitant ainsi l'effet de préservation des ions ammonium par les minéraux.

Termeer & Warman (1993) concluent que les amendements minéraux les plus efficaces sont ceux qui en fait diminuent le pH du lisier, par action directe ou par précipitation des carbonates, et qu'ils restent cependant moins efficaces que l'acidification.

Mais l'efficacité des ajouts de composés minéraux dépend de la forme de l'engrais (Terman & Hunt, 1964), de l'âge des lisiers et de leur pouvoir tampon (Witter, 1991), du pH des lisiers (Molloy & Tunney, 1983), de la texture et de la CEC des sols (Fenn *et al.*, 1982) et de la quantité apportée (da Gloria *et al.*, 1991; Molloy & Tunney, 1983). Molloy & Tunney (1983) préconisent un apport de 2 à 3% de la masse du lisier équivalent à 30% de la matière sèche du lisier. Les modalités d'action et le rôle de ces facteurs sur l'efficacité des composés minéraux n'est pas très bien comprise à l'heure actuelle : da Gloria *et al.* (1991) montrent que la quantité de poudre de superphosphate apporté doit être 3 fois plus importante que celle qui est calculée par des considérations stoechiométriques, pour réduire la volatilisation d'un lisier de volaille de 90%.

Les quantités de superphosphate et de gypse recommandées pour réduire la volatilisation d'ammoniac sont sans effet (da Gloria *et al.*, 1991). Les quantités nécessaires sont telles (ratio Ca:urée de 1:4 ou plus) que le coût ne couvre pas le gain (Witter, 1991).

Digestion anaérobie

Turzo *et al.* (1989) montrent que la digestion anaérobie des effluents d'élevage (à 35°C pendant 10 jours) annule quasiment la volatilisation, alors que Vertregt & Rutgers (1988) et Sommer & Christensen (1990) trouvent que la fermentation est sans effet, car elle ne modifie ni le pH ni la teneur en matière sèche du lisier.

Combinaison de techniques

Il est parfois possible de combiner certaines de ces méthodes pour en augmenter l'efficacité et en limiter le coût. Des études ont été menées dans cet objectif : Frost (1994) montre que l'effet additionnel de la dilution sur l'application en profondeur est nul; en revanche, des combinaisons de séparation, dilution et acidification sont efficaces (Stevens *et al.*, 1992 b). Ces derniers proposent quelques méthodes pour réduire la volatilisation des lisiers sur les 3,25 premiers jours de 50% :

- séparation avec un filet de maillage 0,4 mm;
- séparation avec un filet de maillage 2,0 mm et dilution avec 53% du volume en eau;
- séparation avec un filet de maillage 10,0 mm et dilution avec 86% du volume en eau.

e. Conclusion

Ces techniques de diminution de la volatilisation d'ammoniac peuvent conduire, en favorisant la formation et/ou le lessivage des nitrates (Dowdell, 1981; Sommer & Thompsen, 1993), à un autre type de pertes azotées, à la pollution non pas de l'air mais des nappes phréatiques et des cours d'eau... Cependant, l'effet de la réduction de la volatilisation se retrouve bien dans l'augmentation de l'efficience de l'azote ammoniacal pour la plante, ce qui était initialement le but escompté de telles pratiques (Frost *et al.*, 1990; Stevens *et al.*, 1992).

Ces méthodes de réduction de la volatilisation d'ammoniac au champ consistent en deux modes d'action. La modification des propriétés chimiques des sols et des engrais réduit directement le potentiel de volatilisation, mais elle est souvent coûteuse. La modification des propriétés physiques du sol et des engrais revient à limiter la volatilisation après l'apport, le plus rapidement possible : le contact entre le sol et l'engrais est favorisé, par le biais de l'infiltration; les solutions proposées sont souvent faciles à mettre en application, et ne présentent pas des surcoûts importants pour l'agriculteur. Le choix de la période la moins favorable à la volatilisation d'ammoniac pour pratiquer l'épandage relève de ces deux modes d'action. Il semble donc plus facile *a priori* de se placer dans une perspective d'action sur la réduction de la volatilisation après l'épandage.

6. Contradictions apparentes entre les résultats

La plupart des résultats sur les effets conjugués de la nature du sol et de la nature des composés azotés (années 60-80) sont issus d'études en laboratoire sur les engrais ammoniacaux et l'urée. Ils ne sont pas tous extrapolables aux engrais organiques, pour deux raisons majeures :

- les propriétés physiques et chimiques des effluents agricoles en général, et des lisiers en particulier, sont différentes de celles des engrais industriels (chapitre I.C.1); par exemple, les quantités d'eau apportées pour une même dose d'azote ammoniacal sont bien supérieures dans le cas des lisiers;

- les conditions expérimentales sont très variables d'une étude à l'autre et les intercomparaisons sont difficiles.

La gamme des sols étudiés est particulièrement vaste, et les propriétés de ces sols ne sont pas toujours précisées. Avant la mise en incubation, les sols subissent des traitements très divers, et les quantités de sol utilisées varient de 10 g à plus d'1 kg (tableau 1.A.1 de l'annexe 1). Les conditions climatiques, si elles sont entièrement contrôlées, et identiques entre les essais d'une même expérimentation, varient d'une étude à l'autre.

a. Biais dû aux méthodes d'étude de la volatilisation d'ammoniac

Pour les expérimentations en enceintes, au champ ou au laboratoire, les flux d'air utilisés reproduisent des vitesses de vent soit trop faibles (Vlek & Stumpe, 1978; Thompson *et al.*, 1990 b) soit trop fortes (Hargrove & Kissel, 1979). Les potentiels de volatilisation d'ammoniac sont sous-estimés ou sur-estimés. Des sur-estimations peuvent résulter du maintien de conditions favorables à la volatilisation sur de longues périodes en laboratoire, qui ne correspond à aucune réalité observable.

Ces constatations expliquent pourquoi les conclusions peuvent diverger d'un auteur à l'autre, et surtout, pourquoi les pertes mesurées ne sont pas représentatives des flux réels au champ (Hargrove & Kissel, 1979) (figure I.C.35). Hargrove (1988) insiste sur le manque de mesures précises et fiables des flux au champ dans les conditions réelles.

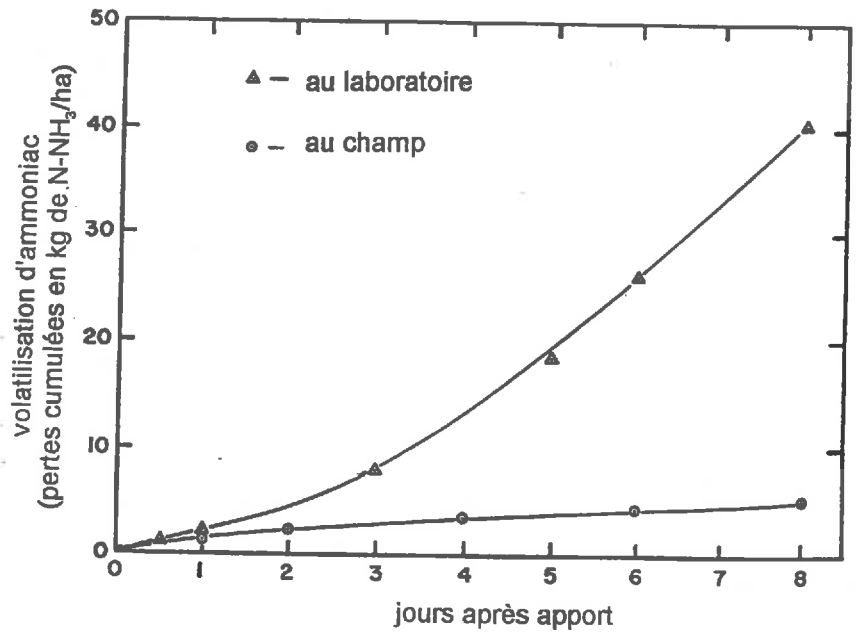


Figure I.C.35 : influence des conditions de mesure sur la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urée en granulés (Hargrove & Kissel, 1979)

Pour les paramètres météorologiques, les expérimentations ont essentiellement été menées en plein champ, et ont plus généralement concerné les lisiers. Les conditions de mesure sont beaucoup plus proches des conditions réelles de volatilisation, que pour les expérimentations en laboratoire. En particulier, les phénomènes d'alternance d'humectation et de dessiccation ne prennent toute leur importance qu'au champ, par rapport aux incubations, où l'humidité est maintenue constante. Ces expérimentations sont généralement plus récentes (fin des années 70- années 80 et 90), car les techniques de mesure des flux au champ ne sont fiables que depuis peu (annexe 1).

b. Complexité de l'action des paramètres et des variables sur la volatilisation

La divergence de certains résultats tient aussi aux interactions et aux liens de dépendance qui existent entre les facteurs, et qui peuvent se révéler par différents biais.

Certaines corrélations entre facteurs sont relativement bien connues.

Elles sont particulièrement évidentes pour les paramètres micrométéorologiques. Brunke *et al.* (1988) précisent bien, par exemple, que la corrélation de la volatilisation avec le rayonnement net est généralement positive, car elle reflète la dynamique diurne de l'évolution de la couche limite, incluant les vents de surface. En revanche, des bilans de rayonnements forts peuvent être observés même si les températures de surface sont basses. La corrélation entre le bilan de rayonnement et les émissions d'ammoniac peut alors être négative, à la différence de la corrélation entre la température de surface et les flux d'ammoniac (Brunke *et al.*, 1988).

Un exemple de corrélation négative est donné par deux facteurs du sol, tous les deux liés à la composition du sol : la texture et la capacité d'échange cationique. Un sol sableux est généralement plus drainant qu'un sol argileux. Si on ne tient compte que des effets de la texture sur l'infiltration et donc sur la volatilisation d'ammoniac, les pertes d'ammoniac devraient être plus fortes sur sol argileux que sur sol sableux. Cependant, Wahhab *et al.* (1960) et Whitehead & Raistrick (1993 b) trouvent le contraire et Bussink *et al.* (1994) ne trouvent pas de différence. De fortes teneurs en argile se traduisent en effet par une augmentation de la capacité de rétention de l'azote ammoniacal. Hanawalt (1969) confirme ce type de résultat, en augmentant la rétention d'azote ammoniacal d'un sol argileux par un apport de billes de verre : la meilleure infiltration favorise les contacts entre le lisier et le sol et la rétention des ions ammonium par le sol est plus forte.

Les effets d'un facteur peuvent être tamponnés par les effets d'autres facteurs ou les conditions particulières de l'apport.

Par exemple, l'injection à 10 cm dans un sol très mouillé réduit moins la volatilisation que l'injection dans un sol moins humide, car les fentes provoquées par les couteaux restent ouvertes, et le fertilisant est en contact direct avec l'atmosphère (Sommer & Christensen, 1990).

Mill *et al.* (1974) trouvent que le pH est tellement limitant pour la volatilisation, que l'augmentation des doses d'urée ou de sels d'ammonium est sans effet sur le taux de volatilisation pour des pH inférieurs à 7,4, alors qu'ensuite, et notamment pour des pH supérieurs à 8, l'interaction des deux facteurs dose et pH conduit à de fortes augmentations de la volatilisation.

Pour un lisier très épais (teneur en matière sèche de 10,3%) la volatilisation sur résidus de récolte est identique à celle sur sol nu (Frost, 1994), ce qui n'est pas le cas général (paragraphe I.C.3). Dans ce cas, l'infiltration est nulle, et l'effet de la présence des résidus de récolte est nul.

Chaque auteur ne prend pas tous les facteurs systématiquement en compte, et un facteur qu'il n'a pas suivi peut être limitant pour certains des traitements et pas pour les autres.

Les interactions entre le pH, le pouvoir tampon et la capacité d'échange cationique sont bien résumées par Avnimelech & Laher (1977) : le pH du sol n'est un facteur dominant que lorsque la

capacité d'échange cationique est élevée, ou la concentration en azote ammoniacal du sol est faible, bien que Loftis & Scarsbrook (1969) trouvent le contraire. Pour des pH élevés et des concentrations en azote ammoniacal élevées, le facteur contrôlant majoritairement la réaction est le pouvoir tampon du sol. Cela permet d'expliquer pourquoi il est possible d'observer une augmentation de la volatilisation avec une augmentation de la capacité d'échange cationique (du Preez & Burger, 1986) : le pouvoir tampon est dans ce cas dominant, comme le rapportent dans d'autres cas Rachhpal-Singh & Nye (1986 a). En outre, la CEC est d'autant plus dominante sur le pouvoir tampon que l'infiltration du fertilisant est favorisée. Ainsi certains auteurs estiment que la volatilisation est plus corrélée au pouvoir tampon qu'à la CEC pour des fertilisants presque secs (Izaurralde *et al.*, 1987; Stevens *et al.*, 1989), et d'autres arrivent à la conclusion opposée pour des engrais plus aqueux (Reynolds & Wolf, 1987; Whitehead & Raistrick, 1993 b).

Cette remarque est particulièrement valable pour les paramètres climatiques. Christensen (1988) observe une augmentation des pertes par volatilisation avec la quantité de lisier apportée, ce qui ne correspond pas aux observations classiques (I.C.3). Thompson *et al.* (1990 b) suggèrent que ce sont les vitesses du vent élevées (moyenne de 4,8 m/s) qui ont influencé ces résultats. Hargrove & Kissel (1979) montrent que les facteurs environnementaux contrôlent plus la volatilisation que le pH initial du sol. Pour Beauchamp *et al.* (1978), s'il n'y a pas de relation apparente entre la volatilisation et les vitesses de vent, c'est que la température a dû en masquer les effets.

Il est aussi parfois nécessaire de ne pas tenir compte d'un facteur à un instant précis, mais de le replacer dans une cinétique à plus long terme.

Les résultats sur les relations entre les variables affectant la teneur en eau du sol semblent parfois contradictoires. Elles ne le sont plus si on raisonne comme Hargrove (1988) : sur une base de temps journalière, les pertes en azote ammoniacal élevées sont généralement associées avec des périodes de séchage rapide du sol, tant que le sol n'est pas trop sec initialement. A une échelle de temps plus grande, les pertes les plus élevées en ammoniac correspondent à apport sur un sol initialement humide, suivi de plusieurs jours de séchage lent, avec peu ou pas de précipitations; à cette échelle de temps, une période de séchage rapide ne conduit pas à des pertes plus fortes.

C'est pourquoi il est impossible d'extrapoler les résultats trouvés en début d'expérimentation à toute la période de volatilisation (Prasad, 1976).

Stevens & Logan (1987) observent des pertes fortes sur lisier bovin (51% de l'azote ammoniacal apporté sur 7 jours) pour des conditions qui ne sont pourtant pas très favorables : les températures sont fraîches (en moyenne sur 7 jours : 7,7°C), l'air humide (humidité relative moyenne de 81%) même si la vitesse du vent est élevée (4,1 m/s). Ce résultat est similaire à celui de Wagner & Smith (1958) sur urée. Le cumul élevé traduit en fait des pertes moyennes mais continues dans le temps. Sommer *et al.* (1991) montrent que des températures élevées pendant les premières heures après épandage entraînent une volatilisation forte pendant ces premières heures, et limitent la volatilisation des périodes suivantes. On l'explique tout simplement par le fait qu'il y a moins d'azote ammoniacal dans la solution de sol quand la volatilisation a été forte.

Le facteur temps n'est donc pas à négliger, et il est intéressant d'en tenir compte, et ce, plus particulièrement pour les délais d'enfouissement.

c. Conclusion

Il est donc possible d'expliquer les divergences mises en évidence, en considérant simultanément l'ensemble des facteurs et des variables influençant la volatilisation d'ammoniac. Il est en effet dangereux de considérer l'effet isolé d'un ou de quelques paramètre(s) pour conclure sur les conditions favorables ou non aux pertes d'ammoniac par volatilisation.

Les conditions de sol et la nature de l'engrais déterminent le potentiel de volatilisation d'ammoniac alors que les conditions environnementales influent sur l'intensité des pertes au champ. Les techniques culturales peuvent être rangées dans la première catégorie, dans la mesure où, si elles ne sont pas contrôlées pour des raisons indépendantes de la volonté de l'agriculteur (disponibilité des engins agricoles, ressuyage suffisant pour pénétrer dans la parcelle) elles déterminent en partie le potentiel de volatilisation du système "sol-lisier-techniques culturales". Elles relèvent de la deuxième catégorie, si elles sont entièrement contrôlées dans le système de culture : par leur intermédiaire, l'agriculteur peut en effet agir sur l'intensité des pertes (par un enfouissement par exemple); en général, elles occupent une place intermédiaire qui dépend du degré de liberté de l'agriculteur dans le choix de son itinéraire technique et de son outillage.

7. Conclusion

Dans le double objectif de mieux raisonner la fertilisation en limitant des pertes après des apports d'engrais azotés en agriculture et de réduire la pollution atmosphérique en ammoniac et les impacts sur l'environnement des dépôts d'azote ammoniacal, il est impératif de pouvoir donner aux agriculteurs des conseils de fertilisation fiables. Cependant, malgré l'importance des données sur la volatilisation d'ammoniac, la complexité des modalités d'action des facteurs sur les mécanismes de ce processus et leurs interactions sont des obstacles à la prédiction des pertes d'ammoniac au champ, après un apport d'engrais. En conséquence, les conseils de fertilisation se basent souvent sur des estimations très grossières de la volatilisation. Une valeur fixe peut être donnée pour une région, comme en Bretagne où le taux de volatilisation est estimé systématiquement à 20%. Beauchamp (1983) estime, dans un modèle de prédiction de l'efficience d'un lisier ou d'un fumier, que les pertes par volatilisation représentent 25% de l'azote ammoniacal. Sinon, des relations très grossières sont utilisées : dans le Delaware aux USA, les estimations des pertes par volatilisation d'ammoniac après un épandage de fumier de volaille sont de 20% si l'incorporation est réalisée dans les 48 h qui suivent l'épandage, et de 80% si le délai est de plus de 7 jours.

L'aptitude à prédire les pertes d'ammoniac au champ requiert une connaissance précise des conditions de sol et des caractéristiques de l'engrais, une connaissance précise ou une aptitude à prédir7 précisément les variables climatiques, et une aptitude à prédire précisément l'évolution pédo-physico-chimique des formes azotées concernées. C'est le premier critère auquel un modèle de prédiction de volatilisation d'ammoniac doit répondre. Le deuxième critère, qui est tout aussi important, dans un objectif d'opérationnalité, est la simplicité des paramètres utilisés par le modèle.

Un tel modèle ne peut cependant être élaboré d'un seul tenant, et le choix des paramètres ne peut pas être fait *a priori*. La deuxième mission que doit remplir un modèle de volatilisation est de pouvoir simuler les pertes pour un ensemble de conditions variées, pour identifier les paramètres effectivement déterminant dans la volatilisation d'ammoniac, et simplifier le modèle en négligeant les paramètres dont on aura montré qu'ils influaient peu sur ce processus.

D. Conclusion

1. Bilan

a. Etat des connaissances sur le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac

Nous avons consacré une large part de la mise au point bibliographique à l'étude des modalités d'action des facteurs du lisier, du sol, des techniques culturales et des conditions météorologiques sur la dynamique de la volatilisation d'ammoniac et sur l'intensité des pertes en azote. Malgré le nombre d'expérimentations mises en place depuis près de 40 ans, la première impression à propos des résultats obtenus est assez confuse. Nous avons surtout montré qu'aucune des **quatre composantes du système sol-lisier-techniques culturales-climat** ne pouvait être considérée *a priori* négligeable par rapport aux autres.

Il ressort cependant de cette étude bibliographique que le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac se joue à **deux niveaux** :

- sur la concentration en ammoniac gazeux en surface;
- sur la dispersion aérienne de l'ammoniac gazeux.

Déterminisme de la concentration en ammoniac gazeux en surface

La concentration en ammoniac atmosphérique à l'équilibre avec le complexe sol-lisier est déterminée par la teneur en azote ammoniacale de ce complexe, son pH et sa température. Les mécanismes physicochimiques décrivant les modalités d'action de ces paramètres sont bien connus. Le **pH** et la **température** sont souvent considérés comme prépondérants, car ils agissent selon une loi exponentielle. Tout ce qui influe sur l'un ou l'autre de ces facteurs conduit à une modification du potentiel de volatilisation de ce complexe. Ainsi, la concentration peut être diminuée par dilution, par infiltration du lisier, et en raison de la rétention par le complexe argilo-humique. Le pH dépend de la composition chimique du lisier et du sol, et évolue en fonction de l'évolution de la composition chimique du complexe sol-lisier. La température de la couche de surface du sol dépend essentiellement des conditions de rayonnement.

La concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le complexe sol-lisier et l'atmosphère est en outre déterminée par la proportion de lisier en contact avec l'atmosphère. Or les effets d'une injection ou d'enfouissement ont souvent été abordés en terme de profondeur d'apport. Dans le cas de l'injection, il n'y a plus de contact direct entre le lisier et l'atmosphère, la profondeur d'apport est donc le facteur sur lequel il est possible de jouer pour améliorer l'efficacité de cette technique de diminution de la volatilisation d'ammoniac. En revanche, lors d'un enfouissement, une partie du lisier reste en contact direct avec l'atmosphère : à la profondeur d'enfouissement s'ajoute la proportion de lisier effectivement enfoui.

Déterminisme du transfert de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère

Le moteur de la dispersion atmosphérique est lié aux conditions de convection dans les basses couches atmosphériques. Ce sont essentiellement les conditions de **vent** et de **température** qui interviennent dans le déterminisme des coefficients d'échange convectif.

b. Outils d'étude à privilégier

Ce chapitre et l'annexe 1 montrent l'importance du choix de la méthode et de la démarche utilisées pour caractériser les flux d'ammoniac, en fonction des objectifs fixés.

Si on veut simplement quantifier les pertes pour un agrosystème ou un écosystème en particulier, il est impératif de choisir une méthode qui ne perturbe pas les conditions d'émission. Les méthodes répondant le mieux à ce critère sont les **méthodes micrométéorologiques** (annexe 1).

Si l'objectif est d'affiner l'étude du déterminisme de la volatilisation d'ammoniac, la méthode doit être **sélective**. C'est la condition pour estimer strictement les émissions d'ammoniac, sans contamination par d'autres composés azotés gazeux. Pour individualiser l'effet particulier de chacun des facteurs, il est conseillé d'utiliser des méthodes de suivi des émissions d'ammoniac faciles à mettre en place, et permettant le contrôle des conditions d'émission. Les **méthodes d'incubation au laboratoire**, ou de **tunnels de ventilation au champ** sont les deux types de méthodes répondant le mieux à ces critères (annexe 1). Cependant, elles présentent toutes deux des limites. En particulier, les flux mesurés, s'ils peuvent être comparés entre différents traitements, ne sont pas représentatifs des flux réels à l'échelle de la parcelle.

Une étude très fouillée, nécessite l'utilisation d'un **modèle**. Il est en effet difficile de reproduire un ensemble suffisamment complet de conditions d'émission, même à l'aide des méthodes évoquées précédemment. En outre, il n'est pas toujours facile de contrôler les conditions d'émission avec précision. Or, un modèle de simulation permet de maîtriser les conditions de sol, de lisier, d'apport et de microclimat, et de combiner les effets d'un nombre choisi de paramètres et de variables, pour en étudier l'effet résiduel sur la volatilisation d'ammoniac.

2. Orientation des recherches dans le cadre de cette thèse

Dans le cadre d'une thèse effectuée en bioclimatologie, nous avons cherché à porter nos efforts sur l'étude de l'action de l'état de surface des couches superficielles du sol et des caractéristiques des basses couches atmosphériques et de leur influence sur la volatilisation d'ammoniac. Mais cette étude ne pouvait être menée à bien que si les effets de l'action des autres facteurs sur la volatilisation étaient déjà cernés.

Dans cet objectif, nous avons choisi d'utiliser un modèle de la volatilisation d'ammoniac. Il peut être élaboré à partir des données bibliographique sur le mécanisme de la volatilisation d'ammoniac (chapitre I.B), en intégrant l'ensemble des paramètres déterminant la concentration en ammoniac à l'interface avec l'atmosphère. Il doit aussi prendre en compte le déterminisme lié à l'état de surface du sol, et aux conditions de transfert convectif dans l'atmosphère.

Nous nous sommes efforcés de rendre ce modèle opérationnel, pour pouvoir aussi l'utiliser dans un but de prédiction des pertes d'ammoniac, après des apports de lisier au champ. La validation du modèle dans ce cas doit être faite dans les conditions réelles de la pratique agricole. C'est pourquoi nous avons utilisé et adapté des méthodes micrométéorologiques pour mesurer les flux d'ammoniac, lors des expérimentations au champ.

CHAPITRE II

MODELISATION DES FLUX D'AMMONIAC

Tableau II.A.1 : relations entre les pertes en ammoniac et les variables étudiées (Fenn & Kissel, 1974, 1975 et 1976)

avec

X	pertes cumulées sur 100 h (% de l'azote ammoniacal apporté)
t	temps (h)
T	température (°C)
U	taux d'application (kg de $N\text{-}NH_4^+$ / ha)
CEC	capacité d'échange cationique (méq/100 g de sol)
pH	pH moyen de 0 à 120 h après l'application
C	teneur en $CaCO_3$ du sol (% de la masse)

Article	Equation estimée	R^2
1 974	**Pour $(NH_4)_2SO_4$:**	
	$X = 786{,}995 - 0{,}132\ U + 0{,}585\ T - 0{,}541\ CEC + 1{,}923\ t + 103{,}087\ pH + 2{,}112\ 10^{-4}\ U^2 - 8{,}838\ 10^{-3}\ CEC^2 - 0{,}0295\ t^2 + 2{,}145\ 10^{-4}\ t^3 - 5{,}694\ 10^{-7}\ t^4$	0,86
	Pour NH_4NO_3 :	
	$X = -192{,}800 - 0{,}0264\ U + 0{,}659\ T - 0{,}658\ CEC + 0{,}582\ t + 26{,}430\ pH + 4{,}613\ 10^{-5}\ U^2 + 8{,}027\ 10^{-3}\ CEC^2 - 5{,}48\ 10^{-3}\ t^2 + 2{,}906\ 10^{-5}\ t^3 - 5{,}363\ 10^{-8}\ t^4$	0,81
1 975	**Pour $(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)_2HPO_4$:**	
	pour U = 33 à 550 kg $N\text{-}NH_4^+$ / ha	0,98
	$X = -18{,}44 + 1{,}24\ t + 0{,}42\ T + 0{,}091\ U - 0{,}021\ t^2 + 1{,}68\ 10^{-4}\ t^3 - 4{,}71\ 10^{-7}\ t^4 - 8{,}97\ 10^{-5}\ U^2$	
	pour le segment de U = 33 à 110 kg $N\text{-}NH_4^+$ / ha	
	$X = -21{,}52 + 1{,}67\ t + 0{,}53\ T + 0{,}56\ U - 0{,}029\ t^2 + 2{,}2\ 10^{-4}\ t^3 - 6{,}15\ 10^{-7}\ t^4 - 4{,}39\ 10^{-5}\ U^2$	0,90
	pour le segment de U = 110 à 550 kg $N\text{-}NH_4^+$ / ha	
	$X = -5{,}20 + 0{,}71\ t + 0{,}36\ T - 0{,}17\ U - 0{,}0089\ t^2 + 4{,}08\ 10^{-5}\ t^3 - 5{,}30\ 10^{-7}\ t^4 - 8{,}97\ 10^{-5}\ U^2$	0,95
	Pour NH_4NO_3 , quelque soit U:	
	$X = -6{,}57 + 0{,}35\ t + 0{,}36\ T + 0{,}36\ U + 0{,}19\ t^2 - 5{,}9\ 10^{-6}\ t^3 + 7{,}30\ 10^{-8}\ t^4$	0,96
1 976	$X = -5{,}110 + 0{,}291\ T + 0{,}0109\ U + 19{,}518\ C - 4{,}232\ C^2 - 0{,}0121\ C^4$	0,88
	Si on inclut le temps :	
	$X = -22{,}566 + 0{,}356\ T + 0{,}825\ t + 0{,}00638\ U + 6{,}828\ C - 0{,}00686\ t^2 + 1{,}569\ 10^{-7}\ t^4 - 0{,}610\ C^2$	0,85

A. Modèles existants

L'étude des facteurs a montré que les pertes par volatilisation dépendaient de nombreux facteurs relatifs au sol, au lisier et au climat. Si l'on veut maîtriser les apports azotés, il faut disposer d'un modèle de volatilisation intégrant ces différents effets.

Il existe déjà différentes sortes de modèles :
- ils sont de trois types : empirique, mécaniste et semi-empirique ou semi-mécaniste;
- ils s'appliquent aux fertilisants industriels ou aux engrais organiques.

1. Modèles empiriques

Les modèles empiriques sont obtenus en mettant en relation différents facteurs avec les pertes mesurées au moyen de méthodes statistiques.

a. Après un apport de sels d'ammonium (Fenn & Kissel, 1973-1976)

Fenn & Kissel (1973, 1974), Fenn (1975) et Fenn & Kissel (1976) étudient la volatilisation d'ammoniac après fertilisation d'un sol calcaire avec des sels d'ammonium variés, au moyen d'une chambre ventilée de 2,3 dm^3, en laboratoire, sur une période de 100 heures. Ils font varier les conditions agro-pédo-climatiques et obtiennent un grand nombre de relations empiriques, présentées dans le tableau II.A.1. Ils incluent parfois la variable temps.

Le programme qu'ils utilisent pour l'analyse en régression linéaire multiple ne permet pas le forçage des courbes par zéro. En conséquence, ces équations ne prédisent bien la volatilisation d'ammoniac qu'à partir de 6 heures après l'apport. En fin d'expérimentation (90 à 100 h), la dérive des modèles est notable aussi (de l'ordre de 10%). Cependant, l'estimation de l'ammoniac volatilisé est bonne, voire très bonne, entre 10 h et 90 h après l'apport (figures II.A.1 et 2).

Cependant, ces relations ne restent valables que dans un champ relativement limité. En particulier, les équations qui n'incluent pas les paramètres descriptifs du sol ne s'appliquent qu'à des sols montmorillonitiques à forte teneur en $CaCO_3$. Elles concernent spécifiquement certains sels d'ammonium et sont inapplicables aux autres engrais industriels ou organiques. Enfin, ces résultats issus d'expérimentations en laboratoire ne sont pas représentatifs des flux en conditions naturelles.

b. Après un épandage de lisier bovin ou porcin sur sol nu (Sommer, 1991)

Sommer *et al.* (1991) et Sommer & Olesen (1991) étudient la volatilisation d'ammoniac après apport de lisier bovin ou porcin au champ, avec des tunnels de ventilation, sur les périodes 0-6h, 6h-12h, 12h-24h et 24h-6j après l'épandage.

Modèle "climatique"

Sommer *et al.* (1991) font une analyse statistique sur un ensemble de 42 traitements, où les vitesses du vent, les températures de l'air (T), les déficits de pression de vapeur et le pH initial du lisier (pH) varient. Ils expriment tout d'abord les pertes en ammoniac (L) pendant ces périodes en fonction de la teneur initiale en azote ammoniacal du lisier. Cette façon de pratiquer induit des erreurs pour les dernières périodes, du fait de l'évolution de l'azote ammoniacal du lisier. Ils calculent donc les pertes en azote en fonction de la teneur en azote ammoniacal résiduelle au début de la période.

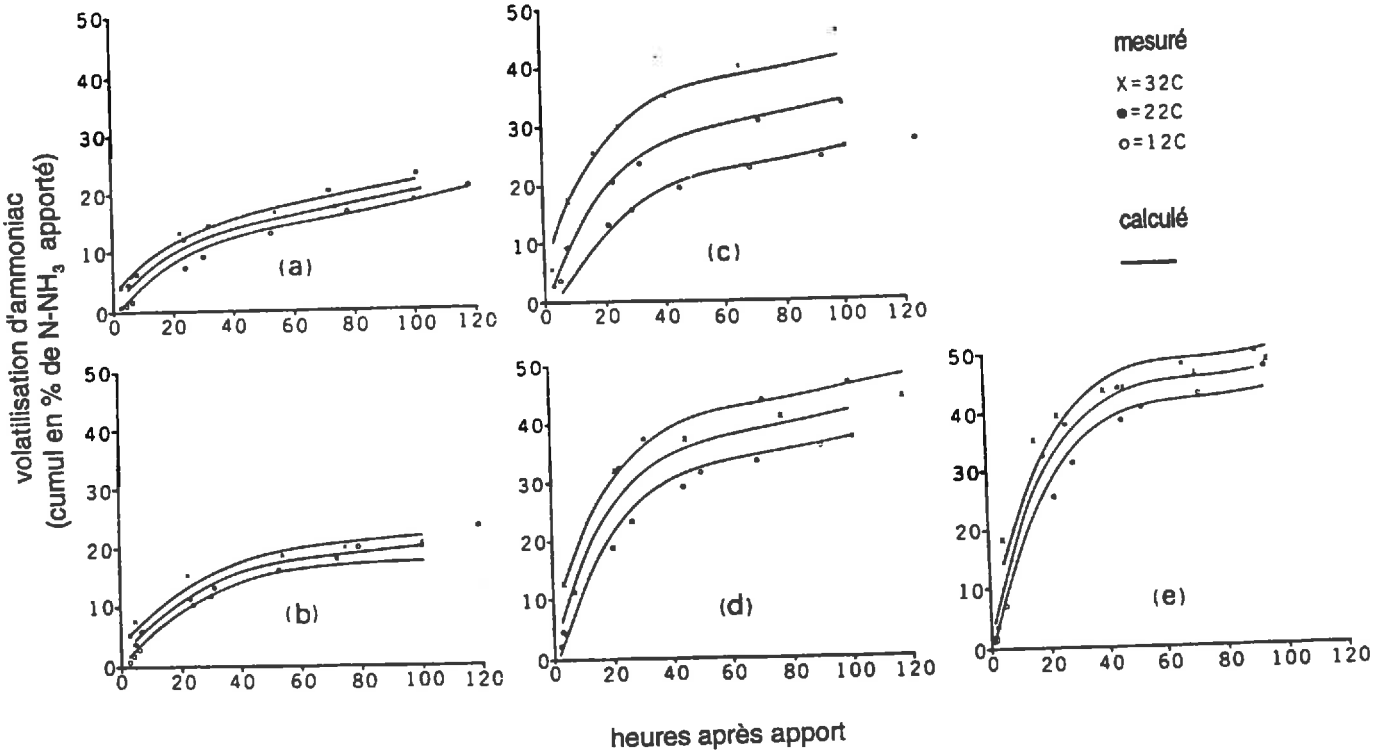


Figure II.A.1 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après apport de composés ammoniacaux ($(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)_2HPO_4$)) à différents taux d'application, en relation avec la température (Fenn & Kissel, 1974)

a) 33 kg de $N\text{-}NH_3$/ha b) 66 kg de $N\text{-}NH_3$/ha
c) 100 kg de $N\text{-}NH_3$/ha d) 275 kg de $N\text{-}NH_3$/ha
e) 550 kg de $N\text{-}NH_3$/ha

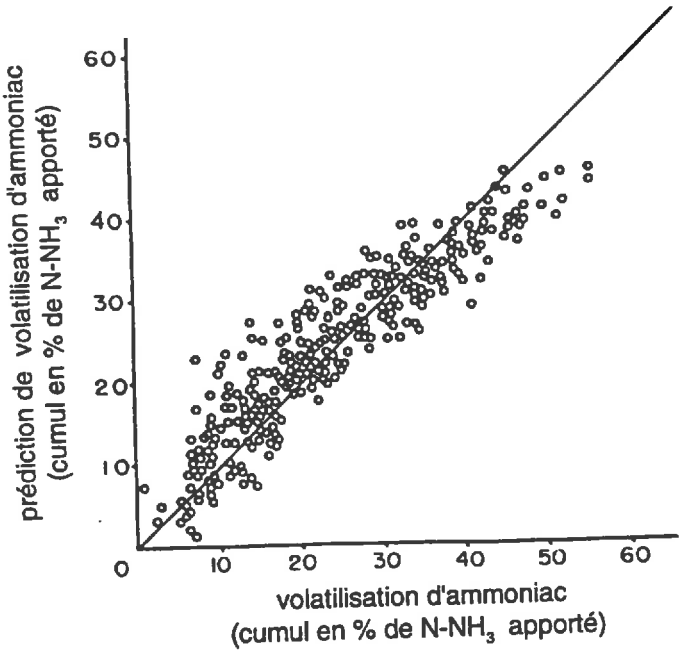


Figure II.A.2 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après un apport d'engrais minéraux avec un modèle empirique (Fenn & Kissel, 1976)

Tableau II.A.2 : équations décrivant la relation entre les pertes en ammoniac, la température de l'air et le pH initial du lisier (Sommer *et al.*, 1991)

Numéro	Equation estimée		R^2	moyenne des carrées des écarts
	0-6h			
1	$L_c^* = 13{,}0 + 0{,}031 \exp(0{,}375\ T)$	pour $T < 15°C$	0,841	3,98
2	$L_c^* = 0{,}5 + 1{,}68\ T$	pour $15°C < T < 25°C$	0,611	6,03
	6-12h			
3	$L_c^* = 5{,}2 + 0{,}712\ T$		0,524	2,33
	12-24h			
4	$L_c^* = 11{,}9 + 0{,}23\ T$		0,024	4,40
5	$L_c^* = 12{,}7 - 0{,}50\ T_o + 0{,}3\ T$		0,117	4,32
6	$L_c^* = -58{,}4 + 9{,}32\ pH - 0{,}28\ T_o + 0{,}60\ T$		0,391	3,72
	24h-6j			
7	$L_c^* = 23{,}6 + 1{,}19\ T$		0,391	7,93

Tableau II.A.3 : équations décrivant la relation entre les pertes en ammoniac cumulées (L_{MS}) et la teneur en matière sèche initiale du lisier (Sommer & Olesen, 1991)

Numéro		Equation estimée	R^2	moyenne des carrées des écarts
1'	0-6h	$L_{MS} = 1{,}0 + 1{,}85\ MS$	0,7	8
2'	6-12h	$L_{MS} = 3{,}0 + 2{,}80\ MS - 0{,}024\ MS^2$	0,75	8,7
3'	12-24h	$L_{MS} = 0{,}0 + 5{,}70\ MS - 0{,}127\ MS^2$	0,76	11
4'	24h-6j	$L_{MS} = 8{,}8 + 8{,}14\ MS - 0{,}203\ MS^2$	0,81	12

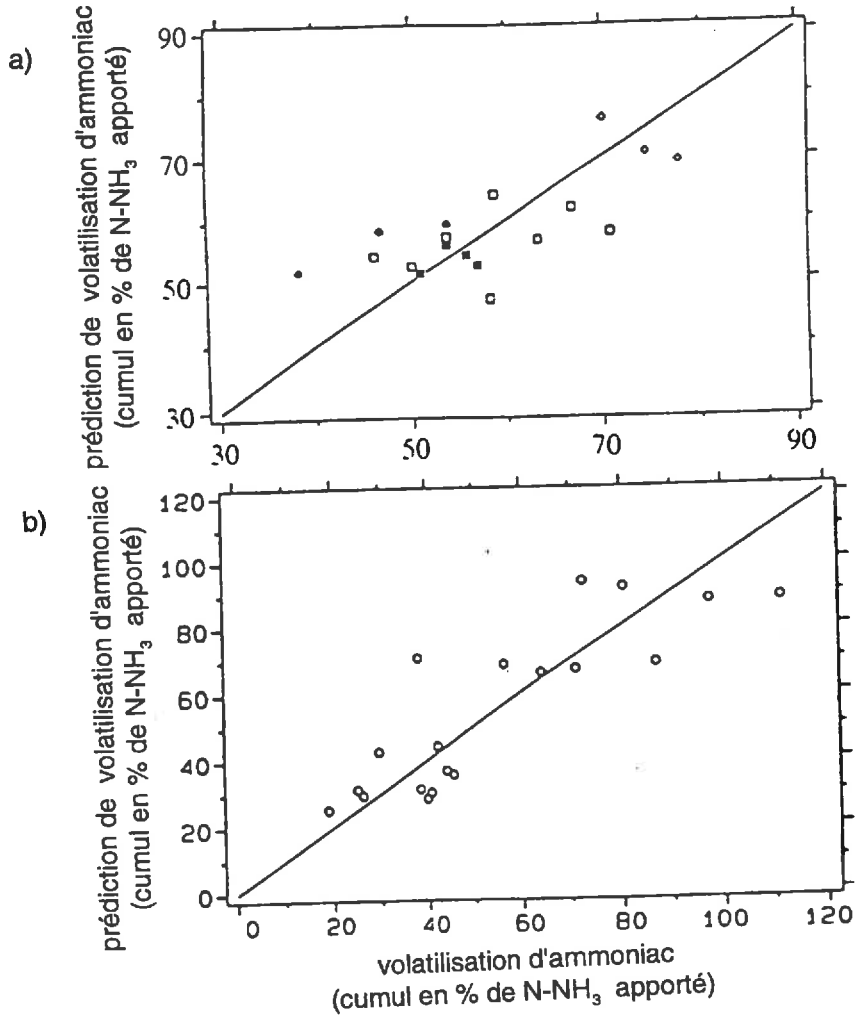


Figure II.A.3 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après un apport de lisier avec un modèle empirique
a) prenant en compte la température de l'air et le pH du lisier (Sommer *et al.*, 1991)
b) prenant en compte la matière sèche du lisier en plus (Sommer & Olesen, 1991)

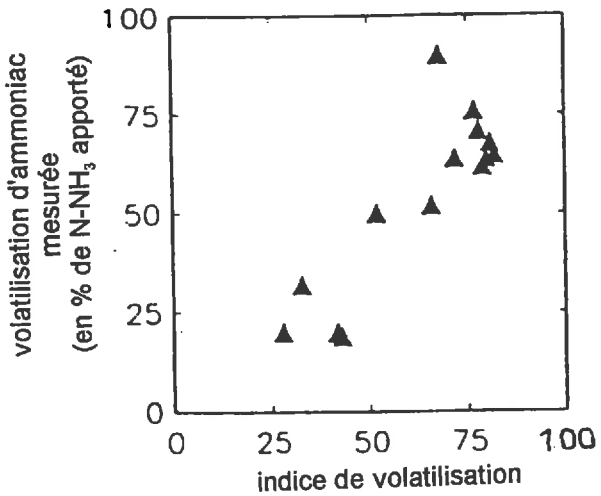


Figure II.A.4 : prédiction du potentiel de volatilisation d'ammoniac après un apport en surface de fumier de volaille, en utilisant un indice de volatilisation basé sur le pH du fumier et la teneur en azote ammoniacal (Schilke-Gartley & Sims, 1993)

Ils utilisent L^*, donné par : $L^* = 100\,L / (100 - L_o)$

où L_o est la perte pendant la période précédente, en pourcentage de la teneur initiale en azote ammoniacal total du lisier. Pour la première période, L et L^* sont identiques.

Ils n'arrivent pas à mettre en évidence une relation stable entre la volatilisation d'ammoniac et la vitesse du vent, et la relation avec le déficit de pression de vapeur est masquée par celle qui la lie à la température de l'air. Seules les relations entre la température et le pH, et le taux de volatilisation sont significatives, et constituent le modèle dit "climatique" (L_C^*). Ces relations, établies à partir de 18 observations sont présentées dans le tableau II.A.2. Ce modèle (équations 1, 3, 6 et 7 pour chaque intervalle) explique 49% des pertes mesurées sur 6 jours (figure II.A.3.a).

Modèle "matière sèche du lisier"

Sommer & Olesen (1991) étudient dans les mêmes conditions, sur 19 traitements, l'effet de la teneur en matière sèche (MS) du lisier sur la volatilisation. Ils obtiennent des équations, qui, sur 6 jours, expliquent 81% des variations observées d'un traitement à l'autre (tableau II.A.3).

Modèle combiné

Forts de ces deux types de résultats, ils font l'hypothèse que l'effet des facteurs de l'environnement et l'effet de la teneur en matière sèche du lisier sont multiplicatifs et que :

$$F_{MS} = L^* / L_C^*$$

où F_{MS} représente le facteur "matière sèche". Après avoir exclu l'effet de la température et du pH sur le taux de volatilisation grâce au modèle "climatique", ils trouvent effectivement une relation valable pour l'ensemble des 4 périodes 0-6h, 6h-12h, 12h-24h et 24h-6j, dont nous avions expliqué la signification dans le chapitre I.C.1 :

$$F_{MS} = 0{,}38 + 0{,}014 / [\, 0{,}0086 + 1{,}66 \exp(-0{,}654\, MS) \,]$$

Avec ces deux nouvelles équations, ils calculent les pertes cumulées sur 6 jours (figure II.A.3.b). Mais seulement 72% des pertes mesurées sont expliquées par le modèle, ce qui est inférieur aux 81% trouvés pour le modèle matière sèche, pourtant plus simple.

Conclusion

Chacun des deux modèles "climatique" et "matière sèche" ne prend en compte qu'un nombre très réduit de facteurs. Or l'hypothèse que l'interaction de deux facteurs est de type multiplicatif est trop simplificatrice. La participation de chacun des nombreux facteurs affectant la volatilisation d'ammoniac ne peut donc être considérée que simultanément, quel qu'en soit le biais.

c. Après un apport de fumier de volaille (Schilke-Gartley & Sims, 1993)

Après une étude en laboratoire sur 18 fumiers de volaille, Schilke-Gartley & Sims (1993) proposent un indice de prédiction du potentiel maximum de pertes que l'on devrait prendre en compte dans les conseils de fertilisation avec ces fumiers. Il ne s'exprime qu'en fonction de la teneur en azote du lisier et son pH, et prédit bien les pertes pour 14 de ces fumiers (figure II.A.4).

Indice de volatilisation = $- 237 + 37 \times (\text{pH}) - 5{,}1 \times (\text{azote total en \%})$; $R^2 = 0{,}77$

d. Après un apport de lisier bovin sur prairie
(Katz, Menzi, Fahrni, Neftel et Frick, 1994 et 1996)

Katz (1996) et Menzi *et al.* (1996) ont suivi les flux de volatilisation d'ammoniac après 16 épandages de lisiers bovins sur prairie, à l'aide de la méthode du bilan de masse ou avec des tunnels de ventilation (Frick & Katz, 1994). Les conditions d'épandage étudiées sont classiques, bien que variées. Le modèle empirique est construit à partir des pertes mesurées sur les 30 à 34 premières heures, qui, dans ces conditions expérimentales, ont représenté 90% des pertes totales. Une simple régression linéaire multiple est utilisée, avec une procédure d'inclusion pas à pas. Le modèle ne s'applique que pour des conditions reflétant les conditions expérimentales :

- un apport de lisier sur prairie avec une tonne;
- une teneur en azote ammoniacal total comprise entre 0,7 et 5 g de $N\text{-}NH_3$/kg de lisier;
- une température moyenne comprise entre 0 et 25°C;
- une humidité relative moyenne de l'air comprise entre 50 et 90%;
- absence de pluie.

Ce modèle exprime la volatilisation d'ammoniac comme une fonction du déficit de pression de vapeur de l'air, SD (en mbar), la teneur en azote ammoniacal total du lisier, TAN (en g/kg) et le taux d'application, AR (t/ha) :

$$\text{Emission (kg de N-NH}_3\text{/ha)} = (19{,}41 \times \text{TAN} + 1{,}10 \times \text{SD} - 9{,}51) \times (0{,}02\ \text{AR} + 0{,}36)$$

Il permet de prédire les pertes d'ammoniac avec une erreur de moins de 20% pour 14 des traitements, et une erreur de 30% pour les deux autres, qui sont des apports d'urine presque pure.

Il a été validé sur d'autres jeu de données pour des conditions moins classiques (figure II.A.5), sur le jeu de données de Sommer *et al.* (1991) et Sommer & Olesen (1991), et sur du fumier (Menzi *et al.*, 1996). Malgré sa simplicité, il s'avère donc relativement robuste.

Cependant, comme les autres modèles empiriques, il ne permet pas, en l'état actuel tout au moins, de prendre en compte l'effet d'autres facteurs, comme l'heure de l'apport dans la journée, le mode d'application, les précipitations et l'état hydrique du sol.

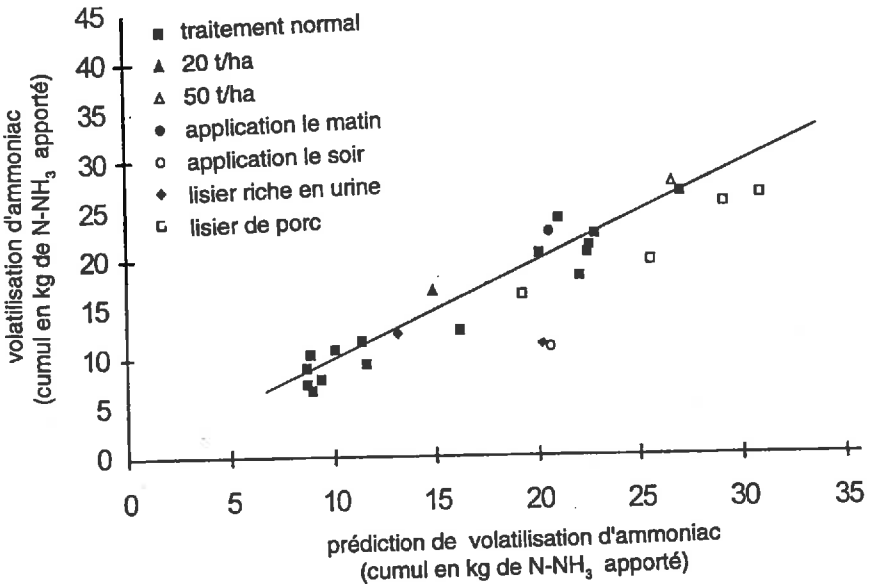


Figure II.A.5 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après des apports de lisiers avec un modèle empirique (Katz, 1996; Menzi *et al.*, 1996)

e. Intégration de ce type de modèles dans d'autres modèles
Module effluent pour CERES (Hoffman & Ritchie, 1993)

Hoffman & Ritchie (1993) ajoutent un module effluent aux modèles de croissance et de développement des cultures tels que CERES et SALUS. Ce module permet de décrire, à un pas de temps journalier, les processus suivants (figure II.A.6) :

- infiltration de l'azote ammoniacal et de l'azote organique de l'effluent dans le sol au moment de l'apport;
- pendant le temps qui sépare l'épandage de l'incorporation, volatilisation d'ammoniac, lessivage de l'azote ammoniacal et de l'azote organique dans les couches de surface du sol et minéralisation de l'azote organique à la surface du sol;
- incorporation qui est décrite comme une homogénéisation des paramètres physiques et chimiques du sol, notamment les teneurs en azote ammoniacal et en eau, et l'humidité à la capacité au champ, sur la couche de surface jusqu'à la profondeur d'incorporation;
- après l'incorporation, volatilisation d'ammoniac et translocation de l'azote organique immobilisé lors de la percolation de l'eau dans le sol, minéralisation de l'azote organique incorporé.

Ce module est donc bâti selon la même structure que les modèles CERES (Jones *et al.*, 1986) et SALUS, et à partir des mêmes hypothèses. Il admet les mêmes paramètres d'entrée que CERES et NISOL (Hoffman, 1988) :

- températures maximales et minimales journalières
- paramètres nécessaires à la simulation du bilan hydrique du sol (teneur en eau du sol, nombre de couches sur le profil racinaire...)

auxquels sont ajoutés les paramètres nécessaires à la description du devenir de l'azote organique et ammoniacal à la surface du sol et dans le sol après un apport de lisier ou de fumier (figure II.A.6) :

- masse totale d'azote de l'engrais organique appliqué (kg/ha) GNT
- fraction ammoniacale de cet azote GNH4
- numéros du jour de l'application et du jour de l'incorporation JGDAY et JEDAY
- profondeur d'incorporation (cm) KGULF
- code pour le type d'amendement organique (distinction entre les lisiers bovins, les lisiers porcins, les mélange de lisiers bovins et porcins, et les fumiers)

et éventuellement :

- masse de fluide de l'effluent (m^3/ha) GULVOL

La volatilisation avant et après incorporation (*VOL* en kg de N/j/ha) est supposée être une réaction d'un ordre légèrement supérieur à 1, qui dépend avant tout de la température et de la quantité d'azote ammoniacal disponible pour la volatilisation. La relation est déduite des travaux de Bless (1990) (figure II.A.7) et confirmée par ceux de Horlacher & Marschner (1990) :

$VOL = 0{,}00795 \times T^{1,2} \times (GNT \times GNH4)^{1,05}$ avant incorporation
$VOL = 0{,}00795 \times T^{1,2} \times [GV \times (GNT \times GNH4)]^{1,05}$ après incorporation

où *GV* est une fonction d'injection ou d'incorporation, sensée tenir compte du mode d'enfouissement ainsi que de la capacité d'échange cationique et du pH de la couche de surface. La réduction de la volatilisation n'est précisée que dans le cas d'une incorporation avec des disques (il est de 20%), mais à partir des données d'un seul auteur (Bless, 1990). L'utilisateur doit donc introduire lui-même un coefficient d'abattement des pertes lié à un enfouissement.

L'infiltration du lisier est une fonction empirique de la quantité d'azote ammoniacal et de la densité apparente du sol, établie par type de lisier. Elle est considérée comme nulle pour le fumier.

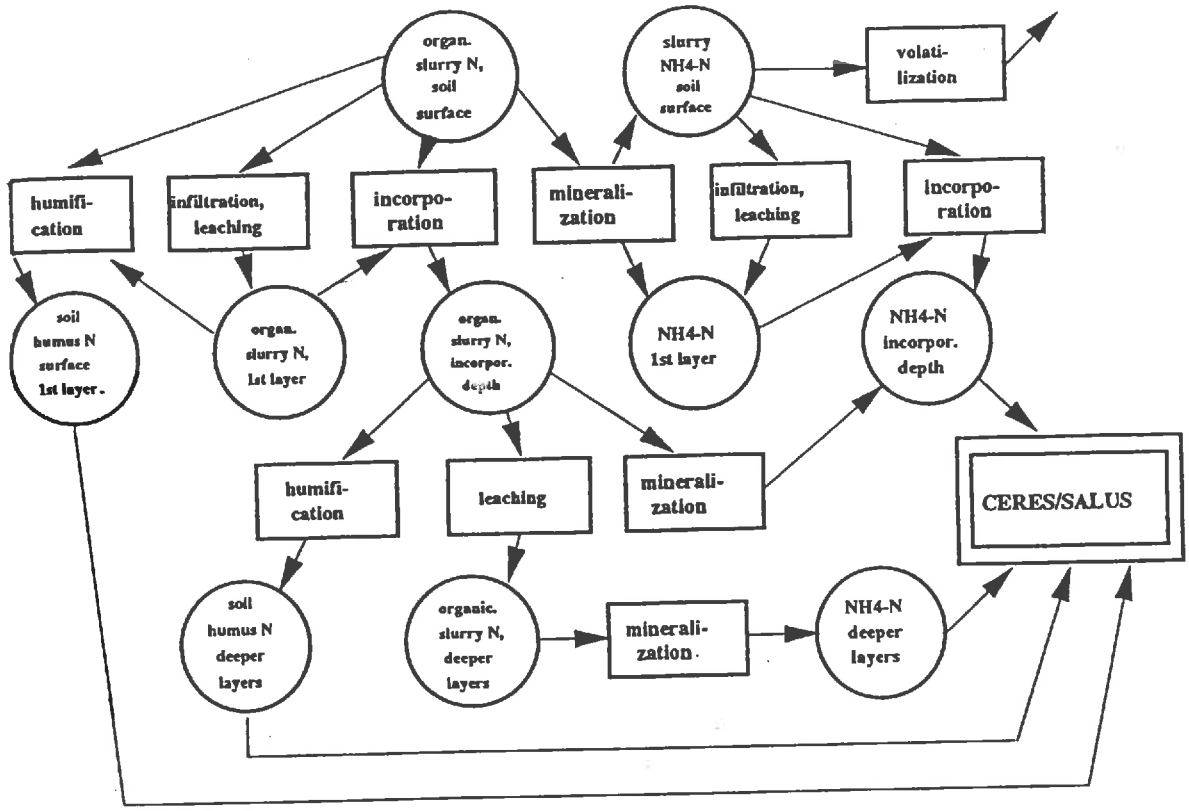


Figure II.A.6 : schéma général du modèle empirique de Hoffman & Ritchie (1993)

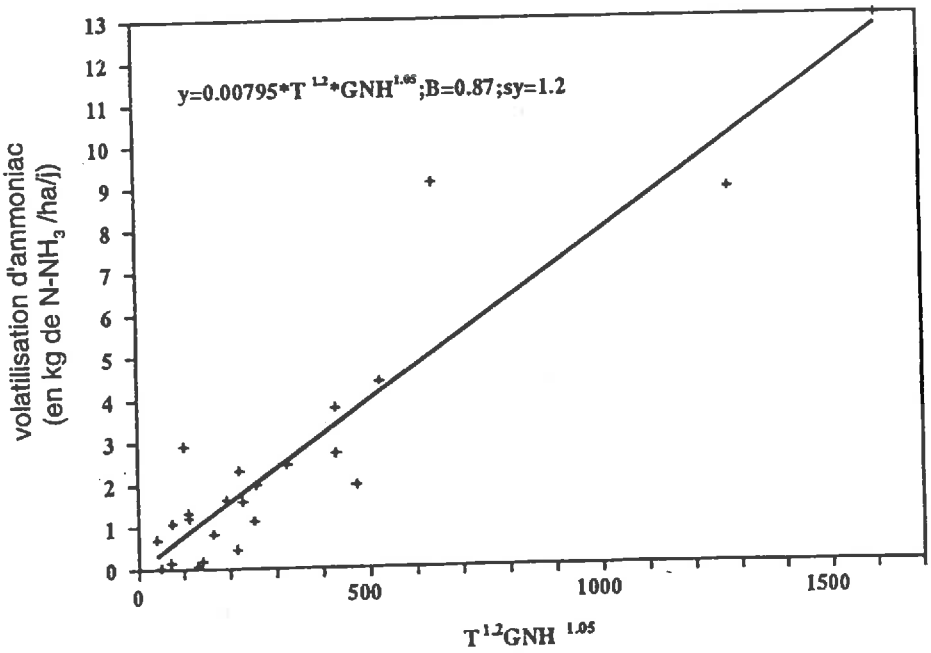


Figure II.A.7 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac avec un modèle empirique à partir de la température (T) et de la dose d'azote ammoniacal (GNH) (Hoffman & Ritchie, 1993)

La forte variabilité de composition entre deux lisiers de même nature n'est donc pas prise en compte, et la possibilité d'infiltration des jus de fumier est éludée.

La validation de ce modèle n'a été que très globale et a porté sur l'influence d'une fertilisation du maïs à long terme par du lisier (années 1910 à 1990). Une validation plus précise des sous-modules "infiltration" et "volatilisation" serait à envisager avant toute utilisation.

d. Conclusion sur les modèles empiriques disponibles

Les modèles empiriques élaborés jusqu'à présent n'intègrent que très partiellement les facteurs de variation du processus. Sur lisiers, ils ne sont paramétrés qu'en fonction de la température et de la concentration en azote ammoniacal en surface. Ils font éventuellement intervenir le pH initial du lisier. Compte tenu de la complexité de l'action des paramètres agro-pédo-climatiques sur la volatilisation d'ammoniac, ils ne nous semblent pas suffisants.

2. Modèles semi-empiriques ou semi-mécanistes

Les modèles mécanistes reposent sur la description des modalités d'action des paramètres agro-pédo-climatiques sur la volatilisation d'ammoniac. Dans ces modèles, deux compartiments ont été étudiés séparément : le compartiment sol et le compartiment atmosphérique. La modélisation de l'évolution de l'azote ammoniacal dans le compartiment sol permet de calculer la concentration en ammoniac gazeux à l'interface sol-atmosphère (NH_3g). Cette concentration étant connue, la modélisation dans le compartiment atmosphérique consiste à décrire et à calculer la diffusion de l'ammoniac gazeux dans ce compartiment.

L'équation de base dans ces modèles est donc la suivante :

$$\Phi_{NH_3} = \underset{\text{module atmosphère}}{h_v} \times \left(\underset{\text{module sol}}{NH_3g} - \underset{\text{donnée d'entrée}}{NH_3a} \right)$$

Les modèles semi-mécanistes font une bonne part à cette description mécaniste, mais une partie est encore laissée à l'approche empirique. Ces modèles sont présentés chronologiquement.

a. Après une fertilisation par des effluents de station d'épuration (English *et al.*, 1980)

Description des mécanismes dans le compartiment sol

La concentration en ammoniac gazeux à l'interface sol-atmosphère est calculée à partir des équilibres de solubilité de l'ammoniac en phase aqueuse décrits dans le chapitre I.B.1. Les constantes d'équilibre valables normalement uniquement pour l'eau pure sont appliquées à une solution beaucoup plus complexe d'effluents de station d'épuration.

La correction sur l'estimation des activités des espèces en solution consiste à tenir compte de la force ionique I de la solution. Elle est calculée à partir de la concentration en anions de l'effluent et de son pH. La participation des carbonates et bicarbonates à cette force ionique est majoritaire.

Description des mécanismes dans le compartiment atmosphérique

La concentration en ammoniac atmosphérique ambiante est considérée comme étant négligeable à côté de NH_3g. Les coefficients d'échange convectif utilisés sont ceux établis empiriquement par English (1979) pour des conditions "typiques" au champ. Ils sont exprimés en fonction de la température de l'air et de la vitesse du vent (tableau II.A.4).

Tableau II.A.4 : coefficients d'échange convectif h_v (en kg de $N/m^2/h/atm$) pour des conditions "typiques" au champ (English, 1979)

	Vitesse du vent (km / h)							
Température de l'air (°C)	2,5	5	7,5	10	15	20	25	35
0	8,3	17	25	33	50	66	83	120
5	8,1	16	24	32	48	64	81	110
10	7,9	16	24	32	48	63	79	110
15	7,7	15	23	31	46	62	77	110
20	7,5	15	23	30	45	60	75	100
25	7,3	15	22	29	44	59	73	100
30	7,2	14	22	29	43	57	72	100
35	7,0	14	21	28	42	56	70	98

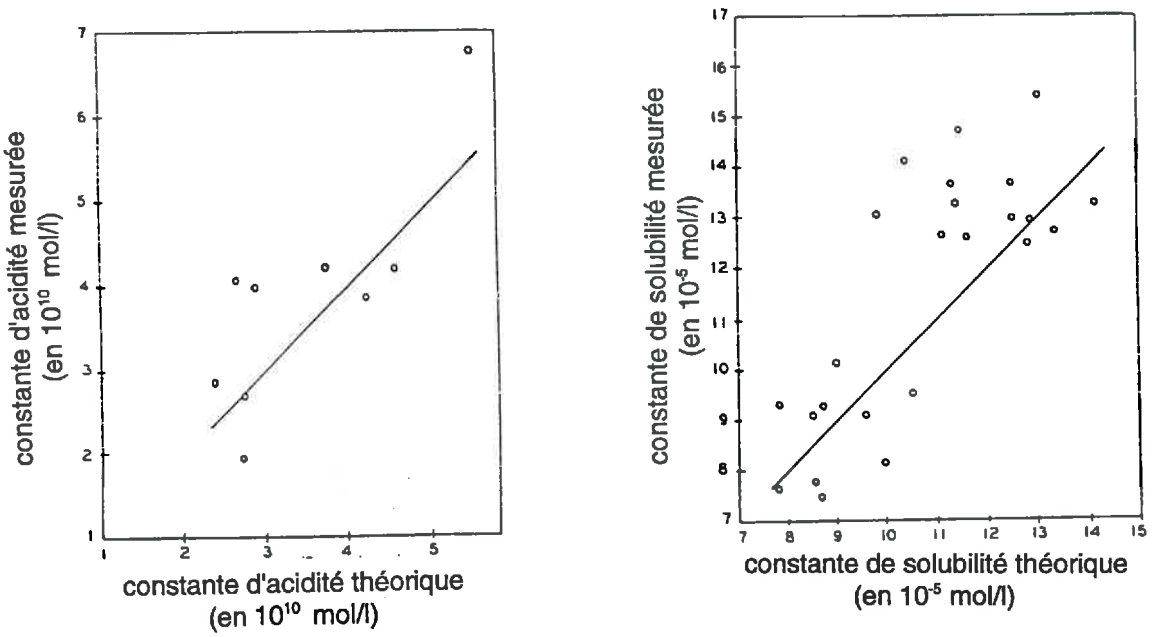


Figure II.A.8 : relation des constantes d'acidité et de solubilité mesurées en fonction des valeurs calculées avec des considérations de thermodynamique (English *et al.*, 1980)

Récapitulation des données d'entrée

4 paramètres descriptifs de l'effluent mesurés avant l'apport :
- teneur en azote ammoniacal total
- alcalinité totale
- pH
- température

2 variables mesurées à un pas de temps régulier :
- température de l'air
- vitesse du vent

Application au calcul des pertes d'ammoniac par volatilisation

English *et al.* (1980) suggèrent de considérer une première période pendant laquelle l'effluent n'est pas soumis à l'infiltration dans le sol, et pendant laquelle son pH évolue. Ce temps d'exposition est à déterminer empiriquement en fonction des caractéristiques du sol. Une valeur moyenne du pH sur cette période est prédite, à partir de courbes d'évolution du pH en fonction du temps obtenues lors d'expérimentations conduites en laboratoire.

Le flux de volatilisation est calculé sur des intervalles de temps plus ou moins courts, entre lesquels la concentration en azote ammoniacal de la surface du sol est recalculée. Cette approche incrémentielle permet d'intégrer les évolutions de la température de l'air et de la vitesse du vent, et de simuler l'évolution du pH d'une période à l'autre, en utilisant les courbes d'évolution du pH.

Validation

Il n'y a pas de validation du modèle complet.

En revanche, English *et al.* (1980) vérifient les hypothèses sur les équilibres de dissolution et de dissociation de l'ammoniac pour une boue d'épuration après digestion anaérobie. Les valeurs des constantes d'acidité et de dissociation sont calculées pour chaque événement de volatilisation et comparées aux constantes d'équilibre obtenues à partir de la température par des considérations de thermodynamique (English, 1979). Les points expérimentaux sont dispersés autour de la droite théorique (figure II.A.8), plus du fait des difficultés à maintenir un pH et une température déterminés pour chaque essai, que d'une mauvaise adéquation des valeur des constantes retenues. Ainsi, la seule prise en compte de l'activité permet de décrire assez précisément la dissolution et la dissociation de l'ammoniac dans un milieu complexe.

Conclusion

Cette modélisation est intéressante puisqu'elle décrit une partie des processus conduisant à la volatilisation d'ammoniac. Le nombre de données d'entrée reste relativement réduit grâce à l'utilisation de valeurs tabulées. Elle n'est cependant pas satisfaisante car elle n'intègre toujours pas assez de facteurs déterminants dans la volatilisation d'ammoniac. En particulier, les interactions entre le sol et l'effluent ne sont absolument pas prises en compte.

b. Après un apport d'urine au laboratoire (Parton *et al.*, 1981)

Description des mécanismes

Dans le compartiment sol, le transfert de l'azote ammoniacal dans le sol est calculé pour la phase aqueuse uniquement, d'après la loi de Fick selon un modèle discret.

Dans le compartiment atmosphérique, pour les conditions expérimentales retenues (enceintes et flux d'air constant), la résistance aérodynamique est constante et prise égale à 0,4 s/cm.

Récapitulation des données d'entrée du modèle

6 paramètres descriptifs du système et 3 paramètres propres à l'urée (*)

- teneur initiale en azote ammoniacal de la solution de sol de chaque couche
- teneur initiale en ions ammonium adsorbés pour chaque couche de sol
- teneur initiale en urée de chaque couche de sol (*)
- dose d'urée apportée
- teneur en eau initiale de chaque couche
- quantité d'eau apportée
- coefficients pour l'équation de l'hydrolyse de l'urée (*)
- relation entre le potentiel matriciel et l'humidité volumique pour chaque couche de sol
- courbe d'évolution du pH du sol en fonction de l'avancement de l'hydrolyse de l'urée (*)

3 variables mesurées régulièrement :

- température de l'air
- température du sol
- taux d'évaporation maximum

Analyse de sensibilité

Une amorce d'analyse de sensibilité montre le rôle joué par la température et l'évapotranspiration sur la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urée; cette température semble en fait plus jouer sur l'hydrolyse de l'urée que sur la volatilisation directement.

Validation du modèle

A notre connaissance la validation du modèle n'est que partielle, et ne concerne que les transferts d'eau dans le sol (Parton *et al.*, 1981).

Conclusion

Ce modèle ne décrit d'une manière réellement mécaniste que les transferts d'eau dans le sol et les équilibres physico-chimiques dans la couche de surface. Le rôle des conditions de vent n'est pas pris en compte : ce modèle n'est pas applicable au champ. Il ne peut être utilisé que pour des expérimentations en enceinte, pour lesquelles le taux de renouvellement de l'air est contrôlé.

c. Après un apport d'urée liquide ou d'urine au pâturage (Sherlock & Goh, 1984-1985)

Sherlock & Goh (1985 a) développent une équation générale décrivant les processus conduisant à la volatilisation d'ammoniac sur un sol nu. Une approche semi-empirique est ensuite utilisée : les limites typiques des paramètres apparaissant dans l'équation de volatilisation sont définies à partir de données expérimentales. L'équation générale est ainsi simplifiée, ce qui facilite la validation et l'utilisation du modèle pour la prédiction.

Description des mécanismes dans le compartiment sol

La couche de surface contenant l'urée et l'azote ammoniacal est supposée isolée du reste du sol; son épaisseur de 2,5 cm est censée représenter la profondeur jusqu'à laquelle les engrais azotés se propagent et jusqu'à laquelle les mouvements diffusifs des solutés en solution aqueuse non saturée ont effectivement lieu. La concentration en azote ammoniacal est uniformément distribuée.

L'hydrolyse de l'urée est une réaction de cinétique d'ordre 1, à laquelle s'ajoute l'effet de la température.

La description des équilibres en solution aqueuse et avec la phase gazeuse dans cette couche de sol est la même que celle qui a été présentée dans le chapitre I.B.1, les expressions de K_{A_N} et de K_{H_N} en fonction de la température étant celles de Hales & Drewes (1979).

Les équilibres avec la phase solide sont abordés de manière empirique : l'équilibre entre les ions ammonium en phase aqueuse et les ions ammonium échangeables induit une diminution de la teneur en azote ammoniacal d'un facteur ($D_1 + 1$), D_1 dépendant de la concentration en azote ammoniacal total, de la CEC, du degré de saturation des sites d'échange par les bases, et de la nature de ces bases. La fixation définitives des ions ammonium par les minéraux et la fixation d'ammoniac par la matière organique sont considérées négligeables pour une prairie pâturée.

Une simplification consiste à considérer que la teneur en eau du sol et le taux de fixation des ions ammonium sont constants pour un même événement de volatilisation.

Description des mécanismes dans le compartiment atmosphérique

La concentration atmosphérique ambiante en ammoniac est considérée comme étant négligeable devant NH_3g. Le coefficient d'échange h_v est une fonction de la rugosité de la parcelle et de la vitesse du vent.

L'approche empirique consiste à éliminer la contribution du vent dans ce coefficient, à partir de l'analyse des résultats de Denmead *et al.* (1974) et de Beauchamp *et al.* (1978 et 1982), et à considérer h_v comme une constante.

Simplification du modèle

Le flux est exprimé de la manière suivante :

$$F_{NH_3} = -k_3 \times [N-NH_3]_{total}/(1+10^{+pK_{A_N}(T)-pH})$$

où k_3 est calculé à partir de données expérimentales (Caran *et al.*, 1982; Vallis *et al.*, 1982; Sherlock & Goh, 1984). Ce coefficient ne tient compte que de la température moyenne (T_m) sur tout l'événement : il est donc constant. Il est cependant possible de décomposer l'effet de la température (T) pour chaque période de volatilisation, en pondérant k_3 par $K_{H_N}(T_m)/K_{H_N}(T)$.

Récapitulation des données d'entrée du modèle

un paramètre descriptif du système et un paramètre propre à l'urée (*) :

- disposition initiale de l'azote dans le profil de sol (proportion de l'azote dans chacune des couches : litière, 0 - 2,5 cm et > 2,5 cm)
- taux d'hydrolyse de l'urée dans la couche de surface du sol (0 - 2,5 cm) (*)

une variable mesurée régulièrement et une variable propre à l'urée (*) :

- température à l'interface entre le sol et l'atmosphère (toutes les heures)
- pH de la surface du sol (0 - 0,5 cm) pour reconstituer l'évolution du pH en fonction de l'hydrolyse de l'urée (4 mesures : 1h, 5h, 25h et 96h après l'apport) (*)

Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité de ce modèle fait ressortir le pH de la surface du sol et la température comme étant les facteurs dominants dans la détermination du taux de volatilisation.

Validation

Il n'y a pas eu de réelle validation du modèle. Sherlock & Goh (1985 b) ne l'ont fait tourner que sur les données expérimentales qui avaient servi à calculer le coefficient k_3 (Vallis *et al.*, 1982; Sherlock & Goh, 1984). Les résultats de la modélisation et des mesures de flux concordent très bien et la partie non expliquée par le modèle peut être attribuée à la présence de plantes dans la prairie, qui n'avaient pas été prises en compte d'entrée de jeu.

Conclusion

Ce modèle n'est pas satisfaisant.

D'une part, l'équation générale théorique ne prend en compte que partiellement les facteurs de la volatilisation; notamment le volume de la solution et la quantité d'azote ammoniacal apportés ne sont pas des données d'entrée du modèle; les échanges par transferts convectifs et diffusifs dans le sol ne sont absolument pas abordés. Aucun paramètre spécifique au sol n'est pris en compte. L'évolution du pH n'est pas modélisée; au contraire, le pH est une donnée d'entrée utilisée pour mieux prédire la volatilisation. Sherlock & Goh (1985 a) estiment que ces limitations apparentes du modèle le rendent applicable à une large gamme de conditions climatiques et de types de sols.

D'autre part, la simplification de l'équation théorique repose sur les résultats d'un nombre restreint de travaux expérimentaux pour chaque facteur. Or on a montré précédemment que chaque expérimentation pouvait mettre l'accent sur un ou plusieurs facteur(s) et ainsi masquer l'effet des autres facteurs. En particulier, l'analyse d'autres résultats expérimentaux aurait montré qu'il est impossible, au moins dans certains cas, de négliger l'influence de la vitesse du vent dans la description des échanges par convection dans l'atmosphère.

d. Conclusion sur les modèles dits semi-mécanistes

La description du compartiment sol des modèles semi-mécanistes présentés est souvent bien développée. Cependant, le compartiment atmosphérique est abordé de manière très superficielle, et l'influence des facteurs climatiques sur la répartition et les transferts des espèces chimiques dans le sol est prise en compte de manière incomplète.

3. Modèles mécanistes

a. Après un apport d'urée en laboratoire (Rachhpal-Singh & Nye, 1984 à 1988)

Le modèle mécaniste présenté par Rachhpal-Singh & Nye (1986 a) concernant les apports d'urée est plus élaboré que le précédent pour ce qui est de la partie sol. Il ne contient pas de supposition arbitraire. Il permet de prédire la volatilisation d'ammoniac, les profils de concentration en urée et en azote ammoniacal, et du pH du sol, dans le cas où il n'y a pas de transports convectifs par l'eau et pas de nitrification. Sa validation est donc aisée au laboratoire.

Description des mécanismes dans le compartiment sol

Rachhpal-Singh & Nye (1986 a) partent du constat que l'entretien de la volatilisation passe par la diffusion de l'azote ammoniacal de la solution de sol et des phases gazeuses vers la surface, et par la diffusion des acides du sol vers la profondeur et des bases vers la surface. La modélisation consiste donc à écrire puis à résoudre numériquement les équations de continuité pour l'urée, l'azote ammoniacal, et le pH, dans la couche du sol influencée par l'apport. Les propriétés de cette couche de sol sont supposées homogènes sur toute la profondeur. Les équations de continuité sont des équations différentielles qui expriment l'évolution dans le temps des concentrations en urée, en azote ammoniacal et en protons. Elles expriment la conservation de la matière, la diffusion dans la solution du sol et en phase gazeuse, et le transfert gazeux à partir de la surface pour l'ammoniac.

Pour l'urée, les équation de conservation reviennent à décrire l'hydrolyse de l'urée.

Pour l'azote ammoniacal, la source est l'hydrolyse de l'urée, les puits sont les pertes par volatilisation et la rétention par les argiles du sol; les équilibres de dilution de l'ammoniac sont détaillés dans le chapitre I.B.1.; l'adsorption est décrite par un isotherme de Freundlich.

Les équations de conservation pour le pH résultent de la production et de la consommation du proton [H_3O^+aq] par les réactions des équilibres acido-basiques (NH_4^+ aq $\overleftarrow{\rightarrow}$ NH_3 aq ; HCO_3^- aq $\overleftarrow{\rightarrow}$ CO_3^{2-} aq $\overleftarrow{\rightarrow}$ CO_2 dissous), de la fixation et/ou de la désorption de ce cation H_3O^+aq par les argiles. Elles prennent donc en compte le pouvoir tampon du sol, les concentrations des formes dérivées du CO_2 dissous qui sont issues de l'hydrolyse de l'urée et de l'activité des micro-organismes. La concentration dépend aussi de la pression partielle atmosphérique en CO_2. Une simplification consiste à supposer que l'hydrolyse de l'urée est suffisamment rapide pour être totale dès le début; l'activité biologique du sol peut aussi être considérée comme constante.

Les équations de conservation, de diffusion et de transfert gazeux sont écrites pour les activités des espèces chimiques en solution. Les coefficients d'activité sont calculés à partir de la concentration et de facteurs électrostatiques et géométriques des espèces chimiques, et de la force ionique, pour laquelle la contribution des carbonates et bicarbonates est prépondérante.

La résolution numérique des 3 équations de continuité se fait simultanément, pour les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes :

- la distribution initiale de l'azote ammoniacal et des bases correspond à leur concentration initiale, homogène; celle de l'urée en surface est obtenue par un calcul simple;
- à la surface, il n'y a pas de transfert d'urée; le flux d'azote ammoniacal est égal au flux de volatilisation d'ammoniac ($h_v \times NH_3g$) alors que le flux de bases qu'il représente pour le sol est aussi égal, mais opposé en signe; la concentration en CO_2 à la surface du sol est celle de l'air (≈ 350 ppmv);
- à la limite basse de la couche de sol concernée par l'apport, les échanges avec la couche immédiatement inférieure sont nuls.

Compartiment atmosphérique

Cette partie n'est pas développée dans ce modèle. On sait seulement que Rachhpal-Singh & Nye choisissent de prendre une concentration ambiante nulle (1986 a) et que la volatilisation est déterminée pour un coefficient d'échange convectif caractéristique des conditions expérimentales mises en oeuvre dans ce cas particulier (1986 b) (incubations).

Récapitulation des données d'entrée

10 paramètres descriptifs du compartiment sol mesurés avant l'apport :

- dose d'apport (mol de N/dm^2)
- pH initial du sol
- pouvoir tampon du sol (mol de bases / kg de sol / unité de pH)
- coefficients des isothermes d'adsorption par les argiles du sol
- humidité volumique du sol
- teneur volumique d'air dans le sol
- rayon des agrégats du sol
- facteur d'impédance de diffusion des solutions dans le sol (≈ coefficient de diffusion)
- facteur d'impédance de diffusion des solutions dans les agrégats du sol
- facteur d'impédance de diffusion des gaz dans le sol

2 paramètres descriptifs du compartiment atmosphérique :

- pression partielle ambiante en CO_2
- coefficient d'échange déterminé empiriquement

Les méthodes d'estimation des paramètres sont décrites par Rachhpal-Singh & Nye, 1984b, 1986b.

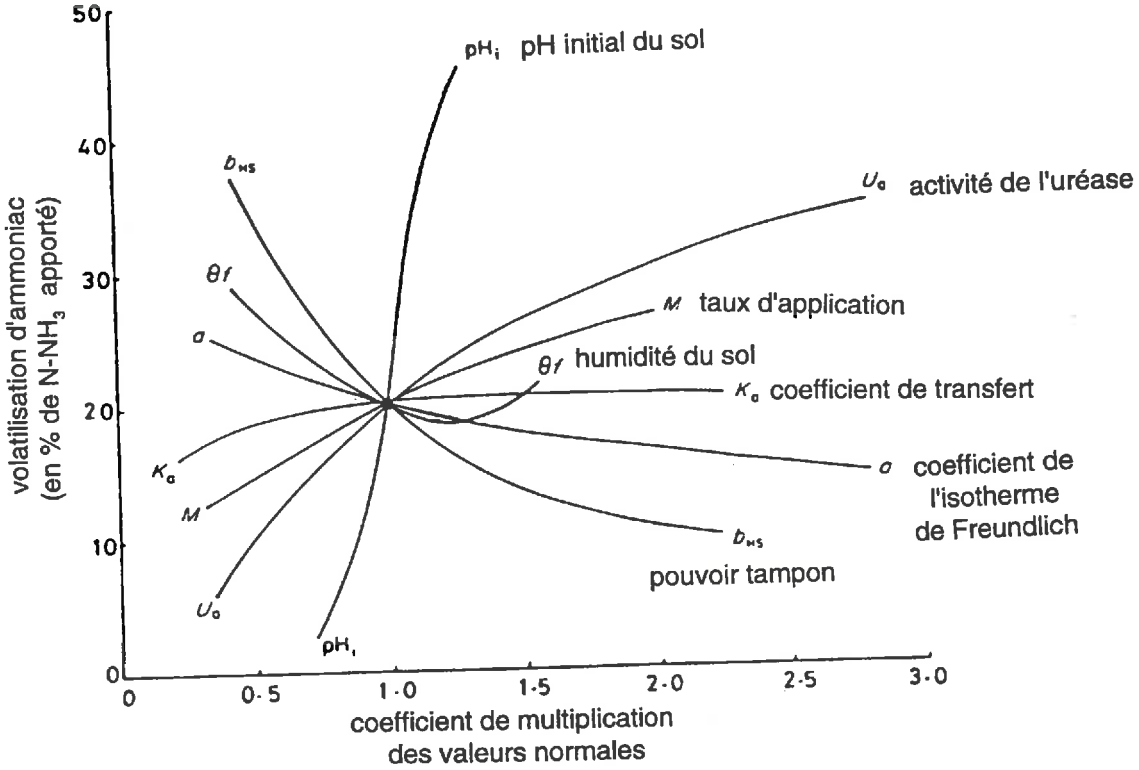


Figure II.A.9 : analyse de sensibilité du modèle mécaniste de volatilisation d'ammoniac après apport d'urée (Rachhpal-Singh & Nye, 1986 c)

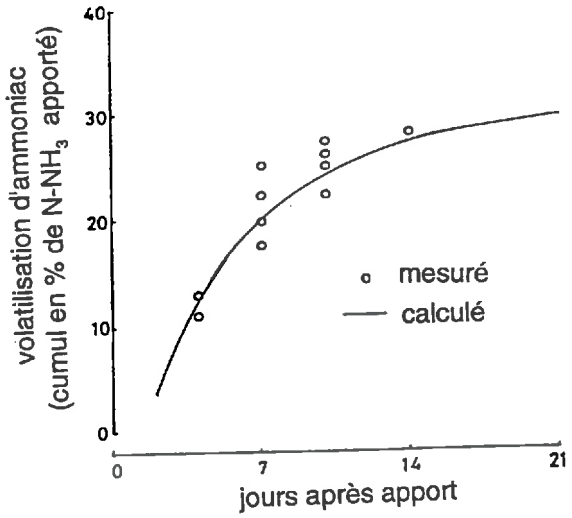


Figure II.A.10 : comparaison des mesures et des estimations de volatilisation d'ammoniac après des apports d'urée (210 kg de N-NH_3/ha) avec un modèle mécaniste (Rachhpal-Singh & Nye, 1986 b)

Analyse de sensibilité

Les résultats de l'analyse de sensibilité sont résumés sur la figure II.A.9 (Rachhpal-Singh & Nye, 1986c) et font ressortir l'effet du pH du sol sur la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urée. Rachhpal-Singh & Nye (1986 b) estiment que la prise en compte de l'évolution du pH de manière exhaustive est indispensable à une bonne prédiction des pertes en ammoniac par volatilisation, dans le cas d'un apport d'urée. Toute simplification serait à l'origine d'erreurs.

Validation

La validation expérimentale a été réalisée sur des colonnes de sol, pour un coefficient d'échange stable et contrôlé. La prédiction des profils de concentration en azote ammoniacal et en pH est très bonne, ainsi que celle de la volatilisation, dans une moindre mesure (figure II.A.10).

Conclusion

La description des équilibres acido-basiques en phase aqueuse et entre phase aqueuse et phase gazeuse et la diffusion des espèces chimiques en phase aqueuse dans le sol est complète. Pour des apports de composés ammoniacaux, cette approche pourrait probablement être simplifiée.

Les ions carbonates et bicarbonates produits par l'hydrolyse de l'urée jouent un rôle très important dans ce modèle. Il est étonnant que la volatilisation du CO_2 n'ait pas été intégrée plus explicitement avec une équation de transfert en phase gazeuse semblable à celle de l'ammoniac. En tout état de cause, le compartiment atmosphérique n'est décrit que pour des expérimentations en laboratoire. Le compartiment sol ne fait intervenir ni les transferts convectifs dus aux mouvements d'eau dans le sol, ni la température, qui, d'après Kirk & Nye (1991 b) n'aurait que très peu d'effet sur les équilibres de solubilité de l'ammoniac et du dioxyde de carbone, et sur la diffusion en phases aqueuse et gazeuse. Pour ces raisons, ce modèle n'est pas applicable tel quel au champ.

b. Après un apport d'urée au champ (Kirk & Nye, 1991)

Forts de ces constats, Kirk & Nye ajoutent au module sol les transports de solutés par les flux d'eau dans le sol, associés aux phénomènes de drainage et d'évaporation (état stationnaire) (Kirk & Nye, 1991 a) et de l'évaporation en cas de sécheresse et hautes températures (état transitoire) (Kirk & Nye, 1991 b). Le premier cas correspond à des conditions de drainage et d'évaporation modérées, pour lesquelles la teneur en eau du sol et les flux d'eau sont homogènes sur l'ensemble de la couche influencée par l'apport d'urée. Tout en sachant que la surface du sol sèche un peu plus, ils considèrent que le profil d'humidité du sol est suffisamment homogène dans la plupart des conditions d'évaporation. Le second cas, en revanche, décrit la séparation nette de zones de sol humide et sec, observé pour des conditions d'évaporation intense. Les changements abrupts de concentration en solutés compliquent en effet la résolution numérique des équations de transfert.

La prise en compte des simples phénomènes de drainage et d'évaporation consiste à introduire dans les équations de continuité une dérivée en fonction de la profondeur du produit de la concentration de l'espèce considérée par le flux d'eau volumique.

Pour intégrer l'état transitoire, les équations de continuité et les conditions initiales et les conditions aux limites ne sont pas modifiées. Seuls l'humidité et le volume de la porosité du sol occupée par l'air, les coefficients de diffusion de solutions et de gaz dans le sol, et le flux d'eau dépendent à la fois de la profondeur et du temps.

Récapitulation des données d'entrée complémentaires

3 paramètres descriptifs du compartiment sol mesurés avant l'apport (au total 13 paramètres)

- conductivité hydraulique à saturation (dm/s)
- potentiel matriciel d'entrée d'air (dm)
- humidité volumique à saturation du sol (dm^3/dm^3)

2 variables mesurées à un pas de temps régulier (mais qui restent des constantes dans le cas d'études au laboratoire, ce qui est le cadre de la mise au point de ce modèle)

- humidité relative de l'air (%)
- température du sol (K)

Conclusion

Malgré ces améliorations, la description du compartiment atmosphérique reste très incomplète, et la prise en compte des conditions climatiques n'est que très partielle. Il n'y a en outre pas eu de validation au champ. Kirk & Nye (1991 a) n'envisagent pourtant pas de développer plus avant la partie atmosphérique, car Rachhpal-Singh & Nye (1986c) ont montré, dans leur analyse de sensibilité théorique, que le coefficient de transfert influait très peu sur la volatilisation sur 7 jours.

c. Après un épandage de lisier (van der Molen *et al.*, 1989)

Van der Molen *et al.* (1989) sont les premiers à avoir mis au point un modèle de transfert complet pour décrire les mécanismes dans le compartiment atmosphérique. Dans un premier temps, ils se sont contentés de compléter le compartiment atmosphérique du modèle de Sherlock & Goh (1985 a) en introduisant les résistances à la volatilisation de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère, et d'adapter le compartiment sol à un apport de lisier (pas d'hydrolyse de l'urée, 2 couches de sol).

La simulation après un épandage de 31 m^3/ha de lisier montre que le modèle prédit bien la cinétique de la volatilisation d'ammoniac, ainsi que le cumul des pertes (48 kg de N/ha/j prédits contre 51 kg de N/ha mesurés). Cette validation en conditions réelles permet d'affiner la validation du modèle de Sherlock & Goh (1985a) en prenant mieux en compte l'effet du vent. C'est aussi une première validation du compartiment atmosphérique du modèle de van der Molen *et al.* (1990 b).

b. Après un épandage de lisier (van der Molen *et al.*, 1990 b)

Leur modèle permet de prédire la volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier bovin avec ou sans enfouissement sur une parcelle agricole de taille réduite (quelques dizaines de m).

Description des mécanismes dans le compartiment sol

Le modèle divise la couche de sol influencée par l'apport de lisier en deux couches. La couche de surface d'épaisseur constante contient l'azote ammoniacal soumis à la volatilisation. La deuxième agit comme un réservoir d'azote ammoniacal : sa limite inférieure évolue dans le temps. Dans chaque couche, la distribution et l'évolution de la concentration en azote ammoniacal avec la profondeur sont uniformes. L'hydrolyse de l'urée est achevée lors de l'épandage, et les flux convectifs et diffusifs sont des expressions directes du temps.

Le flux d'azote ammoniacal dû au transport diffusif en phases aqueuse et gazeuse dépend des différences de concentration de cet azote entre les deux couches, pour chaque phase.

Le flux d'eau est estimé par la différence entre l'évaporation et les précipitations. Il sert, avec la concentration en azote ammoniacal en phase aqueuse, à calculer le flux d'azote par transfert convectif. Combiné à l'humidité volumique du sol, il permet de calculer le taux d'avancement du front de l'azote ammoniacal (limite inférieure de la deuxième couche). Ce taux d'avancement intègre un facteur de retardement dû à la rétention par le complexe argilo-humique.

Le flux de volatilisation constitue un puits en azote ammoniacal pour la couche supérieure. Le taux des pertes en azote ammoniacal dues à l'activité biologique est le même pour les 2 couches.

Les équilibres entre les formes d'azote ammoniacal sont ceux décrits dans les parties I.B.1 et I.B.2. Les expressions des constantes retenues sont celles de Hales and Drewes (1979). La rétention par le complexe argilo-humique est décrite par un isotherme dont la forme n'est pas précisée.

Description des mécanismes dans le compartiment atmosphérique

La description de la fonction de transfert (h_v) est la plus détaillée des modèles existants.

Pour le calcul de r_a, van der Molen *et al.* (1990 b) estiment qu'il n'y a pas altération des caractéristiques aérodynamiques de la surface du sol par l'apport du lisier, et que les profils de vitesse du vent sont inchangés par rapport aux conditions amont. Ils estiment que les conditions de neutralité sont remplies, la forme du profil de vitesses du vent est logarithmique. Les modifications de r_a en fonction de x sont considérées comme négligeables. Ils prennent sa valeur à la limite aval du champ ($x = L_X$). La description de la résistance aérodynamique nécessite donc la prise en compte de la taille de la parcelle L_X, de la longueur de rugosité z_o et de la vitesse de frottement u*.

Van der Molen *et al.* (1990 b) font l'hypothèse que l'ammoniac se comporte comme tout autre scalaire près de la surface du sol. Comme le rapport entre la longueur de rugosité du vent et la longueur de rugosité de la concentration est prise égale à 10, ils trouvent que $r_b = 5{,}8 / u^*(t)$.

Ils déduisent r_s de K_{H_N} et de l'expression du taux de diffusion sur la demi-profondeur de la couche concernée par la volatilisation d'ammoniac. Ils introduisent un facteur de tortuosité dans l'expression des diffusivités en phase gazeuse et aqueuse; ce facteur est décrit par le modèle de Millington-Quirk (Jury *et al.*, 1983) et dépend de l'humidité volumique, du volume de pores occupé par les gaz et la géométrie du sol; les diffusivités sont des fonctions empiriques de la température du sol établies par Yuan-Hui & Gregory (1974).

Récapitulation des données d'entrée

8 paramètres descriptifs du système mesurés avant l'apport :
- concentration ambiante en ammoniac atmosphérique
- longueur du champ dans la direction des vents dominants (fetch = L_X)
- quantité d'azote ammoniacal apportée
- profondeur d'apport de l'azote ammoniacal (notamment s'il y a une incorporation)
- densité et porosité de la couche de sol concernée par la volatilisation
- granulométrie (pour le calcul des coefficients de diffusion dans le sol)

ou déduits d'expérimentations annexes :
- profondeur de sol concernée par la volatilisation (obtenue par calibration du modèle)
- type de l'isotherme d'adsorption des ions ammonium et constantes correspondantes
- longueur de rugosité z_o

7 variables mesurées à un pas de temps journalier :
- température de la couche de sol concernée par la volatilisation
- pH du sol
- pertes nettes d'azote ammoniacal du sol résultant des processus biologiques
- humidité volumique du sol
- précipitations
- taux d'évaporation
- vitesse de frottement du vent u* obtenue à partir d'un profil des vitesses du vent

Les 2 dernières variables font en fait appel à la connaissance d'autres variables et paramètres de description du système (température de l'air, déficit de pression de vapeur, vitesse du vent...).

Validation

La validation de ce modèle a été faite après un apport de lisier sur une parcelle de 21,25 m de long (van der Molen *et al.*, 1990 a), ce qui ne reproduit donc pas les conditions de la pratiques agricole. Les résultats de cette validation n'ont pas encore été publiés.

Conclusion

La description du compartiment sol est relativement simple, bien que les variables d'entrée soient assez nombreuses. Celle du compartiment atmosphérique est plus élaborée que pour les autres modèles. Elle inclut une bonne partie des facteurs climatiques influençant la volatilisation, mais les variables d'entrée ne sont pas toujours faciles à mesurer. L'enfouissement est traité comme un apport sur une profondeur initiale plus grande qu'un apport en surface, et résulte uniquement en une diminution de concentration en azote ammoniacal en surface, proportionnelle à la profondeur d'enfouissement : ceci ne correspond pas à la réalité de toutes les techniques d'enfouissement.

4. Conclusions

Il nous a paru important de détailler ces modèles, avant de présenter celui que nous avons élaboré, pour insister une nouvelle fois sur la complexité des mécanismes mis en jeu. Nous avons souligné la difficulté d'intégrer l'ensemble des actions et interactions des caractéristiques du système "sol-engrais-techniques culturales-climat".

Les modèles empiriques sont insuffisants car ils ne prennent en compte qu'un nombre limité de facteurs. Les relations ne sont généralement valables que pour les conditions pour lesquelles elles ont été établies. Même lorsqu'ils intègrent un grand nombre de facteurs, ils ne peuvent être appliqués à d'autres systèmes. Ainsi, les modèles de Fenn & Kissel ne sont utilisables que sur sols calcaires, et que pour quelques composés ammoniacaux. Il en est de même, dans une moindre mesure, pour les modèles semi-mécanistes pour lesquels les hypothèses de description de certains mécanismes sont trop restrictives. Par exemple, le modèle de Sherlock & Goh n'est applicable qu'aux prairies pâturées, seul système pour lequel la paramétrisation de la rétention par la fraction solide du sol retenue est valable. L'équation de volatilisation a été simplifiée par ajustement sur des données expérimentales acquises sur prairies pâturées. Ce modèle ne simule en outre les pertes d'ammoniac que pour les apports d'urine.

Les modèles mécanistes sont généralement applicables à des conditions agronomiques et environnementales plus variées. Ils devraient permettre de modéliser la volatilisation d'ammoniac pour des systèmes où une des composantes sol, engrais, techniques culturales ou climat, au moins, diffère des conditions dans lesquelles le modèle a été validé. Cependant, aucune validation de ces modèles n'a été menée à terme, dans les conditions du champ.

Aucun des modèles semi-mécanistes ou mécanistes ne simule tous les mécanismes dont nous avons montré le rôle déterminant sur la volatilisation d'ammoniac. En particulier, la description des transferts d'eau, et par conséquent d'azote ammoniacal dans le sol, est souvent très rudimentaire, voire inexistante. La température utilisée pour les équilibres chimiques est souvent mal définie. Or l'utilisation de la température de l'air conduirait à des biais. Le transfert de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère est généralement considéré comme n'ayant que peu, ou pas, d'influence sur la volatilisation. Ce défaut est surtout le fait des modèles élaborés et validés au laboratoire.

Les qualités demandées à un modèle de simulation dépendent des finalités de son utilisation.

Ses applications peuvent être en effet la prédiction des pertes : on parle alors de modèle opérationnel. Il doit dans ce cas être simple à mettre en oeuvre, comme c'est le cas des modèles empiriques. Il doit en même temps être applicable à une large gamme de conditions agro-pédo-climatiques, ce qui n'est pas le cas des modèles empiriques. Les modèles mécanistes qui ne prennent pas en compte l'influence des conditions de surface ou des conditions climatiques sur le transfert de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère ne sont pas opérationnels non plus.

Il peut aussi être utilisé dans un objectif de recherche, en terme de synthèse de connaissances ou pour l'étude de l'influence des facteurs. Il permet alors de mettre en évidence les actions des facteurs chimiques, physiques et environnementaux sur les pertes par volatilisation et la résultante de leur influence sur volatilisation d'ammoniac au champ. La prise en compte de l'action de chacun de ces facteurs doit alors être la plus réaliste possible. C'est effectivement ce que tendent à reproduire les modèles mécanistes, bien qu'aucun d'entre eux ne soit suffisamment complet.

La présentation de ces modèles a en outre permis de montrer l'intérêt de certaines approches pour simplifier la description des mécanismes et réduire le nombre de paramètres d'entrée. Deux démarches ont retenu notre attention. English *et al.* (1980) utilisent des valeurs tabulées, mais la gamme de conditions pour lesquelles elles sont applicables est trop restreinte. La démarche qui consiste à décrire les processus conduisant à la volatilisation d'ammoniac puis à simplifier les équations par une approche empirique (Sherlock & Goh, 1985a) permet de réduire le nombre de variables d'entrée de manière "éclairée". Elle nécessite cependant un grand nombre de données expérimentales, recouvrant l'ensemble des situations agricoles dans lesquelles il est prévu d'utiliser le modèle.

B. Modèle mécaniste élaboré à partir des données bibliographiques sur les mécanismes de la volatilisation d'ammoniac et les facteurs l'influençant

En ajoutant à la liste de la partie précédente un modèle mécaniste, notre objectif est de fournir un outil de prédiction des pertes par volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier sur parcelle agricole, pour un système "sol-lisier-techniques culturales-climat" donné, à partir d'une description la plus simple possible de ce système, mais aussi la plus réaliste possible. Le but que nous nous fixons en entrée de jeu est de réduire les données du modèle à celles qui sont facilement disponibles pour un agriculteur, mais qui décrivent l'ensemble de ce système, c'est-à-dire :

- caractérisation du *lisier* telle qu'elle est faite habituellement;
- description physico-chimique du *sol* basée sur une combinaison des informations de la carte pédologique de la région et des analyses de sol;
- connaissance des *techniques culturales* utilisées;
- description du *climat* limitée aux données climatiques disponibles sur une station météorologique classique comme il y en a beaucoup en France.

Nous nous attacherons donc à limiter le nombre de mesures et à estimer le plus possible de données d'entrée du modèle par ces informations disponibles simplement.

Ce modèle ne considère que l'azote ammoniacal disponible juste après l'épandage; il permet de décrire la volatilisation d'ammoniac issu de cet azote ammoniacal, la rétention de ce même azote ammoniacal par le sol à court terme (échange avec les cations de la fraction solide du sol), et le transfert dans les couches du sol. Ainsi seuls les processus physico-chimiques sont décrits, les aspects biologiques sont considérés comme négligeables. Nous nous limitons dans un premier temps à un apport en surface de lisier sur un sol nu, suivi ou non d'un enfouissement.

Ce modèle devra ultérieurement être intégré à une description plus globale du devenir de l'azote du sol, par l'intermédiaire d'une combinaison de plusieurs modèles qui décrivent les autres processus de production et de consommation de l'azote ammoniacal du sol : nitrification et dénitrification, ammonification, organisation...

1. Structure générale du modèle

a. Compartimentation

Comme pour les modèles semi-mécanistes et mécanistes présentés ci-dessus, nous avons considéré deux compartiments, le sol et l'atmosphère, séparés par l'interface sol-atmosphère. Le flux de volatilisation est en effet déterminé par la concentration à l'interface sol-atmosphère et par les conditions de diffusion atmosphérique :

- la description du compartiment sol est nécessaire pour calculer la pression partielle en ammoniac gazeux à l'interface;
- la description du compartiment atmosphérique permet de calculer la diffusion de l'ammoniac gazeux à partir de l'interface, dans l'atmosphère.

Le sol est divisé en couches horizontales. La première couche est la couche de surface où l'ammoniac se volatilise. Son épaisseur est imposée (0-2 cm) et est identique pour tous les sols, alors que les autres peuvent être modifiées selon la constitution du sol. Les couches plus en profondeur sont affectées par l'apport d'azote ammoniacal par transferts convectifs qui

accompagnent les mouvements de la solution du sol, et transferts diffusifs dus aux différences de concentrations en azote ammoniacal (entre autres espèces chimiques). Les caractéristiques physico-chimiques de chacune de ces couches sont décrites indépendamment, les transferts diffusifs et convectifs constituant l'unique lien entre les couches.

Au sein de chaque couche, nous considérons que la répartition à un instant donné des propriétés physiques et chimiques est homogène, qu'il s'agisse de la densité apparente, de la teneur en eau, des concentrations des espèces chimiques en présence... Les mécanismes sont les mêmes pour toutes les couches de sol, sauf pour la couche superficielle qui est affectée directement par les précipitations, l'évapotranspiration, l'apport de lisier et la volatilisation; la description qui est faite est donc valable pour chaque couche.

En cas de simple apport en surface, deux périodes sont distinguées dans le modèle, séparées par un événement brusque : l'épandage. Avant l'épandage, la concentration en azote ammoniacal du sol est négligeable, et la volatilisation est considérée comme inexistante.

Si l'épandage est suivi d'un enfouissement, la période antérieure à l'épandage, la période intermédiaire entre l'épandage et l'enfouissement, et la période postérieure à l'enfouissement sont distinctes.

b. Conception générale du modèle

La description simultanée des équilibres entre les formes ammoniac et ions ammonium, et entre les phases solide, aqueuse et gazeuse, et des transferts dans le sol et à l'interface sol-atmosphère, n'est possible que si on écrit les équations différentielles pour chaque mécanisme et si on les résout avec les conditions initiales et les conditions aux limites. Nous avons choisi de discrétiser les équations des mécanismes en appliquant les coefficients aux moyennes arithmétiques des caractéristiques des couches de sol. Nous sommes cependant bien conscients que chaque équilibre chimique explicité ici ne représente pas une condition statique, mais bien une "moyenne statistique" d'un nombre infini d'équilibres qui se mettent en place au cours de la volatilisation, comme le font remarquer du Plessis & Kroontje (1964).

Les mécanismes affectant les formes ammoniacales de l'azote dans ces deux compartiments sont ainsi autant de modules intégrés de manière relativement indépendante dans le modèle. Cette manière de procéder présente l'avantage de prendre en compte de manière facultative chacun des mécanismes, et de s'adapter à chaque système "sol-lisier-techniques culturales". Il est aussi possible de compléter le modèle de manière progressive, et donc de le faire évoluer avec les connaissances. L'analyse de sensibilité et la validation pas à pas en sont aussi facilitées.

Le modèle est ainsi subdivisé en six modules, plus ou moins indépendants.

Quatre modules concernent plus spécifiquement le sol :

- ensemble du calcul de la proportion de chaque forme d'azote ammoniacal (ammoniac et ions ammonium) dans chaque phase (adsorbé, phase aqueuse et phase gazeuse) pour une couche de sol; c'est le module des équilibresphysicochimiques.
- transferts hydriques décrits par la loi de Darcy;
- transferts d'énergie qui déterminent la température du sol;
- transferts d'azote ammoniacal en phase aqueuse par diffusion et convection, et en phase gazeuse par diffusion.

Les trois modules de transferts hydriques, thermiques et d'azote ammoniacal ne sont pas indépendants, puisque l'humidité du sol détermine la conductivité thermique du sol et conditionne donc le transfert de chaleur. Pour des raisons de simplicité, les transferts de chaleur et d'eau ne sont cependant pas couplés : en comparant une analyse mécaniste et une analyse thermodynamique du couplage des transports de chaleur et d'eau, Ten Berge (1990) a montré que l'on pouvait négliger

l'effet de la température sur les déplacements de l'eau quand le sol est très humide, ou après un fort apport d'eau, c'est-à-dire quand les transferts convectifs dominent. Les transferts d'azote en phase aqueuse sont étroitement liés aux mouvements d'eau, et les transferts d'ammoniac en phase gazeuse dépendent indirectement de l'humidité, puisqu'ils ont lieu dans la porosité libre à l'air.

Un module concerne strictement le compartiment atmosphérique :

- transfert de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère.

Un module concerne les échanges et les équilibres de surface, à l'interface entre ces deux compartiments :

- bilan d'énergie de la surface.

Les pas de temps au sein de chaque module sont adaptés aux mécanismes décrits. Pour le module équilibres physicochimiques, le pas de temps doit être suffisamment grand pour pouvoir considérer que l'on est toujours à l'équilibre; de toute manière, les états d'équilibre sont atteints en quelques minutes seulement (Ernst & Massey, 1960; Bouwmeester & Vlek, 1981); le pas de temps est choisi égal à 15 mn. Nous avons pris le même pas de temps pour le transfert par convection dans l'atmosphère. Pour les transferts d'eau dans le sol, et les flux de solutés associés, le pas de temps doit être réduit, pour des raisons de stabilité numérique (Wagenet, 1981); il est de 15 s.

Le modèle tourne sur un pas de temps de 15 mn, et est prévu pour simuler la volatilisation d'ammoniac sur quelques jours, voire quelques semaines.

c. Précision de quelques notations

NH_4^+s ions ammonium adsorbés par les minéraux argileux

NH_4^+aq ions ammonium en phase aqueuse

NH_3aq ammoniac en phase aqueuse

NH_3g ammoniac gazeux du sol

NH_3a ammoniac atmosphérique

AAs : azote ammoniacal échangeable ou fixé par le complexe argilo-humique

$[AAs] = [NH_4^+s]$ en mol/dm^3 de sol sec = mol/dm^3 de sol

AAaq : azote ammoniacal en solution aqueuse

$[AAaq] = [NH_4^+aq] + [NH_3aq]$ en mol/dm^3 de solution de sol

AAg : azote ammoniacal gazeux dans l'atmosphère du sol

$[AAg] = [NH_3g]$ en mol/dm^3 de l'atmosphère du sol

AAt : azote ammoniacal total contenu dans le sol

$[AAt] = [AAs] + \theta_v \times [AAaq] + \theta_g [AAg]$ en mol/dm^3 de sol

(sol sec + solution de sol + atmosphère du sol)

2. Module des équilibres physicochimiques dans chaque couche de sol

Hypothèses

Le lisier apporté ne contient plus de précurseurs de l'azote ammoniacal, l'hydrolyse de l'urée est achevée. Compte tenu de la durée d'utilisation du modèle (quelques jours), nous avons négligé la minéralisation de la matière organique azotée, ainsi que l'utilisation de l'azote ammoniacal, que ce soit par des végétaux supérieurs ou par la microflore du sol (organisation) et l'oxydation et la réduction, qu'elles soient chimiques ou biologiques (voir chapitre I.B.4). Nous avons expliqué aussi pourquoi la fixation non réversible d'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique est négligeable par rapport à la volatilisation. Nous n'en tenons donc pas compte dans ce modèle.

De nombreuses hypothèses simplificatrices sont posées pour les équilibres de solubilité :

- on se place, pour chaque famille de solutés, dans le cas d'une solution aqueuse idéale, c'est-à-dire une solution dont les concentrations de solutés tendent vers 0 : on suppose que les équations d'équilibre qui ne sont en toute rigueur valables que pour ces solutions s'appliquent non seulement pour des solutions où les concentrations sont relativement élevées, mais en plus pour des solutions complexes, c'est-à-dire dans lesquelles plusieurs familles de solutés sont présentes (azote ammoniacal, carbonates...). Il faudrait aussi tenir compte des activités des ions en solution. English *et al.* (1980) ont montré qu'il n'est pas abusif d'utiliser les constantes d'équilibre théoriques (valables pour des solutions idéales) pour modéliser la pression partielle en ammoniac au-dessus de l'effluent, dans le cas où l'effet de la force ionique est comptabilisé. Dans un premier temps, nous ne tenons pas compte de la force ionique de la solution : par hypothèse, les coefficients d'activité sont égaux à 1, les activités des espèces chimiques de cette solution sont égales aux concentrations;
- on considère que ces équilibres sont rapidement atteints (Ernst & Massey, 1960; Bouwmeester & Vlek, 1981; Rachhpal-Singh & Nye, 1986a) et donc les équations décrivant les équilibres sont applicables à tout instant, sur une base de temps de plusieurs minutes.

Théorie

La théorie a été développée dans le chapitre précédent (I.B.1 et I.B.2).

Application au modèle de volatilisation

Le calcul des concentrations en ions ammonium adsorbés et aqueux, en ammoniac aqueux et gazeux est donc tiré des équations des constantes des équilibres correspondants :

$$[NH_4^+s] = a \times [NH_4^+aq]^b \text{ (isotherme de Freundlich)} \qquad \text{(II.B.1)}$$

$$[NH_3aq] = \frac{[AAaq]}{(1+[H_3O^+aq]/K_{A_N}(T))} = \frac{[AAaq]}{(1+10^{-pH+pKa_N(T)})} \qquad \text{(II.B.2)}$$

$$[NH_3g] = K_{H_N}(T) \times [NH_3aq] = \frac{R \times T}{H_N(T)} \times [NH_3aq] \qquad \text{(II.B.3)}$$

En toute rigueur, la valeur du pH dépend aussi de la température du sol. En effet, le produit ionique de l'eau $K_E = [H_3O^+aq] \times [OH^-aq]$ dépend légèrement de la température (tableau II.B.1). Mais l'effet de la température de la solution de sol sur la relation $pH = - \log([H_3O^+aq])$ peut être négligé en raison de son influence mineure (Parton *et al.*, 1981).

Tableau II.B.1 : influence de la température sur le produit ionique de l'eau K_E et sur le pK_E

Température (°C)	10^{14} K_E	pK_E		
0	0,116	14,935	~	15
10	0,292	14,6346		
20	0,681	14,1669		
24	1,000	14,000		
25	1,008	13,9965	~	14
40	2,919	13,5348		
50	5,474	13,2617		
60	9,614	13,0171	~	13

La répartition entre les différentes phases et formes d'azote ammoniacal est obtenue par itération, en prenant comme valeur initiale de la teneur en azote ammoniacal en phase aqueuse de la couche de sol considérée, sa concentration en azote ammoniacal total.

Paramétrisation

Nous avons utilisé la paramétrisation de Beutier & Renon (1978) pour exprimer la constante d'acidité K_{A_N} et la constante de la loi d'Henry K_{H_N} en fonction de la température (équations I.B.7 et I.B.9 respectivement).

Entrées et sorties de ce module

Entrées	Mode d'obtention
dose de lisier apportée	comptage des tonnes pendant l'épandage
teneur en azote ammoniacal du lisier	analyse du lisier
pH initial de la solution sol + lisier	analyse supplémentaire
coefficients de l'isotherme de Freundlich	analyse supplémentaire
température de surface	***module du bilan d'énergie***
température moyenne de chaque couche	***module des transferts thermiques***
humidité volumique de chaque couche	***module des transferts hydriques***

Sorties	Utilisation
concentration de la solution de sol en azote ammoniacal aqueux pour chaque couche de sol	***module des transferts d'azote ammoniacal***
concentration de l'atmosphère du sol en ammoniac gazeux pour chaque couche de sol	***module des transfert d'azote ammoniacal*** ***module de transfert de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère***

3. Module sol des transferts hydriques

Le bilan hydrique du sol est le résultat de l'état hydrique initial du sol, des apports d'eau par le lisier et par les précipitations et des pertes par évapotranspiration. L'eau apportée par le lisier est prise en première approximation égale à la dose de lisier apportée.

Ces apports et pertes d'eau ne concernent directement que la couche de surface, qui les répercute sur les autres couches par l'intermédiaire d'un terme de transfert J_w, négatif en cas de drainage, et positif en cas de remontée capillaire.

Hypothèses et approximations

On se place dans le cas d'un écoulement monodimensionnel vertical. On considère le sol comme un milieu poreux homogène, incompressible et isotrope. A tout instant, l'état hydrique de ce milieu poreux peut être défini par ses variables d'état :

- son humidité volumique θ_w (cm^3/cm^3), volume d'eau par volume unitaire de sol;
- son énergie ou pression, h_w (m), exprimant l'effet des phénomènes capillaires aux interfaces eau-air, et des forces de liaison entre l'eau et le milieu. Cette pression matricielle est définie comme étant la différence entre la pression de l'eau du sol et la pression atmosphérique. Dans la zone non saturée, ce terme est négatif.

Les transferts d'eau qui ont lieu entre ces couches sont supposés être ceux d'une solution non visqueuse, alors que la viscosité de l'eau n'est pas nulle et dépend de la température. Le lisier est incontestablement plus visqueux que l'eau, d'autant plus que sa teneur en matière sèche est élevée. Nous ne tenons pas compte cependant dans un premier temps de l'effet de cette viscosité.

Les transferts par voie gazeuse de la vapeur d'eau ne sont pas pris en compte car le sol est humide et les gradients de températures entre couches sont faibles.

Lois de transfert

Les lois de transfert sont régies par la conservation de la masse et l'équation de Darcy.

(1) La loi de Darcy généralisée à la zone non saturée définit la proportionnalité entre les flux d'eau et le gradient de potentiel. La densité de flux volumique $\overrightarrow{q}$, c'est-à-dire la quantité d'eau traversant une section unitaire de sol par unité de temps, s'exprime en fonction de la conductivité hydraulique du sol $K_w(\theta_w)$ et du potentiel hydriquel $H_w(\theta_w)$ de la manière suivante :

$$\overrightarrow{q} = -K_W(\theta_W) \times \overrightarrow{grad}(H_W(\theta_W)) \qquad \text{(II.B.4)}$$

$H_w(\theta_w)$ est une hauteur d'eau, définie par $H_w(\theta_w) = h_w(\theta_w) - z$, où z est la cote du point de mesure par rapport à la surface, l'axe 0z dans le sol étant orienté positivement vers le bas; $h_w(\theta_w)$ est le potentiel matriciel de l'eau, et correspond à une teneur en eau donnée. Avec ces conventions, $H_w(\theta_w)$ est toujours négatif.

(2) La conservation de la masse traduit toute variation de masse d'eau du système par :

$$\frac{\partial \theta_W}{\partial t} = div\left[K_W(\theta_W) \times \overrightarrow{grad}(H_W(\theta_W)) \right] \qquad \text{(II.B.5)}$$

soit pour un système monodimensionnel vertical :

$$\frac{\partial \theta_W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K_W(\theta_W) \times \left(\frac{\partial h_W(\theta_W)}{\partial z} - 1 \right) \right] \qquad \text{(II.B.6)}$$

Application au modèle de volatilisation d'ammoniac

La discrétisation de cette équation permet d'écrire que le flux d'eau dans le sol (J_w) est la somme d'une composante matricielle (JM_w) et d'une composante gravitaire (JG_w) :

$$J_W = \underbrace{-K_W(\theta_W) \times \frac{\partial h_W(\theta_W)}{\partial z}}_{\text{composante matricielle}} + \underbrace{K_W(\theta_W)}_{\text{écoulement par gravité}} \qquad \text{(II.B.7)}$$

Paramétrisation

La conductivité hydraulique et le potentiel matriciel sont des paramètres difficiles à mesurer, et la détermination de la relation entre ces caractéristiques hydrauliques et l'humidité du sol est un problème important en hydrologie. Campbell (1974) a montré que cette relation est une fonction en puissance de l'humidité du sol, et qu'elle dépend de la texture et de la structure du sol. Il existe d'assez nombreuses fonctions de pédotransfert donnant les caractéristiques hydrauliques en fonction de la texture et d'informations facilement accessibles sur le sol (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980; Clapp & Hornberger, 1978; Vereecken *et al.*, 1989 et 1990).

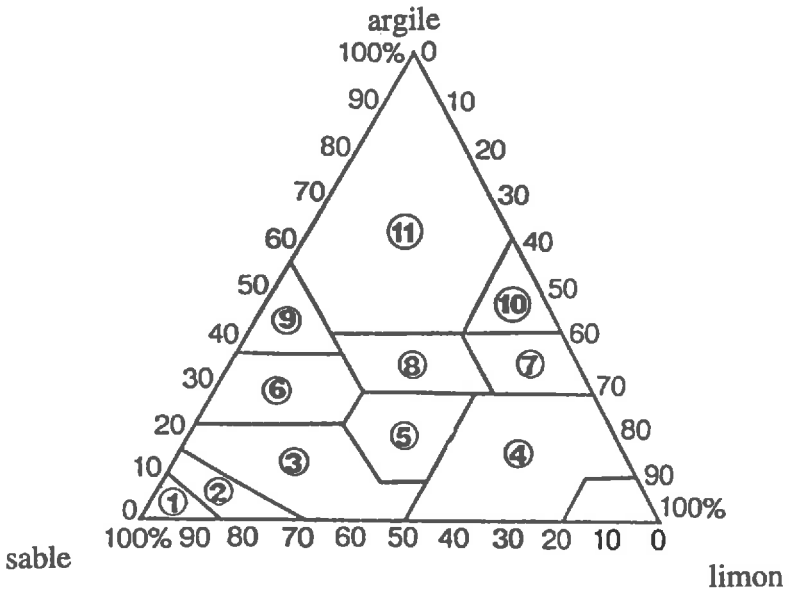


Figure II.B.1 : triangle de texture

Tableau II.B.2 : valeurs des caractéristiques hydrauliques (les écarts types sont entre parenthèses) (Li *et al.*, 1976; Clapp & Hornberger, 1978)

Numéro de sol	Type de sol	θ_{West} (m^3/m^3)	h_{West} (m)	K_{West} (10^{-6} m/s)	θ_{Wwilt} (m^3/m^3)	θ_{Wfc} (m^3/m^3)	b_W
1	sable	0,395 (0,056)	-0,121 (0,143)	176,0	0,068	0,135	4,05 (1,78)
2	sable limoneux	0,410 (0,068)	-0,090 (0,124)	156,3	0,075	0,150	4,38 (1,47)
3	argile sablo-limoneuse	0,435 (0,086)	-0,218 (0,310)	34,1	0,114	0,195	4,90 (1,75)
4	argile limoneuse	0,485 (0,059)	-0,786 (0,512)	7,2	0,179	0,255	5,30 (1,96)
5	limon	0,451 (0,078)	-0,478 (0,512)	7,0	0,155	0,240	5,39 (1,87)
6	sable limono-argileux	0,420 (0,059)	-0,299 (0,378)	6,3	0,175	0,255	7,12 (2,43)
7	limon argilo-sableux	0,477 (0,057)	-0,356 (0,378)	1,7	0,218	0,322	7,75 (2,77)
8	limon argileux	0,476 (0,053)	-0,630 (0,510)	2,5	0,250	0,325	8,52 (3,44)
9	argile sableuse	0,426 (0,057)	-0,153 (0,173)	2,2	0,219	0,310	10,4 (1,64)
10	argile limoneuse	0,492 (0,064)	-0,490 (0,621)	1,0	0,283	0,370	10,4 (4,45)
11	argile	0,482 (0,050)	-0,405 (0,397)	1,3	0,286	0,367	11,4 (3,70)

Nous avons retenu la fonction de pédotransfert de Clapp & Hornberger (1978), directement issue de celle de Campbell (1974) ,parce qu'elle a été mise au point pour une gamme de sols très large (1800 sols) à partir des données de Holtan *et al.* (1968) :

potentiel matriciel : $$h_W(\theta_W) = h_{Wsat} \times \left(\frac{\theta_{Wsat}}{\theta_W} \right)^{b_W} \quad \text{(II.B.8)}$$

conductivité hydraulique : $$K_W(\theta_W) = K_{Wsat} \left(\frac{\theta_W}{\theta_{Wsat}} \right)^{2b_W+3} \quad \text{(II.B.9)}$$

où θ_{Wsat} humidité volumique à saturation, h_{Wsat} potentiel matriciel à saturation, K_{Wsat} conductivité hydraulique à saturation et b_W sont donnés par le tableau II.B.2 pour les différentes textures de sol, représentées sur le triangle textural (figure II.B.1).

Dans ce cas, les caractéristiques hydrauliques sont identiques pour toutes les couches du sol. Il est cependant possible de choisir une paramétrisation permettant d'affecter des valeurs différentes aux caractéristiques hydrauliques pour chaque couche de sol, en fonction de sa texture réelle.

La description des caractéristiques hydrauliques du sol par des fonctions de pédotransfert répond au besoin de simplicité et de réalisme de ce modèle opérationnel. Cette paramétrisation empirique peut paraître relativement grossière, puisque les fonctions de pédotransfert sont habituellement utilisées après un calage sur les sols étudiés. Dans notre cas, nous avons voulu limiter le nombre de calages autant qu'il était possible, pour que ce modèle de volatilisation d'ammoniac puisse être utilisé dans d'autres conditions agro-pédo-climatiques. Nous nous bornons donc à utiliser ces fonctions de pédotransfert telles qu'elles sont paramétrées dans la littérature.

Entrées et sorties de ce module

Entrées	Mode d'obtention
dose de lisier apporté	comptage des tonnes pendant l'épandage
teneur en matière sèche du lisier	mesure gravimétrique
fonctions de pédotransfert	texture sur analyse de sol
humidité volumique initiale de chaque couche	mesure gravimétrique supplémentaire
précipitations	mesure sur une station météorologique
évaporation	***module du bilan d'énergie***

Sorties	Utilisation
humidité volumique de chaque couche du sol	***module des équilibres thermodynamiques*** ***module des transferts d'azote ammoniacal*** ***module des transfert de chaleur dans le sol*** ***module du bilan d'énergie***

4. Module sol des transferts thermiques

Hypothèses

Le flux de chaleur dans le sol n'est pas couplé au flux d'eau.

Théorie

D'après la loi de Fourier, le transfert de chaleur (G_{SOL}) dans le sol est une fonction directe du gradient de température $\frac{\partial T_s}{\partial z}$ et de la conductivité thermique λ_{SOL} (en W/m/K) de la portion de sol d'épaisseur ∂z :

$$G_{SOL} = \lambda_{SOL} \times \frac{\partial T_s}{\partial z} \qquad \text{(II.B.10)}$$

Application au modèle

Les températures sont ainsi calculées pas à pas à partir de l'estimation de la température de surface et de la température en profondeur. La température de surface est calculée dans le module du bilan d'énergie. Pour la limite inférieure des couches de sol prises en compte dans le modèle, la température est égale à la moyenne de la température de l'air sur la journée.

Paramétrisation

La conductivité thermique est estimée en fonction du potentiel matriciel de la couche de sol (d'après de Vries, 1963) :

$$\text{si } \ln(h_W(\theta_W)) > 5{,}1 \quad \text{alors} \quad \lambda_{SOL} = 0{,}171$$

$$\text{si } \ln(h_W(\theta_W)) < 5{,}1 \quad \text{alors} \quad \lambda_{SOL} = \exp(-(\ln(h_W(\theta_W)) + 2{,}7)) \qquad \text{(II.B.11)}$$

5. Module sol des transferts d'azote ammoniacal entre les couches de sol

a. Transfert de l'azote ammoniacal aqueux : diffusion et convection des solutés

Hypothèse

On fait l'hypothèse généralement admise en l'absence de tout gradient de température que les coefficients de diffusion de l'ammoniac et des ions ammonium dans l'eau sont égaux (Darrah *et al.*, 1983; Rachhpal-Singh & Nye, 1984 a).

Théorie

On suppose que le mouvement des ions ammonium et de l'ammoniac aqueux obéissent aux mêmes principes que le transfert des solutés dans un milieu poreux régi par la loi de Fick, et se fait par diffusion moléculaire (ou ionique) ou par convection, les deux pouvant s'effectuer simultanément. Le schéma classique est donc celui du couple convection-dispersion, basé lui aussi sur l'équation de conservation de la masse monodimensionnelle verticale (Bear, 1972) :

$$\frac{\partial(C_N^{aq} \times \theta_W)}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial(J_W \times C_N^{aq})}{\partial z}}_{\text{convection}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z}\left(D_N^{aq} \times \frac{\partial C_N^{aq} \times \theta_W}{\partial z}\right)}_{\text{dispersion}} \qquad \text{(II.B.12)}$$

où C_N^{aq} est la concentration et D_N^{aq} le coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal aqueux.

Application au modèle de volatilisation

Le flux de l'azote ammoniacal en solution aqueuse J_N se décompose ainsi en deux types de transfert : le transfert diffusif (JD_N) et le transfert convectif (JC_N). On peut écrire :

$$JD_N = J_W \times [AAaq] - \theta_W \times D_N^{aq} \times \frac{\Delta[AAaq]}{\Delta z} \qquad \text{(II.B.13)}$$

Le terme convectif peut être encore divisé en deux termes : le flux convectif lié aux transferts d'eau matriciels (JC_{MN}) et celui lié aux mouvements d'eau par gravité (JC_{GN}).

Le flux d'eau gravitaire étant toujours orienté vers le bas, on peut écrire :

$$JC_{GN} = [AAaq] \times JG_W \qquad \text{(II.B.14)}$$

Le flux d'eau ayant pour origine une différence de potentiel matriciel entre deux couches, en revanche, peut être "ascendant", ou "descendant" :

$$JC_{MN} = [AAaq] \times JM_W \qquad \text{(II.B.15)}$$

où $[AAaq]$ est la concentration de la couche de sol considérée si le flux est descendant ou de la couche immédiatement plus profonde s'il est ascendant.

Paramétrisation

La diffusion de l'azote ammoniacal dans la solution de sol dépend du coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal dans l'eau (D_N^W) et des caractéristiques du sol, son humidité, sa porosité et sa tortuosité. Il s'exprime comme le produit d'un facteur de tortuosité et du coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal dans l'eau. Parmi les différents modèles existant pour décrire le facteur de tortuosité en fonction de l'humidité volumique (θ_w) et de la porosité (Φ), le modèle de Millington-Quirk s'est avéré le plus adapté (Jury *et al.*, 1983) :

$$D_N^{aq} = \left(\frac{\theta_W^{\frac{10}{3}}}{\phi^2} \right) \times D_N^W \qquad \text{(II.B.16)}$$

Le coefficient de diffusion D_X^W de l'ion X dans une solution aqueuse idéale, c'est-à-dire infiniment diluée, dépend de sa charge Z_X, de sa conductivité limitante équivalente λ_X, et de la température T de la solution (Robinson & Stokes, 1959) :

$$D_X^{aq} = \frac{R \times T \times \lambda_X}{|Z_X| \times F^2} \qquad \text{(II.B.17)}$$

où F est la constante de Faraday ($F = 9{,}648456.10^4$ C/mol)

λ_X est une fonction de la charge de l'ion et de son rayon ionique γ_X. A 25°C, Nigrini (1970) trouve :

$$\lambda_X = 10,56 + 90,72 + \log(Z_X) + 42,95 \times \frac{\gamma_X}{Z_X} \qquad \text{(II.B.18)}$$

D'après ces expressions, Yuan-Hui & Gregory (1974) ont tabulé les valeurs des coefficients de diffusion de quelques ions en solution aqueuse idéale pour trois températures différentes (tableau II.B.3). Les coefficients de diffusion des ions ammonium sont parmi les plus élevés, tout de suite après les protons, et ils sont analogues à ceux des ions potassium, puisqu'ils ont presque le

même rayon ionique et la même charge. Van der Molen *et al.* (1990 b) ont déduit de ces résultats l'expression du coefficient de diffusion des ions ammonium, et par conséquent de l'ammoniac, dans l'eau , (D_N^W), en fonction de la température de la solution (figure II.B.2).

$$D_N^W = 9,8 \times 10^{-10} \times 1,03^{(T-273)} \qquad \text{(II.B.19)}$$

Tableau II.B.3 : coefficients de diffusion de quelques ions en solution aqueuse idéale (en 10^{-10} m^2/s) (d'après Yuan-Hui & Gregory, 1974)

Ions		à 0°C	à 18°C	à 25°C
Cations	H^+	56,1	81,7	93,1
	K^+	9,86	16,7	19,6
	NH_4^+	9,80	16,8	19,8
Anions	OH^-	25,6	44,9	52,7
	HCO_3^-	-	-	11,8
	CO_3^{2-}	4,39	7,80	9,55

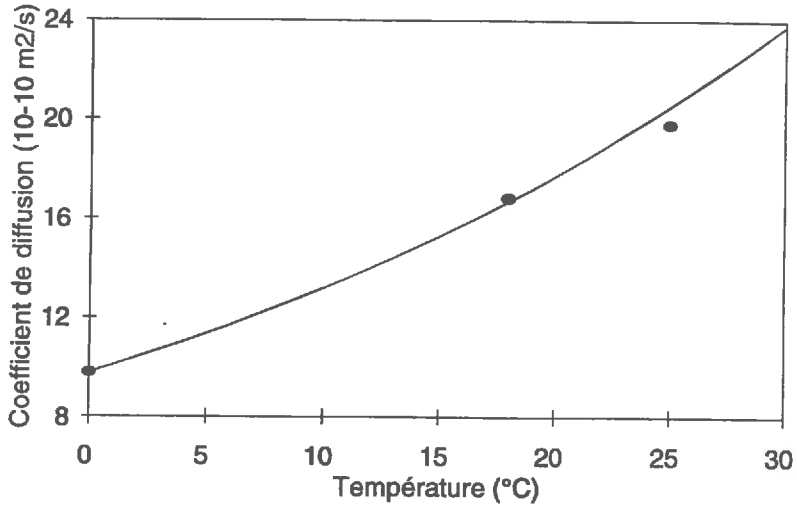


Figure II.B.2 : coefficient de diffusion des ions ammonium dans l'eau
- • points expérimentaux de Yuan-Hui & Gregory (1974)
- —— ajustés par l'expression de van der Molen (1990 b)

Darrah *et al.* (1983) et Rachhpal-Singh & Nye (1984) utilisent également l'expression du coefficient de diffusion en fonction de la conductance limitante équivalente de Robinson & Stokes (1959) : ils ne considèrent cependant qu'une valeur constante, compatible avec des expérimentations en laboratoire, mais pas en conditions réelles.

Yan-Hui & Gregory (1974) montrent que ce coefficient augmente avec la viscosité du milieu, et que dans l'eau de mer, il reste égal, à 8% près, au coefficient d'une solution aqueuse pure. Tous les effets des propriétés du sol sur la diffusion ne sont donc pas pris en compte dans ce modèle : Skogley & Schaft (1985) montrent en effet que la diffusion dépend, outre la température du sol, de la composition ionique de la solution du sol, de son pH et de sa conductivité, ces trois paramètres étant par ailleurs étroitement liés, et de la capacité d'échange cationique.

b. Diffusion de l'ammoniac en phase gazeuse dans le sol

Hypothèse

On considère que le transfert en phase gazeuse de l'ammoniac entre les couches de sol se fait par simple diffusion (la convection est négligée).

Application au modèle de volatilisation d'ammoniac

De la même manière que pour le flux diffusif en phase aqueuse, le flux diffusif de l'ammoniac gazeux s'écrit :

$$JV_N = D_N^g \times \frac{\Delta(NH_3 g)}{\Delta z} \qquad \text{(II.B.20)}$$

où D_N^g est le coefficient de diffusion de l'ammoniac dans la phase gazeuse du sol (m^2/s).

Paramétrisation

De même que pour l'azote ammoniacal en solution aqueuse, la diffusion de l'ammoniac en phase gazeuse dépend du coefficient de diffusion de l'ammoniac dans l'air et des caractéristiques du sol. Son expression est aussi calée sur le modèle de Millington-Quirk par Jury *et al.* (1983) :

$$D_N^g = \left(\frac{\theta_g^{\frac{10}{3}}}{\phi^2} \right) \times D_N^{air} \qquad \text{(II.B.21)}$$

Pour le coefficient de diffusion de l'ammoniac gazeux dans l'air libre, Parton *et al.* (1981) se basent sur la valeur obtenue par van Veen (1977) : 0,185 cm^2/s. Van der Molen *et al.* (1990 b) déduisent une expression analogue à celle trouvée en phase aqueuse en fonction de la température, selon la procédure décrite par Bruckler *et al.* (1989). C'est celle que nous avons retenue :

$$D_N^{air} = 1,7 \times 10^{-5} \times 1,03^{(T-293)} \qquad \text{(II.B.22)}$$

c. Ensemble du module

Entrées et sorties de ce module

Entrées	Mode d'obtention
fonction de pédotransfert	texture sur analyse de sol
concentration de la solution de sol en azote ammoniacal aqueux pour chaque couche de sol	***module des équilibres physicochimiques***
concentration de l'atmosphère du sol en ammoniac gazeux pour chaque couche de sol	***module des équilibres physicochimiques***
flux d'eau pour chaque couche de sol	***module des transferts hydriques***
température moyenne de chaque couche de sol	***module des transferts thermiques***

Sorties	Utilisation
quantité d'azote ammoniacal de la couche de sol	***module des équilibres physicochimiques***

6. Module interface sol-atmosphère : bilan d'énergie de la surface

Ce module reprend le modèle du calcul des différentes composantes du bilan d'énergie d'un sol nu développé par Cellier *et al.* (1996 b). Le flux de chaleur latente ou évapotranspiration et la température de surface sont deux des paramètres de sortie du modèle.

Hypothèses

La surface du sol est assimilée à une surface très fine, horizontale et homogène. On fait l'hypothèse qu'elle est à chaque instant à l'équilibre thermique. On se place dans un cas où la couche limite est bien développée : les flux sont conservatifs.

Théorie

Le bilan des échanges énergétiques entre une surface naturelle et son environnement s'écrit :

$$R_n + G + H + \lambda E = 0 \qquad \text{(II.B.23)}$$

où R_n est le rayonnement net, G le chaleur dans le sol, H le flux de chaleur sensible et λE le flux de chaleur latente, ou évapotranspiration.

Le *rayonnement net* correspond au bilan de rayonnement de la surface du sol. C'est la somme algébrique des densités de flux de rayonnement, comptées positivement si elles sont reçues par la surface et négativement pour les rayonnement réfléchis ou émis par la surface :

$$R_n = (1\text{-}a) \, . \, R_g + R_a - R_t \qquad \text{(II.B.24)}$$

R_g est le rayonnement global de courte longueur d'onde. Une partie de ce rayonnement est réfléchie par la surface : cette fraction du rayonnement solaire réfléchie est appelée albédo a.

R_a est le rayonnement atmosphérique. Il résulte des rayonnements émis essentiellement par la vapeur d'eau, le gaz carbonique et l'ozone. C'est donc un rayonnement de grande longueur d'onde, dont la puissance dépend de la température de l'atmosphère. Le rayonnement atmosphérique peut s'exprimer en fonction de la température de l'air mesurée sous abri d'une émissivité fictive de l'atmosphère, notée ε_a, qui dépend de la température et de l'humidité de l'air :

$$R_a = \alpha_t \, . \, \varepsilon_a \, . \, \sigma \, . \, T_a^4 \qquad \text{(II.B.25)}$$

où σ est la constante de Stephan-Boltzman ($5{,}67.10^{-8}$ W/m^2/K^4).

Une partie de ce rayonnement atmosphérique est réfléchie par la surface, ce qui fait que la surface n'en absorbe qu'une fraction déterminée par le facteur α_t d'absorption du rayonnement.

Le rayonnement terrestre R_t est le rayonnement thermique de grande longueur d'onde émis par la surface du sol à la température T_{surf} (K). Son émissivité est ε_t :

$$R_t = \varepsilon_t \, . \, \sigma \, . \, T_{surf}^4 \qquad \text{(II.B.26)}$$

Les gains d'énergie de la surface proviennent donc de l'absorption d'une partie des rayonnements global et atmosphérique, et les pertes correspondent au rayonnement terrestre. Le bilan de ces rayonnements R_n, est la force motrice pour les échanges de chaleur par convection, chaleur sensible (H) et chaleur latente (λE), et par conduction, flux de chaleur dans le sol (G).

De la même manière que pour le flux d'ammoniac, on écrit, par analogie avec la diffusion, que la *densité de flux de chaleur sensible*, H, est proportionnelle au gradient vertical de quantité de chaleur, et donc au gradient de température :

$$H = \rho \times c_P \times K_h \times \frac{\partial T}{\partial z} \qquad \text{(II.B.27)}$$

où ρ est la densité de l'air (kg/m^3), c_P la chaleur massique à pression constante (J/kg/K) et K_h la diffusivité thermique turbulente. L'équation précédente est intégrée entre le niveau de référence dans l'atmosphère et la surface du sol :

$$H = \rho \times c_P \times h \times (T_a - T_{surf}) \qquad \text{(II.B.28)}$$

h est calculée à partir des données de vent, de température de l'air et de la surface, et de la longueur de rugosité du sol, z_0, en utilisant des relations entre flux et gradient (Dyer & Hicks, 1970) et un schéma itératif.

Comme pour la densité de flux de chaleur sensible, on écrit, pour la *densité de flux de chaleur latente* :

$$\lambda E = \rho \times \lambda \times K_M \times \frac{\partial q}{\partial z} \qquad \text{(II.B.29)}$$

De même que pour H, on peut intégrer entre le niveau de référence dans l'atmosphère et la surface.

La *densité de flux de chaleur dans le sol* (G) correspond au transfert de chaleur par conduction dans le sol. Il est négatif le jour, et contribue au réchauffement du sol. La nuit, il limite le refroidissement de la surface, par une restitution de la chaleur accumulée en profondeur. Ce flux est relié au gradient de température à la surface du sol $\left(\frac{dT}{dz}\right)_0$ par la relation :

$$G = k_s \times \left(\frac{dT}{dz}\right)_0 \qquad \text{(II.B.30)}$$

où k_s est la conductivité thermique du sol (W/m/K), qui dépend de sa texture, de sa densité apparente et de sa teneur en eau. z est la profondeur dans le sol.

Application au modèle de volatilisation

La température de la surface est le terme d'équilibre de ce bilan d'énergie, puisqu'elle est telle que la somme des flux entrants soit égale à celle des flux sortants. Elle dépend donc des conditions climatiques (température de l'air, vitesse du vent, rayonnement incident, humidité de l'air...) mais aussi des caractéristiques de la surface (albédo, teneur en eau...).

On obtient T_{surf} par itérations, en prenant T_a comme valeur initiale à chaque pas de temps comme la température qui équilibre le bilan d'énergie.

Paramétrisation

Caractérisation de l'émission de l'atmosphère :

Brutsaert (1982) a proposé une relation liant l'émissivité de l'atmosphère, ε_a, pour un ciel clair, à sa pression atmosphérique e_a (Pa) et à sa température T_a (K) :

$$\varepsilon_a = 1,24 \times \left(\frac{e_a/100}{T_a} \right)^{1/7} \qquad \text{(II.B.31)}$$

Cependant, l'émissivité est affectée par la présence de nuages.

Propriétés optiques de la surface :

L'émissivité et l'albédo dépendent des propriétés de la surface (tableau II.B.4) (Guyot, 1996). L'albédo varie en fonction de la nature de la surface, de son état structural et de son état hydrique, et aussi de l'angle d'incidence des rayons lumineux. Sa valeur couvre pratiquement toutes les gammes de 0,03 à 0,95. Pour un sol nu, il est généralement compris entre 0,1 et 0,4. La valeur retenue dans le modèle pour un sol nu est de 0,2. L'émissivité est moins variable, et moins affectée par l'humidité de surface, et elle est peu différente de 1. Dans le modèle, l'émissivité de la surface considérée est prise égale à 1. D'après la loi de Kirchoff, en condition d'équilibre thermique, le facteur d'absorption et l'émissivité d'une surface sont égaux : $\varepsilon_t = \alpha_t = 1$.

Tableau II.B.4 : propriétés radiométriques des surfaces naturelles (Guyot, 1996)

Type de surface	Autres caractéristques	Albédo (a)	Emissivité (ε)
Eau	faible angle zénithal de visée	0,03-0,10	0,92-0,97
	fort angle zénithal de visée	0,10-0,50	0,92-0,97
Neige	ancienne	0,40-0,70	0,82-0,89
	fraîche	0,45-0,95	0,90-0,99
Glace	de mer	0,30-0,40	0,92-0,97
	de glacier	0,20-0,40	-
Sable nu	sec	0,35-0,45	0,84-0,90
	humide	0,20-0,30	0,91-0,95
Sol nu	argileux sec	0,20-0,35	0,95
	argileux humide	0,10-0,20	0,97
	sol humide avec chaumes	0,05-0,07	-
Surfaces agricoles	prairies	0,16-0,25	0,90-0,95
	cultures	0,10-0,25	0,90-0,99
	vergers	0,15-0,20	0,90-0,95
Forêts	de caduques	0,10-0,20	0,97-0,98
	de conifères	0,05-0,15	0,97-0,99

Propriétés dynamiques de la surface :

On trouve dans la littérature scientifique de nombreuses valeurs de longueur de rugosité est une donnée relativement bien connue (tableau II.B.5) (Guyot, 1996). Dans le cas d'un sol nu sans travail préalable à l'apport et sans enfouissement, on retient comme valeur moyenne : $z_0 = 0,01$ m. Bien que la longueur de rugosité dépende de l'ensemble des caractéristiques de la surface, il est aussi possible de la calculer à partir de la longueur moyenne des obstacles, h_0. La relation (h_0/z_0) = constante, proposée par Paeschke (1937) pour les couverts végétaux est souvent retenue (Brutseart, 1982), bien que la valeur de la constante soit comprise entre 7,35 et 8,15 et sa précision discutable (Brutseart, 1982). De toute manière, la vitesse de vent ne suit pas la loi logarithmique au voisinage immédiat de la surface et elle est nulle seulement au contact de la surface. La longueur de rugosité pour les échanges de masse, z_{0h} est généralement prise égale à un dixième de la hauteur de rugosité z_0 : c'est la valeur que nous avons retenue dans le modèle.

Tableau II.B.5 : rugosité pour différents types de surfaces naturelles (Guyot, 1996)

Type de surface	z_0 (m)
Eau libre	0,002 - 0,006
Sol nu	0,005 - 0,020
Gazon ras (1 cm)	0,001
Gazon dense (10 cm)	0,023
Prairie (0,5 cm)	0,05 - 0,07
Blé (1 m)	0,10 - 0,16

Entrées et sorties de ce module

Entrés	Mode d'optention
albédo de la surface a	valeurs tabulées en fonction des sols
longueur de rugosité z_0	valeurs tabulées en fonction des surfaces
rayonnement global	mesure sur une station météorologique
température de l'air	mesure sur une station météorologique
humidité de l'air	mesure sur une station météorologique
vitesse du vent	mesure sur une station météorologique
humidité de la surface du sol	***module des transferts hydriques***

Sorties	Utilisation
température de la surface du sol	***module des équilibres physicochimiques***
évapotranspiration	***module des transferts hydriques***

7. Module atmosphérique du transfert de l'ammoniac dans l'atmosphère

L'analogie avec la diffusion turbulente n'est pas utilisée pour décrire le transfert convectif de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère. Elle nécessite en effet le suivi de la concentration en ammoniac atmosphérique au sein de la couche limite interne au-dessus de la parcelle fertilisée L'utilisation d'un modèle d'advection (Itier & Perrier, 1976) pour décrire le transport horizontal par le vent de l'ammoniac gazeux permet de s'abstraire d'une telle mesure.

Hypothèses

On se place dans le cas d'advection locale due à un changement brusque de concentration de surface, entre une parcelle non fertilisée homogène et une parcelle fertilisée. La parcelle fertilisée est située sous le vent de la parcelle non fertilisée, qui est donc appelée parcelle amont. La concentration est ici prise au sens large, puisqu'il peut s'agir de chaleur, d'humidité ou de concentration de tout autre gaz ou polluant.

L'advection due à un changement de rugosité n'est pas prise en compte dans ce modèle : cette restriction n'est pas limitante dans le cas d'un apport de lisier en surface.

Les échanges latéraux sont considérés comme négligeables : l'axe des x a pour direction et sens ceux du vent.

Théorie

Itier & Perrier (1976) montrent que, connaissant les profils de concentrations et les flux en amont, et les modifications de concentration de surface, il est possible de connaître l'évolution en aval de ces profils de concentration et des flux. A la suite d'un apport de lisier sur la parcelle aval, la concentration en ammoniac à la surface est constante selon l'axe x, ainsi que l'humidité de la couche de surface : dans ce cas de concentration au sol en ammoniac et en vapeur d'eau constante, la solution analytique proposée exprime le rapport entre l'écart de flux entre la zone amont et la zone aval ($\Delta\Phi_{NH_3}(x)$) et l'écart de concentration de surface ($\Delta\rho_{NH_3}(x)$) comme une loi en x à la puissance -0,15 ou -0,19 selon les domaines d'application (figure II.B.3) :

$$\frac{\Delta\Phi_{NH_3}(x)}{k\times u_* \times \Delta\rho_{NH_3}(x)} \sim a_i \times \left(\frac{x}{z_0}\right)^{-b_i} \qquad \text{(II.B.32)}$$

pour $10 \le \frac{x}{z_0} \le 10^3$, $a_i = 0{,}887$ et $b_i = 0{,}19$

pour $10^3 \le \frac{x}{z_0} \le 10^5$, $a_i = 0{,}665$ et $b_i = 0{,}15$

Ce type d'approche présente l'avantage de prendre en compte la taille de la parcelle, et de pouvoir ainsi s'appliquer à des parcelles de taille normale, pour lesquelles les hypothèses de flux conservatifs sont valables, mais aussi sur des parcelles expérimentales de plus petite taille, pour lesquelles ces hypothèses ne sont pas applicables.

Application au modèle

La concentration ambiante en ammoniac gazeux est négligeable devant la concentration à la surface de la parcelle fertilisée : elle est considérée comme nulle. Le flux sur la parcelle amont est aussi considéré comme négligeable, ce qui est le cas très général d'un sol nu non fertilisé.

Itier & Perrier (1976) montrent aussi que le flux moyen d'une parcelle de longueur X dans la direction des vents dominants, est approximativement égal à celui de l'abscisse 0,3.X sous le vent.

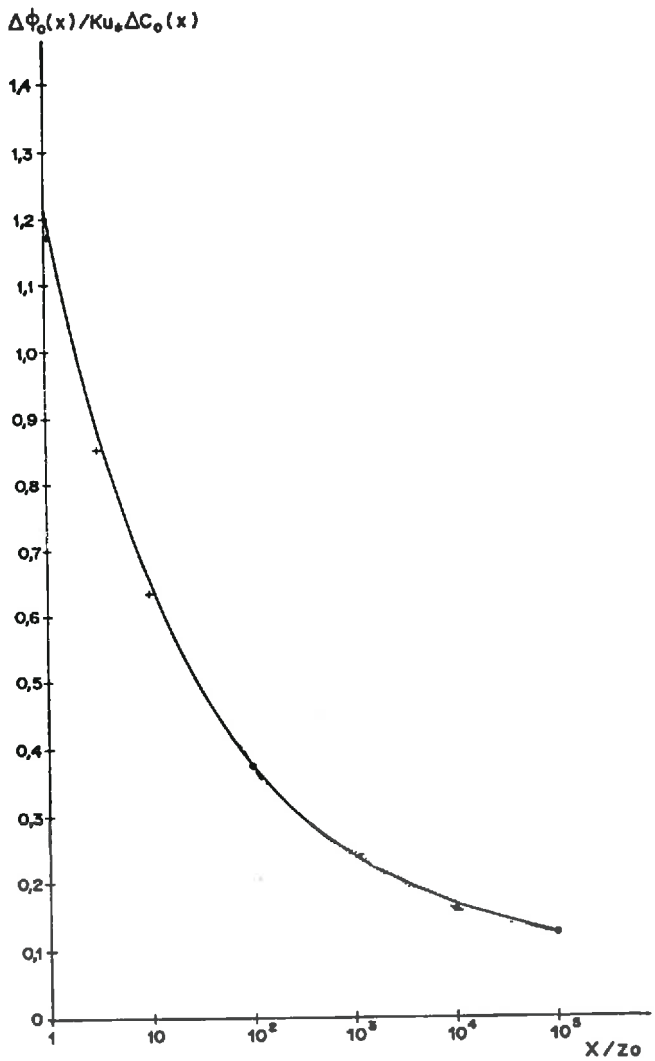


Figure II.B.3 : évolution de l'écart de flux adimentionné en fonction du rapport de la distance (X) à l'épaisseur de rugosité (z_0) de la surface (Itier & Perrier, 1976)

Le flux d'ammoniac pour une parcelle de longueur sous le vent X est donc donné par :

$$\Phi_{NH_3} = k \times u_* \times \rho_{NH_3} \times a_i \times \left(\frac{0,3.X}{z_0}\right)^{-b_i} \qquad \text{(II.B.33)}$$

Entrées et sorties de ce module

Entrées	Mode d'obtention
longueur de rugosité z_0	valeurs tabulées en fonction des surfaces
taille de la parcelle	parcellaire ou cadastre
	rose des vent ou habitude
vitesse du vent	mesure sur une station météorologique
concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le sol et l'atmosphère	***module des équilibres physicochimiques***

Sorties	Utilisation
densité de flux de volatilisation d'ammoniac	aboutisssement du travail

8. Possibilité d'une meilleure prise en compte des pratiques culturales

a. Modification des caractéristiques de surface par la matière sèche du lisier

Dans le cas d'un apport d'engrais organique pour lequel est conçu ce modèle, il est important de tenir compte des modifications des propriétés de la couche de surface consécutives à un enrichissement en matière organique du sol. On considère que seule la fraction solide du lisier s'infiltre dans les couches de sol, et que la matière sèche du lisier reste dans la couche de surface. La présence de cette matière organique dans la couche de surface réduit la porosité.

Il est probable que la capacité de rétention en eau de la couche de surface soit augmentée aussi, du fait de la présence de cette matière sèche. Dans un premier temps cet effet n'est pas pris en compte dans ce modèle, car il n'en existe pas à notre connaissance de paramétrisation simple.

Cette approximation ne rend pas compte de l'effet de la matière sèche du lisier sur la viscosité, qui tend à réduire l'infiltration du lisier dans les couches de sol. Aucune information à ce sujet n'étant disponible, nous n'avons pas pu en tenir compte dans le modèle

b. Modification des caractéristiques hydrauliques de surface par l'apport

Le mode d'apport du lisier peut modifier les conditions d'infiltration de l'engrais et les caractéristiques de la surface du sol, en particulier les caractéristiques hydrauliques.

Théorie

En premier lieu, quels que soient les outils utilisés pour l'épandage, un apport massif d'eau est généralement suivi d'un flaquage : l'eau ne peut s'infiltrer d'un seul tenant dans la porosité du sol (Giraldez & Sposito, 1978 et 1985; Broadbridge & White, 1987 et 1988; Broadbridge, 1990). Il serait donc sans doute judicieux de tenir compte d'un temps de latence pour l'infiltration.

D'autre part, l'épandage, s'il est pratiqué par aspersion, est probablement à l'origine d'un phénomène de battance à la surface du sol. Les premiers millimètres ou tous premiers centimètres du sol peuvent ainsi voir leurs caractéristiques hydrauliques modifiées. L'infiltrabilité, ou la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol, qui résulte de l'écoulement gravitaire et des flux d'eau matriciels, est réduite d'un facteur compris entre 10 et 100. Par exemple, si l'infiltrabilité d'un sol non tassé est de 10 mm/h, l'infiltrabilité du même sol tassé atteint 0,5 mm/h, c'est-à-dire qu'elle est 20 fois plus faible (Richard, comm. pers.). Les résultats de Boiffin (comm. pers.) montrent que la présence structurale d'une croûte de battance fait passer l'infiltrabilité d'un sol de 30-60 mm/h à moins de 10 mm/h pour une croûte d'1 mm d'épaisseur, et à moins de 1 mm/h pour une croûte d'1 cm d'épaisseur. Elle est d'autant plus réduite que le sol est sec (Fiès & Panini, 1995).

Application au modèle

Ces modifications des caractéristiques de la couche de surface après l'apport ne sont notables que pour les lisiers : un apport de lisier par aspersion avec une tonne représente un apport de plusieurs millimètres d'eau, voire de plus d'un centimètre, en l'espace de quelques secondes, avec des gouttes de grande taille. L'impact sur le sol est donc plus important que dans le cas d'une pluie, et que dans le cas des engrais industriels liquides (apport d'eau < 0,1 mm).

Cependant, la période de flaquage n'a été caractérisée que pour des apports d'eau continus (Giraldez & Sposito, 1978 et 1985; Broadbridge & White, 1987 et 1988; Broadbridge, 1990). Il est donc difficile d'extrapoler ces résultats à un apport instantané de lisier, même si *a priori* la période de flaquage est plus longue pour un lisier dont la viscosité est plus forte que pour l'eau de pluie. Nous n'en avons donc pas tenu compte directement.

c. Enfouissement

L'enfouissement répartit l'azote ammoniacal sur une profondeur plus grande dès l'enfouissement et diminue la fraction de lisier en contact direct avec l'atmosphère.

La prise en compte de cet enfouissement consiste à considérer deux ensembles au sein de la parcelle où a été épandue le lisier. Cette approche traduit directement une observation qui a été faite après un enfouissement avec un cultivateur, pratique classiquement mise en oeuvre par les agriculteurs : le passage des couteaux du cultivateur n'aboutit pas à un retournement homogène et total de la terre par-dessus le lisier, mais en une simple perturbation d'une partie de la terre de part et d'autre du passage de la dent du cultivateur. En conséquence, une partie du lisier se retrouve bien mélangée à la terre, sur toute la profondeur du sillon creusé par la dent. En revanche, une partie du lisier reste à la surface, en contact direct avec l'atmosphère.

Dans le modèle, l'azote et l'eau contenus dans le lisier des sous-parcelles de type enfoui sont uniformément redistribués sur tout le profil du sol de ces sous-parcelles, et sur le profil de sol des sous-parcelles de type non enfoui hormis la couche de surface qui est supposée non perturbée, puisqu'elle contient encore tout le lisier apporté (figure II.B.4).

Les transferts de chaleur, d'eau et d'azote ammoniacal sont donc calculés comme pour un apport en surface, seuls les paramètres initiaux sont différents pour chacun des types de parcelles. La concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le sol et l'atmosphère et la teneur en eau de la couche de surface pris en entrée des modules du modèle d'advection et du bilan d'énergie, sont les moyennes pondérées par les surfaces relatives des deux types de parcelles de ces mêmes paramètres. La température de surface est donc la même pour les deux sous-parcelles. Le problème réside ensuite dans la réaffectation des pertes en eau par évaporation et en azote ammoniacal par volatilisation à chacune des deux sous-parcelles. Il faudrait pouvoir calculer les flux pour chacune des sous-parcelles à partir du flux moyen de la parcelle. L'analogie de la diffusion avec la loi d'Ohm permet de schématiser ce problème d'une manière relativement simple (figure II.B.4).

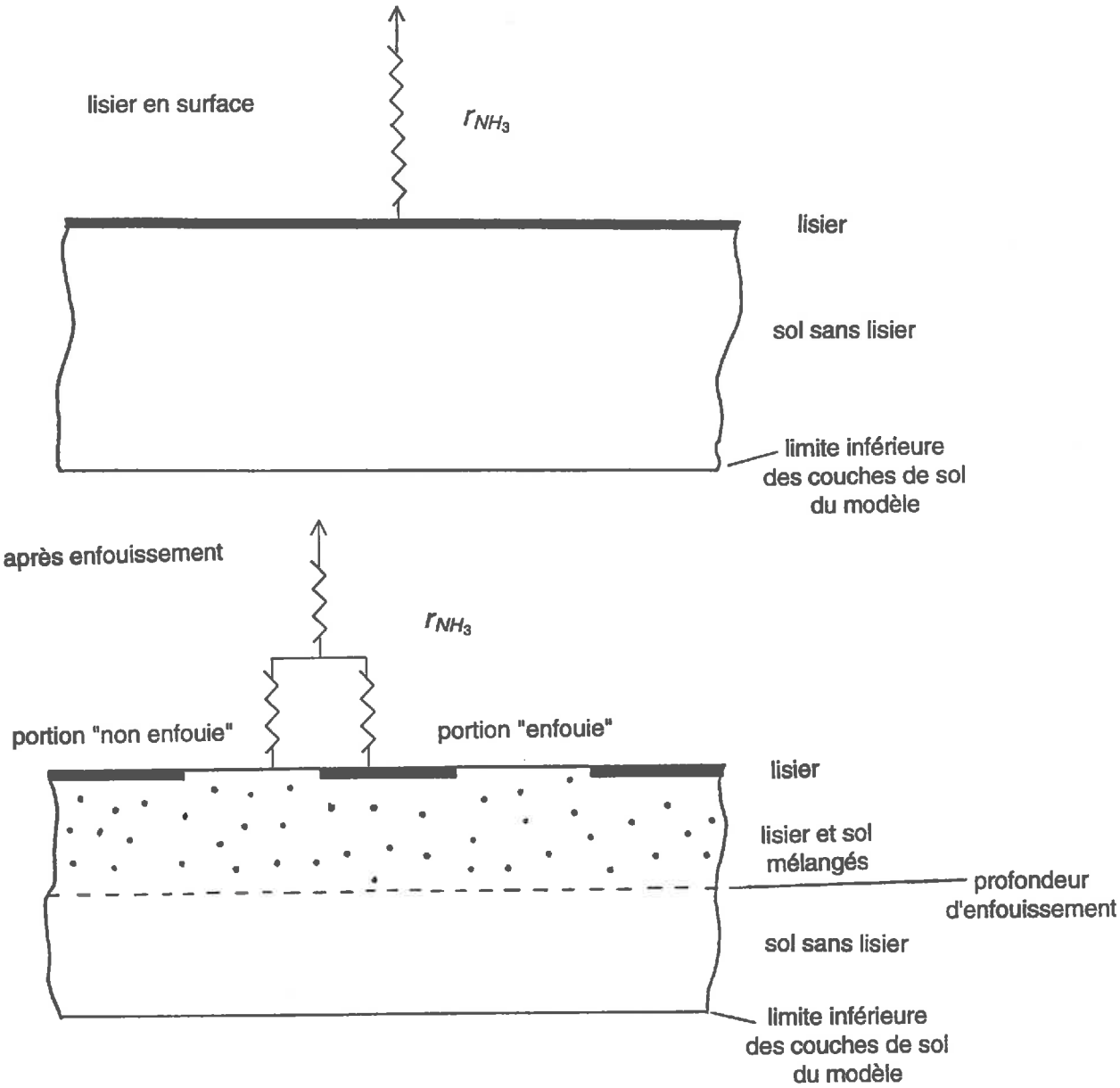


Figure II.B.4 : schématisation de la simulation de l'enfouissement après un apport de lisier

Données d'entrée supplémentaires

La manière simple de considérer l'enfouissement implique l'introduction de trois données supplémentaires, très simples :

- proportion de lisier enfoui;
- profondeur d'enfouissement;
- délai entre l'épandage et l'enfouissement.

9. Conclusion

Les principales composantes du modèle sont récapitulées sur la figure II.B.5, qui présente le principe de chacun des modules, les liens entre ces modules. Le tableau II.B.6 montre que les données et les variables d'entrée du modèle répondent bien, pour la plupart, aux objectifs que nous nous étions fixés.

Tableau II.B.6 : données et variables d'entrée du modèle

Caractérisation du système	Données et variables facilement disponibles		Données et variables nécessitant une analyse supplémentaire
	Classiquement mesurées	Estimées sans mesure	
Données descriptives			
Lisier.....	teneur en azote ammoniacal teneur en matière sèche		
Couches de surface du sol.....	texture.....	longueur de rugosité (tabulée)..... albédo (tabulé)	coefficients de l'isotherme d'adsorption
Complexe sol - lisier.....	.....	.....	pH initial de la solution sol - lisier
Techniques culturales.....	dose de lisier.....	taille de la parcelle profondeur d'apport	
Environnement.....	.....	concentration ambiante en ammoniac nulle	
Variables			
Complexe sol - lisier.....	.....	.....	évolution du pH de la solution sol - lisier
Climat.....	rayonnement global température de l'air vitesse du vent précipitations humidité de l'air		

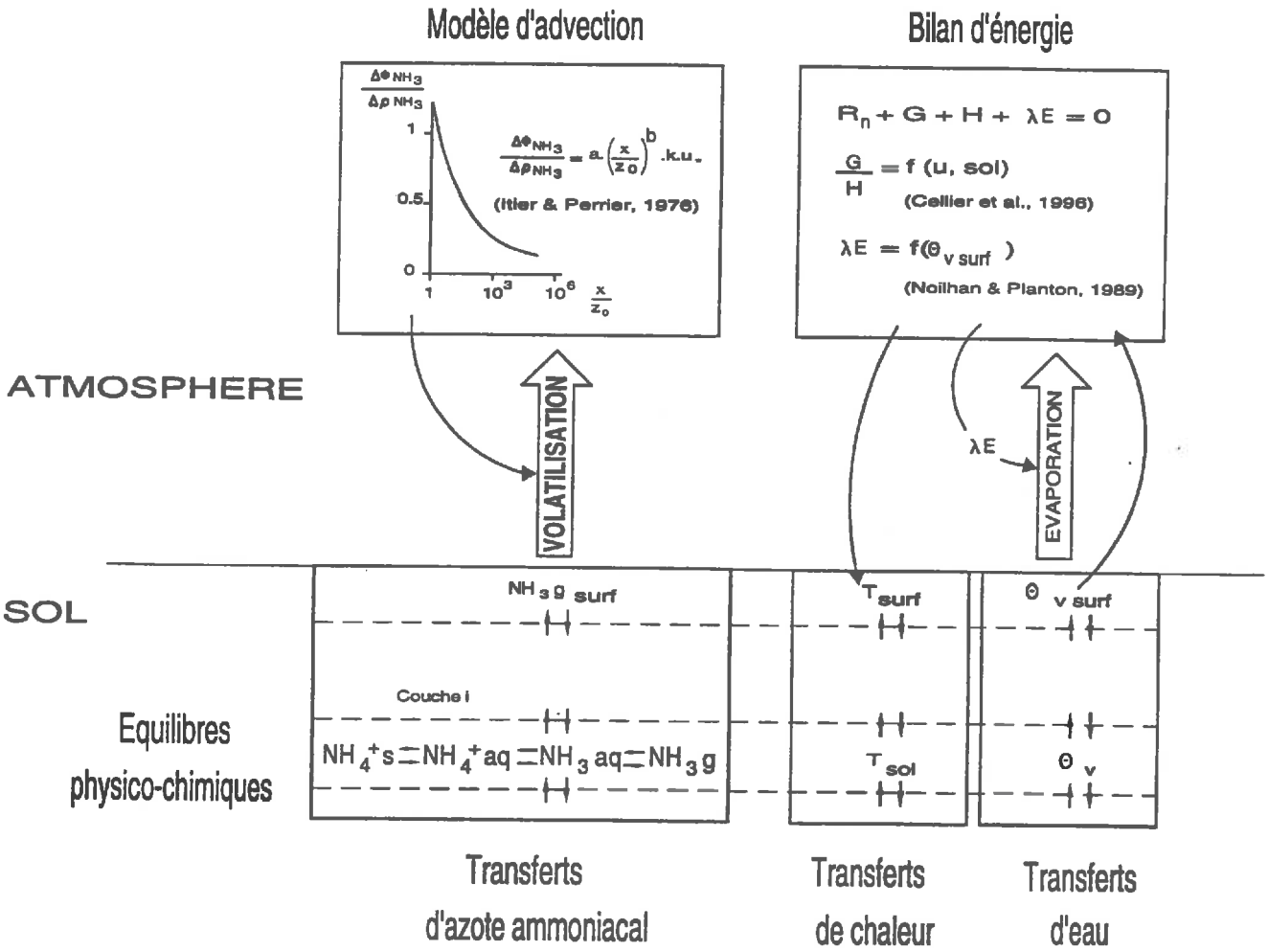


Figure II.B.5 : principales composantes du modèle de volatilisation d'ammoniac

CHAPITRE III

MESURE ET CARACTERISATION DES FLUX D'AMMONIAC

Tableau III.A.1 : caractéristiques pédo-chimiques du sol de la parcelle expérimentale (0-25 cm)

	caractéristiques et unités	Teneur
analyse granulométrique (%)	cailloux et graviers	13,4
	terre fine	86,6
	argile (en % de la terre fine)	19,8
	limons fins (")	24,6
	limons grossiers (")	31,4
	sables fins (")	9,2
	sables grossiers (")	15,0
divers	indice de battance	2,3
	humidité massique à la capacité au champ	26 - 28 %
analyse chimique	pH	6,6
	matière organique (%)	2,0
	N	1,32
	C	0,9
	capacité d'échange cationique (méq/100g)	6,5
	cations échangeables (méq/100g)	
	calcium	5,51
	magnésium	0,56
	potassium	0,89
	taux de saturation, S/T (%)	114,5

Tableau III.A.2 : caractéristiques des lisiers épandus sur les parcelles en 1993 et 1994

caractéristiques du lisier	1 993	1 994
matière sèche (%)	6,15 %	4,69 %
pH	7,2	7,12
azote total	2,77	1,75
azote ammoniacal (kg/m^3)	1,48	0,86
matière organique (kg/m^3)	8,21	-
P_2O_5	0,13	-
K_2O	0,25	-
CaO	0,21	-
MgO	0,08	-

A. Objectifs, choix du site et des dispositifs expérimentaux

1. Objectifs des expérimentations

a. Validation du modèle de volatilisation

Les expérimentations mises en place ont été conçues dans le but d'acquérir les données nécessaire à la validation du modèle. Elles ont été faites en conditions de pratique agricole dans un souci de réalisme. Nous avons donc mesuré d'une part les flux d'ammoniac, et, d'autre part, les variables intervenant dans le déterminisme de ce processus.

Pour mesurer les flux d'ammoniac dans les conditions de la pratique agricole, il était impératif de travailler sur une parcelle de plus d'un hectare, avec des outils réellement utilisés par les agriculteurs pour l'épandage et l'enfouissement. La méthode de mesure des flux devait être adaptée à une telle surface, et ne pas modifier les conditions environnementales.

L'étude bibliographique de la méthodologie des mesures de flux d'ammoniac, présentée en annexe 1, fait en effet ressortir l'influence des méthodes utilisées sur l'intensité des flux mesurés. Cette influence est surtout notable dans le cas des expérimentations en laboratoire. Elle n'est pas négligeable non plus pour les méthodes des enceintes et des tunnels de ventilation, couramment utilisées. Nous avons montré que seules les méthodes micrométéorologiques permettaient d'estimer les flux sans biais, parce qu'elles ne modifient pas les conditions expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode du bilan de masse s'applique à des conditions qui ne sont pas le reflet de la pratique agricole : les surfaces étudiées ne peuvent pas dépasser quelques ares. Les flux estimés sont plus élevés que ceux d'une parcelle de plusieurs hectares, en raison des phénomènes d'advection locale. Seule la méthode aérodynamique est à l'heure actuelle applicable aux mesures d'émission d'ammoniac sur des surfaces représentatives de la pratique agricole (plus d'un hectare).

b. Aptitude de la méthode aérodynamique simplifiée à suivre les flux d'ammoniac

La capacité de la méthode aérodynamique simplifiée à mesurer les flux d'autres scalaires avait été montrée dans le cas de l'humidité de l'air, flux d'évapotranspiration (Itier, 1981), et du dioxyde de carbone, flux lié à l'activité photosynthétique de la plante (Béthenod *et al.*, 1991). Elle n'avait jusqu'à présent jamais été appliquée ni à l'étude de l'émission de composés gazeux issus de déplacements d'équilibres physico-chimiques, ni à l'étude de composés azotés. Nous avons donc été amenés à adapter cette méthode à la mesure des flux d'ammoniac.

Le deuxième objectif a donc été de type méthodologique. Nous avons comparé la méthode aérodynamique avec une méthode reposant sur un autre principe, et formulant des hypothèses différentes, la méthode du bilan ^{15}N, qui a été mise en oeuvre en parallèle. Son principe est développé en annexe 1 : les pertes d'azote par voie gazeuse sont estimées par le défaut du bilan d'azote du sol. C'est pourquoi nous avons mesuré aussi les flux d'autres composés azotés gazeux.

2. Conditions expérimentales

L'intérêt de la validation du modèle en conditions réelles d'épandage et d'enfouissement est d'autant plus grand que ces conditions reflètent la pratique agricole la plus répandue, et que les conditions environnementales sont celles de la région la plus affectée par la problématique de la volatilisation d'ammoniac. Les expérimentations en conditions réelles ont été menées en Bretagne,

au printemps, après des apports de lisier bovin par aspersion sur des parcelles destinées à la culture de maïs. La Bretagne est en effet la région française où les problèmes de pollution atmosphérique et de pollution des nappes phréatiques liées à l'élevage intensif sont les plus aigus.

Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire d'Agronomie du Centre INRA de Rennes, le site a été choisi au sein du domaine expérimental du Rheu, à quelques kilomètres à l'Ouest de Rennes. Le Laboratoire d'Agronomie utilise une méthode indirecte de mesure des pertes d'ammoniac par volatilisation, la méthode du bilan avec marquage ^{15}N de l'azote ammoniacal de lisier (bilan ^{15}N). Il nous paraissait important de comparer les résultats obtenus par ces deux méthodes, pour vérifier l'aptitude de chacune à quantifier ces pertes.

Les parcelles sont situées sur le domaine de Méjusseaume. Elles sont semées en maïs qui sert à l'alimentation des vaches laitières de la ferme expérimentale du domaine. Le lisier de ces vaches est utilisé pour la fertilisation azotée des parcelles et de quelques prairies permanentes.

Nous avons retenu une grande parcelle d'environ 4 ha, la parcelle Rublet, parce qu'elle était située en milieu découvert et qu'elle était relativement plane, et donc bien adaptée à des mesures micrométéorologiques. Son sol de texture limoneuse, acide et pauvre en matière organique (tableau III.A.1) est représentatif d'une grande partie des sols bretons. Il est très battant.

La ferme du domaine INRA du Rheu, compte tenu de la taille des troupeaux, de la taille de la fosse à lisier et des contraintes inhérentes à cette région (stockage du lisier toute l'année, épandage en mars et en novembre) pouvait fournir de grandes quantités de lisier de composition relativement stable d'une année à l'autre. Ce lisier est obtenu par raclage d'une travée paillée, et est stocké dans une fosse ouverte. Ses caractéristiques sont présentées sur le tableau III.A.2. Il est pauvre en matière sèche parce que la fosse reçoit aussi les eaux de pluie de l'exploitation et les eaux usées de la laiterie. Son acidité inhabituelle pour un lisier pourrait être due aux eaux usées de la laiterie.

3. Dispositifs expérimentaux

Pour les deux années d'expérimentations consécutives, 1993 et 1994, le précédent cultural était du maïs grain. La récolte n'ayant été suivie que d'un broyage, les pieds étaient encore en place et les autres résidus à la surface du sol. Deux pratiques culturales ont été étudiées : sur la moitié de la parcelle, le lisier est apporté en surface par aspersion avec une tonne de 12 m^3; sur l'autre moitié, l'apport est suivi d'un enfouissement par passage d'un cultivateur immédiatement après le passage de la tonne à lisier. Les modalités des épandages et de l'enfouissement sont présentées dans le tableau III.A.3. Un passage d'une tonne pleine permettait de couvrir une distance de 140 m (70 m aller-retour), sur une largeur de 8 à 10 m.

Le protocole central était donc le suivi des flux de volatilisation d'ammoniac après l'apport de lisier par la méthode aérodynamique simplifiée. Or l'épandage de grandes surfaces dure plusieurs heures (tableau III.A.3). Il n'est donc pas possible d'estimer les pertes avec cette méthode dès le début de l'épandage, période où elles sont pourtant les plus fortes (chapitre I.B). En 1994, nous avons utilisé une autre méthode micrométéorologique, la méthode du bilan de masse, pour mesurer les flux des premières heures. Une période de mesure de plusieurs jours avant l'épandage a permis de caractériser les émissions avant épandage. Cette période a aussi été mise à profit pour comparer les capteurs équivalents de chacun des deux traitements. Nous avons également suivis les variables d'entrée du modèle et des paramètres de description de l'évolution du système sol-lisier.

Tableau III.A.3 : modalités d'épandage et d'enfouissement sur les parcelles en 1993 et 1994

année	1993		1994	
traitement	non enfoui	enfoui	non enfoui	enfoui
dose de lisier (m^3/ha)	68 m^3/ha	68 m^3/ha	132,6 m^3/ha	123,3 m^3/ha
dose d'azote ammoniacal (kg/ha)	113 kg/ha	113 kg/ha	114 kg/ha	106 kg/ha
dose d'azote total (kg/ha)				
surface épandue (ha)	~ 2 ha	~ 2 ha	1,72 ha	1,65 ha
date de l'apport	9 mars (jour 68)	9 mars (jour 68)	16 mars (jour 75)	17 mars (jour 76)
heure de début et de fin de l'apport	9h00-13h30	13h30-18h00	8h20-16h00	8h30- 16h30
direction de l'épandage				
largeur des bandes d'épandage (m)			9,85 m	9,25 m
recouvrement moyen des bandes			1-2 m	1-2 m
profondeur de l'enfouissement (cm)	-	15 cm	-	15 cm
décalage moyen entre l'apport et l'enfouissement (mn)	-	60 mn	-	5 mn

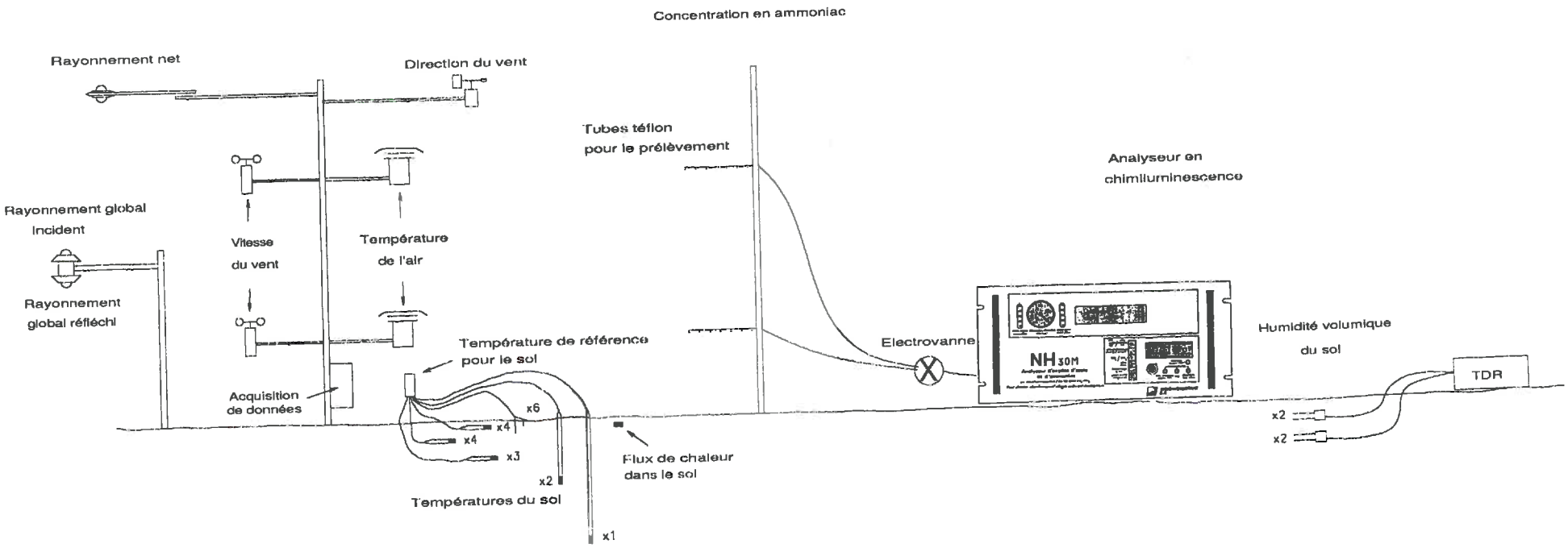


Figure III.B.1 : dispositif de la méthode aérodynamique et du suivi des paramètres micrométéorologiques

B. Mesures des flux d'ammoniac

Les méthodes et les analyseurs utilisés sont décrits en annexe 1 : les principes et la description ne sont pas détaillés ici. Seules les conditions d'utilisation sont précisées.

1. Méthode aérodynamique simplifiée

Le principe de cette méthode et ses conditions d'application sont détaillés en annexe 1. La méthode aérodynamique assimile les transferts convectifs à un phénomène de diffusion : le flux Φ_{NH_3} est exprimé comme le produit du gradient vertical de concentration en ammoniac ($\frac{\partial \rho_{NH_3}}{\partial z}$) par un coefficient de transfert K_V, lui-même calculé à partir de gradients de vitesse de vent ($\frac{\partial u}{\partial z}$) et de température ($\frac{\partial T}{\partial z}$) (Itier, 1980 et 1981) et des hauteurs de mesure (z):

$$\Phi_{NH_3} = K_V\left(z, \frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial T}{\partial z}\right) \times \frac{\partial \rho_{NH_3}}{\partial z} \qquad \text{(III.B.1)}$$

Dispositif

La méthode aérodynamique simplifiée nécessite donc la mesure des vitesses de vent, des températures de l'air et des concentrations en ammoniac à deux hauteurs au-dessus de la surface (figure III.B.1). Or plus ces deux niveaux sont éloignés, plus la mesure des gradients est précise. Cependant, il faut que les deux niveaux de mesure restent à l'intérieur de la couche limite développée au-dessus de la parcelle fertilisée. C'est pourquoi le niveau le plus haut ne doit pas être trop haut : nous avons donc choisi de placer le niveau bas à 0,50 m au-dessus de la surface et le niveau haut à 1,50 m.

Les capteurs des vitesses de vent et des températures, pour chacun des deux traitements, étaient disposés sur un mât, appelé par la suite "mât micrométéorologique". Pour chaque traitement aussi, les concentrations en ammoniac étaient mesurées sur un autre mât, dit "mât NH30M".

Capteurs

Les capteurs de température de l'air et de vitesse du vent sont présentés dans les tableaux III.B.1 et III.B.2.

Les concentrations en ammoniac étaient mesurées en continu avec un analyseur en chimiluminescence (NH30M, Environnement S.A., Poissy, France) (figure III.B.2). L'air était prélevé par l'analyseur à un débit de 80 l/h, par l'intermédiaire d'un tuyau en Téflon (figure III.B.1). Le gradient était obtenu par prélèvement successif à 0,50 et 1,50 m. La commutation entre ces deux niveaux était réalisée par une électrovanne en Téflon. Au début, en 1993, elle commutait toutes les 5 mn. Pour tenir compte du temps de réponse de l'analyseur (1 à 2 mn selon les analyseurs), les mesures étaient prises en compte 3 à 4 mn après l'inversion. A partir du 16 mars 1993 (jour 75) et pour l'année 1994, l'inversion avait lieu après 7,5 mn, et les mesures étaient validées dès 2,5 mn. Cette nouvelle configuration permettait de valider la mesure sur une période plus longue pour chacun des niveaux, soit 10 mn intégrées sur 30 mn, contre 3 à 6 mn avec la première configuration.

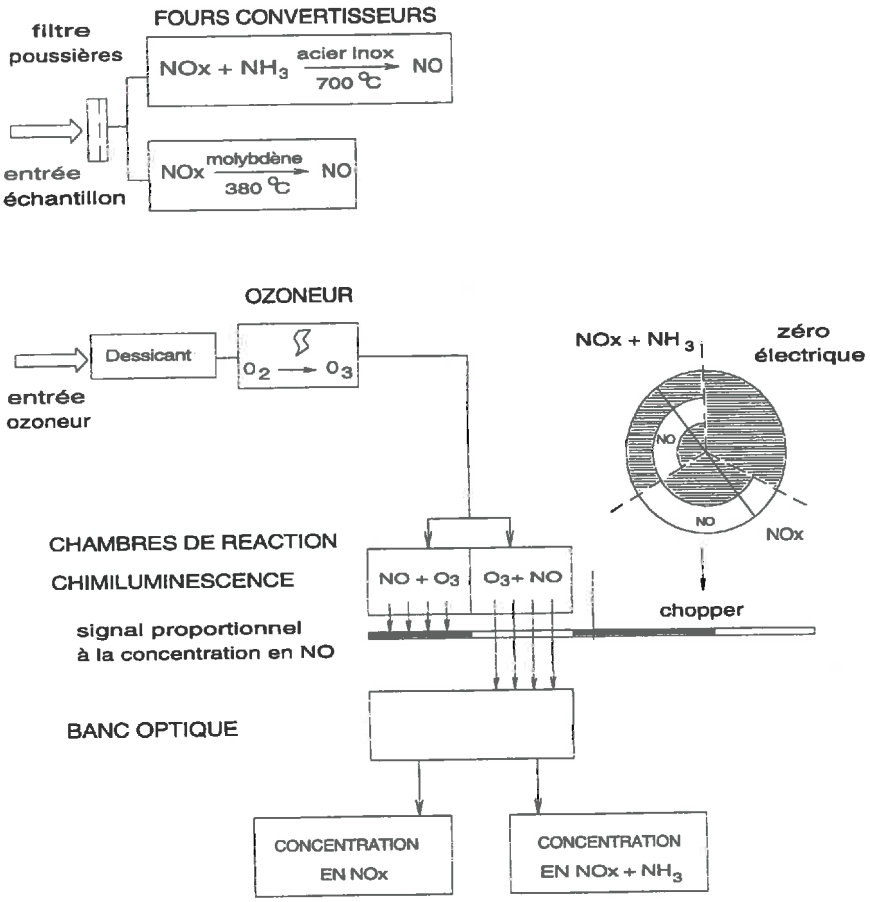


Figure III.B.2 : schéma de fonctionnement du NH30M (Environnement S.A., Poissy, France)

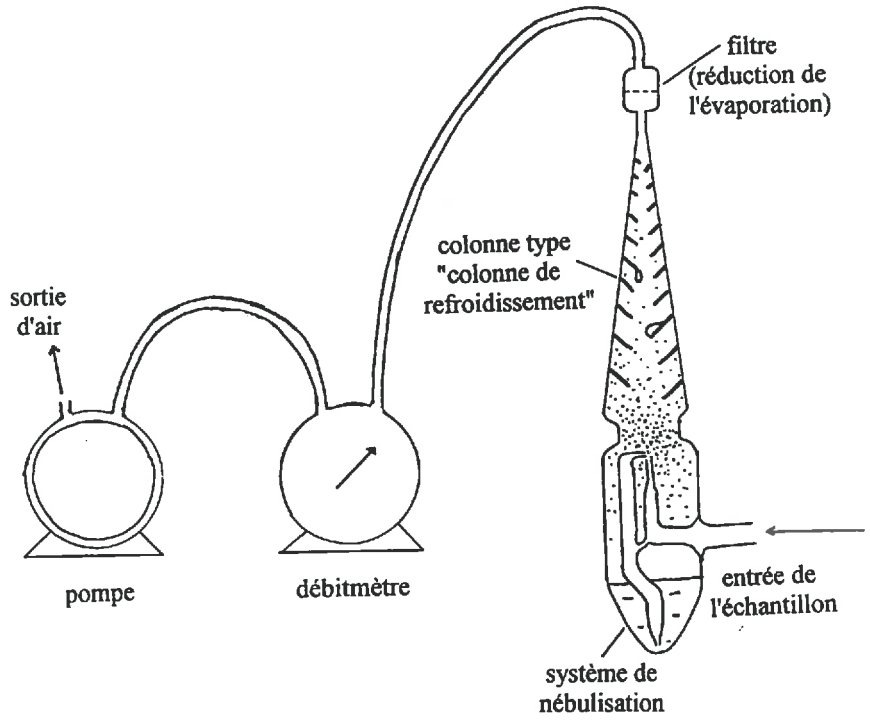


Figure III.B.3 : schéma d'un nébuliseur (Université Paul Sabatier, France)

Dans les chambres de réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone, des dépôts blancs se forment, et réduisent la transmission de la lumière émise. Ce dépôt est surtout notable pour la chambre du circuit des NO_X. D'après Klaphec & Winkler (1985), ils seraient constitués de NH_4NO_3 et d'autres composés probablement organiques. L'ammoniac atmosphérique n'est en effet pas transformé dans ce circuit, et peut réagir avec l'acide nitrique issu de la réaction de l'ozone en excès avec le dioxyde d'azote formé par la réaction de chimiluminescence en présence d'eau contenue dans l'air (Cox & Coker, 1983). Nous avons donc été amenés à arrêter tous les 2 ou 3 jours les analyseurs pour nettoyer ces chambres de réaction. La dérive du rendement de conversion des fours est très rapide, il était donc important de vérifier l'étalonnage aussi plus d'une fois par semaine, à l'aide d'un système d'étalonnage (VE3M, Environnement S.A., Poissy, France). Son principe est basé sur la diffusion à un taux constant du composé à travers une membrane (tube à perméation) à une certaine température (Vivarat-Perrin, 1995). La dilution de l'air de balayage de la source selon différents rapports permet de générer de l'air à différents niveaux de concentration (entre 75 et 250 ppbv) en NO_2 ou en NH_3. Outre ces périodes d'étalonnage, des pannes d'analyseurs sont à l'origine de données manquantes, sur des périodes allant de quelques minutes à quelques jours.

Des mesures de concentration en ammoniac atmosphérique à 0,5 et 1,5 m ont aussi été réalisées à l'aide de "nébuliseurs" mis au point par les Laboratoires d'Aérologie et d'Hydrobiologie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse (figure III.B.3). Leur principe est un peu différent de celui des barboteurs classiquement utilisés pour le piégeage dynamique de l'ammoniac en phase aqueuse (annexe 1). Dans le cas des nébuliseurs, ce n'est pas l'air qui passe à travers la solution aqueuse, mais l'eau qui est dispersée sous forme de très fines gouttelettes au milieu de l'air à analyser. La surface d'échange entre l'air et l'eau est ainsi très grande.

En 1993, l'efficacité de l'absorption dans de l'eau distillée pure a été augmentée par refroidissement (blocs de glace), alors qu'en 1994, nous avons utilisé une solution d'acide sulfurique 0,0072 N. Une étude du rendement du piégeage a été effectuée en cours de l'expérimentation, par passage de l'air dans deux nébuliseurs successifs. Le rendement d'un tel système n'est pas très bon, notamment pour de fortes concentrations : il est en moyenne de 70%.

La concentration en ions ammonium était déterminée ultérieurement en laboratoire avec un analyseur en colorimétrie à flux continu (RFA 300, Perstcorp Analytical, Sylver Spring, USA) selon la méthode au salicylate-hypochlorite (Wall *et al.*, 1975).

Acquisition des données

Les données étaient relevées toutes les 5 s et moyennées sur 30 mn en 1993 et sur 15 mn en 1994 par des acquisitions de données (CR10, Campbell, Shepshed, Grande Bretagne). Nous disposions d'une acquisition de données par mât micrométéorologique et par mât NH30M.

Emplacement des mâts et heure de mise en place

En 1993, les mesures ont été arrêtées la veille au soir de l'épandage, les mâts de mesure ont été déplacés en bordure de parcelle. Ils n'ont été remis en place que lorsque plus de la moitié de la parcelle était épandue, c'est-à-dire lorsque le fetch était suffisant pour appliquer la méthode aérodynamique. En 1994, une combinaison des deux dispositifs de mesure des flux d'ammoniac par la méthode aérodynamique et du dispositif de mesure des flux avec le bilan de masse a permis de limiter très strictement les périodes sans mesure.

Au cours de la période de volatilisation, les dispositifs de mesure des flux par la méthode aérodynamique (mât micrométéorologique + mât NH30M) ont été déplacés en fonction de la direction du vent, pour que le fetch (distance au bord d'attaque) soit toujours le plus grand possible.

Tableau III.B.1 : capteurs utilisés pour mesurer les variables d'entrée du modèle : variables mesurées par une station météorologique classique

variable mesurée	capteur	précision résolution	étalonnage entretien	hauteur de mesure
vitesse du vent	anémomètre à coupelle CE 155 (Cimel, Paris, France)	précision : 0,1 m/s seuil de démarrage: 0,3 m/s	étalonnage par comparaison avec un anémomètre de référence à Grignon	0,5 et 1,5 m
température de l'air	thermocouple cuivre - constantan AWG 30 (Thermoelectric, Limeil Brevannes, France) dans un abris ventilé par une turbine	précision : 0,3 degré		0,5 et 1,5 m
point de rosée (1993 et 1994) gradient en 1994	hygromètre à miroir refroidi Dew 10 (General Eastern, Watertown, Mass., USA) hygromètre capacitif HMP 35A (Vaisala, Helsinki, Finlande) avec système d'inversion entre les 2 niveaux	précision : 2% sur HR de 0 à 90% 3% sur HR de 90 à 100%	réglage avec des solutions salines à saturation (LiCl pour HR~ 12%, NaCl pour HR~76% et K_2SO_4 pour HR~97%) avant l'expérimentation	1,5 m 0,5 et 1,5 m
rayonnement global incident (un seul traitement)	pyranomètre CM6 (Kipp & Zonen, Delft, Hollande)	précision de l'ordre de 1,5%	étalonnage par comparaison avec un pyranomètre de référence à Grignon	1 m (petit mat à côté)
précipitations (un seul traitement)	pluviomètre à augets basculeurs réalisé par le STEFCE enregistrement sur papier et analogique	résolution : 0,2 mm en 93 0,1 mm en 94		
direction du vent (un seul traitement)	girouette à potentiomètre réalisée par l'INRA	résolution : 1 degré	réglage de la position Nord avec une boussole à chaque déplacement du mat	1,5 m

Tableau III.B.2 : capteurs utilisés pour mesurer les autres variables micrométéorologiques

variable mesurée	capteur	précision résolution	étalonnage entretien	hauteur de mesure
rayonnement net	pyrradiomètre différentiel type S.1 (Swisteco Instrument, Oberriet, Suisse)	précision de l'étalonnage de l'étalon : 2,5%	étalonnage par comparaison avec un pyrradiomètre de référence à Grignon changement de la cartouche de silicagel asséchant l'air circulant pour gonfler les coupelles en polyéthylène	2 m
rayonnement global réfléchi	pyranomètre CM6 (Kipp & Zonen, Delft, Hollande)	précision de l'ordre de 1,5%	étalonnage par comparaison avec un pyranomètre de référence à Grignon	1 m (petit mat à côté)
flux de chaleur dans le sol	plaquette fluxmètre Heat Flow Transducer 3.1 (Radiation and Energy Balance Systems, INC., USA)			2 - 5 cm dans le sol
température de surface du sol	système de 6 thermocouples cuivre-constantan AWG 24 (Thermoelectric, Limeil Brevannes, France) montés en série, maintenus en contact avec la surface à l'aide d'une tige en plastique radiothermomètre à poste fixe 4000 Everest	angle de visée 15°C précision 0,1°C		surface du sol
températures du sol	système de thermocouples cuivre-constantan AWG 30 (Thermoelectric, Limeil Brevannes, France) montés en série au nombre de 4, 4, 3, 2, et 1, respectivement à chaque profondeur de mesure			2, 5, 10, 20 et 40 cm
humidité volumique du sol traitement non enfoui en 1993 les 2 traitements en 1994	réflectométrie dans le domaine temporel (mesure de la constante diélectrique apparente du sol, fonction directe de l'humidité volumique), 1502 metallic TDR module d'acquisition (Campbell, Shepshed, UK) réflectomètre (Tektronix Inc., Beaverton, OR, USA)			2, 5, 10, et 50 cm 5 et 10 cm
mouillage	résistances en cuivre			1,5 m

Tableau III.B.3 : estimation des erreurs sur la mesure de concentration en ammoniac atmosphérique avec les analyseurs en chimiluminescence

gamme de concentrations	1 993	1 994
0 - 10 ppbv	130%	110%
10 - 20 ppbv	70%	70%
20 - 50 ppbv	50%	45%
50 - 100 ppbv	30%	30%
100 - 200 ppbv	30%	25%
200 - 300 ppbv	15%	10%
300 - 500 ppbv	15%	5%
500 - 1000 ppbv	10%	5%
> 1000 ppbv	7%	-

Tableau III.B.4 : estimation des erreurs sur le gradient en ammoniac atmosphérique liées à la sous-estimation de la période de mise à l'équilibre des analyseurs en chimiluminescence

gamme de concentrations	non enfoui	enfoui	valeur retenue
0 - 5 ppbv	23,8%	14,8%	15,0%
5 - 10 ppbv	5,3%	2,1%	3,5%
10 - 20 ppbv	2,8%	1,9%	2,0%
20 - 50 ppbv	1,8%	1,5%	1,5%
50 - 100 ppbv	1,4%	1,5%	1,5%
100 - 200 ppbv	2,0%	2,0%	2,0%
200 - 500 ppbv	2,4%	4,3%	3,0%
500 - 1000 ppbv	5,1%	4,6%	5,0%
> 1000 ppbv	4,9%	-	5,0%

Traitement des données et calcul du flux

La méthode et les étapes du calcul des flux sont présentées dans l'annexe 1 et récapitulées sur la figure (1.A.7) de cette annexe.

Pour l'interpolation des flux pendant les périodes où les concentrations en ammoniac n'ont pas été mesurées, nous avons utilisé le modèle de volatilisation présenté précédemment, en choisissant la concentration en azote ammoniacal en surface de telle sorte que les flux instantanés et cumulés du jour précédent et du jour suivant ces périodes soient bien estimés. Ceci a été fait dans le but de pouvoir calculer les pertes totales, en 1994 notamment, puisque ce calcul n'a pas été appliqué pour les valeurs manquantes du jour de l'épandage en 1993.

Calcul d'erreur

Dans une optique d'intercomparaison de méthodes, nous avons cherché à caractériser précisément les erreurs sur l'estimation des flux. Ces dernières sont liées à l'indétermination non seulement sur la concentration en ammoniac atmosphérique, mais surtout sur le gradient de cette concentration. L'erreur sur le gradient de concentration mesuré avec les analyseurs en chimiluminescence est la résultante de quatre types d'erreur :

- erreur de l'estimation de la concentration en ammoniac atmosphérique directement lié à la précision de l'analyseur en chimiluminescence utilisé;
- erreur due au passage de l'air dans le tube et dans l'électrovanne, et à l'adsorption et la désorption de l'ammoniac, qui pourrait conduire à une sous-estimation des gradients;
- erreur due au décalage des prélèvements entre les deux niveaux de mesure;
- erreur due à la lenteur de mise à l'équilibre des analyseurs en chimiluminescence.

Seule l'erreur liée à l'adsorption et la désorption de l'ammoniac n'a pas été quantifiée lors des expérimentations, mais nous pouvons considérer qu'elle est négligeable pour les longueurs de tuyaux utilisées, et pour les temps de mise à l'équilibre observés (Mennen *et al.*, 1996).

• Erreur sur la concentration

L'erreur relative sur la concentration doit être inversement proportionnelle à la concentration mesurée, parce que l'erreur de mesure est à peu près fixe. Elle doit en outre être plus forte en fin d'expérimentation, suite à la dérive des rendement des fours et du "zéro" de l'analyseur : l'incertitude liée à l'application des coefficients d'étalonnage est croissante. Elle doit être plus forte en 1993 qu'en 1994, car l'entretien des analyseurs était moins régulier. Nous sommes partis de l'hypothèse que plus il y avait de corrections à faire sur les données brutes (valeur mesurée) avec les coefficients d'étalonnage, plus l'erreur sur la concentration était grande. L'erreur est donc estimée par l'écart moyen, en valeur absolue, entre la valeur de concentration brute et la valeur de la concentration après application des coefficients d'étalonnage, sur différentes gammes de concentrations (tableau III.B.3). Telle qu'elle a été estimée, elle répond bien aux critères imposés.

• Erreur liée au décalage de prélèvement entre les deux niveaux de mesure

Elle a été calculée à partir des mesures faites au même niveau de prélèvement suite au dysfonctionnement de l'électrovanne en 1993 et en 1994 sur les traitements non enfouis pendant les toutes premières heures après la mise en place de la méthode aérodynamique. C'est la moyenne des valeurs absolues des différence entre les concentrations mesurées sur deux périodes de 5 ou 7,5 mn consécutives. Elle est comprise entre 0% et 29% en 1993 et entre 6 et 47% en 1994. En moyenne, on obtient 5 (±5)% en 1993 et 8 (±7)% en 1994. Cette période n'est pas représentative de l'ensemble de la période de volatilisation : nous avons retenu une erreur de 10% pour les deux années. Elle est directement appliquée à la concentration, en plus de l'erreur précédente.

Tableau III.B.5 : calcul d'erreur sur les flux d'ammoniac estimés à l'aide de la méthode aérodynamique avec les analyseurs en chimiluminescence en 1994

sources d'erreur prises en compte	erreur sur le flux (en kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j)	
	limite inférieure	limite supérieure
mesure de la concentration	- 2,6	3
erreur précédente et décalage des prélèvements	- 3,3	4
erreurs précédentes et mise à l'équilibre	- 3,7	5
erreurs précédentes et mesure des gradients de température et de vitesse du vent	- 3,7	4,5

Tableau III.B.6 : calcul d'erreur sur les pertes cumulées estimées à l'aide de la méthode aérodynamique avec les analyseurs en chimiluminescence en 1994

sources d'erreur prises en compte	traitement non enfoui erreur sur le cumul (en %)		traitement enfoui erreur sur le cumul (en %)	
	limite inférieure	limite supérieure	limite inférieure	limite supérieure
mesure de la concentration	- 9,5	10	-18	18
erreur précédente et décalage des prélèvements	-19	25	-42	69
erreurs précédentes et mise à l'équilibre	-16	29	-40	73

• Erreur due à la sous-estimation de la période de mise à l'équilibre

Elle a été calculée à partir des données de 1993, année au cours de laquelle nous avons enregistré les moyennes des concentrations sur une période de 1 ou 2 mn selon les analyseurs, et, parallèlement, sur 2 ou 3 mn, respectivement. Elle est estimée par la différence entre la concentration mesurée sur 2 mn et celle mesurée sur 1 mn (respectivement 3 et 2 mn) pour le même niveau et pour la même période de mesure. L'erreur reste inférieure à la précision de la mesure (tableau III.B.4), ce qui confirme que le temps était suffisant pour que l'équilibre soit atteint. Elle est appliquée directement sur le gradient, en terme de sous-estimation de ce gradient.

L'erreur pour la méthode aérodynamique simplifiée a été calculée à partir de ces erreurs sur le gradient de concentration, auxquelles ont été ajoutées des erreurs de 10% sur le gradient de la vitesse du vent et sur le gradient de la température de l'air. Elle représente l'erreur maximale qui peut être faite sur le calcul du flux, plus qu'une erreur moyenne. L'estimation de l'erreur sur le cumul nécessite de connaître l'erreur pendant les périodes des flux manquants. Elle a été prise égale à la moyenne des erreurs des périodes encadrant les périodes de flux manquants.

L'erreur globale sur les flux instantanés est faible, de l'ordre de quelques kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j (tableau III.B.5). La contribution la plus importante à cette erreur est celle de l'incertitude sur la mesure de la concentration par l'analyseur en chimiluminescence. Les erreurs sur les estimations des gradients de température et de vitesse du vent sont suffisamment faibles pour ne pas modifier les erreurs maximales sur le flux instantané.

L'incertitude sur les cumuls devient non négligeable, notamment pour le traitement enfoui, où les concentrations, les gradients et les flux sont plus faibles (tableau III.B.6).

2. Méthode du bilan de masse

Le principe de cette méthode et ses conditions d'application sont détaillés en annexe 1. Elle assimile le flux de l'ammoniac (Φ_{NH_3}) issu de la parcelle épandue à son flux horizontal traversant un plan vertical situé à une distance connue (X) du bord de la parcelle (Denmead et al., 1977; Leuning *et al.*, 1985; Stevens & Logan, 1987) selon la relation :

$$\Phi_{NH_3} = \frac{1}{X} \times \int_{z_0}^{z_b} u \times (\rho_{NH_3} - \rho_{oNH_3}) \times dz \qquad \text{(III.B.2)}$$

où z_b est la hauteur de la couche limite à l'abscisse X et z_0 la longueur de rugosité.

Dispositif

Pour utiliser cette méthode dans les meilleures conditions, nous avons utilisé 5 niveaux de mesure des concentrations et des vitesses du vent (Denmead, 1983), réparties à peu près logarithmiquement à partir de la surface jusqu'à une hauteur devant être située au-dessus de la couche limite (figure III.B.4). Cette dernière hauteur donnait la concentration atmosphérique ambiante (ρ_{oNH_3}) (Jarvis *et al.*, 1989). La limite basse était donnée par la hauteur du capteur d'ammoniac utilisé, un barboteur d'environ 40 cm de haut. Pour des distances au bord d'attaque de moins de 40 mètres, nous avons choisi les hauteurs moyennes suivantes : 0,45 m, 0,80 m, 1,50 m, 2,50 m et 5 m. Les hauteurs des 2 niveaux bas ont un peu varié lors des déplacements. La direction du vent était mesurée, pour le calcul du fetch.

Capteurs

Les capteurs de vitesse et de direction du vent sont présentés dans les tableaux III.B.1 et 2.

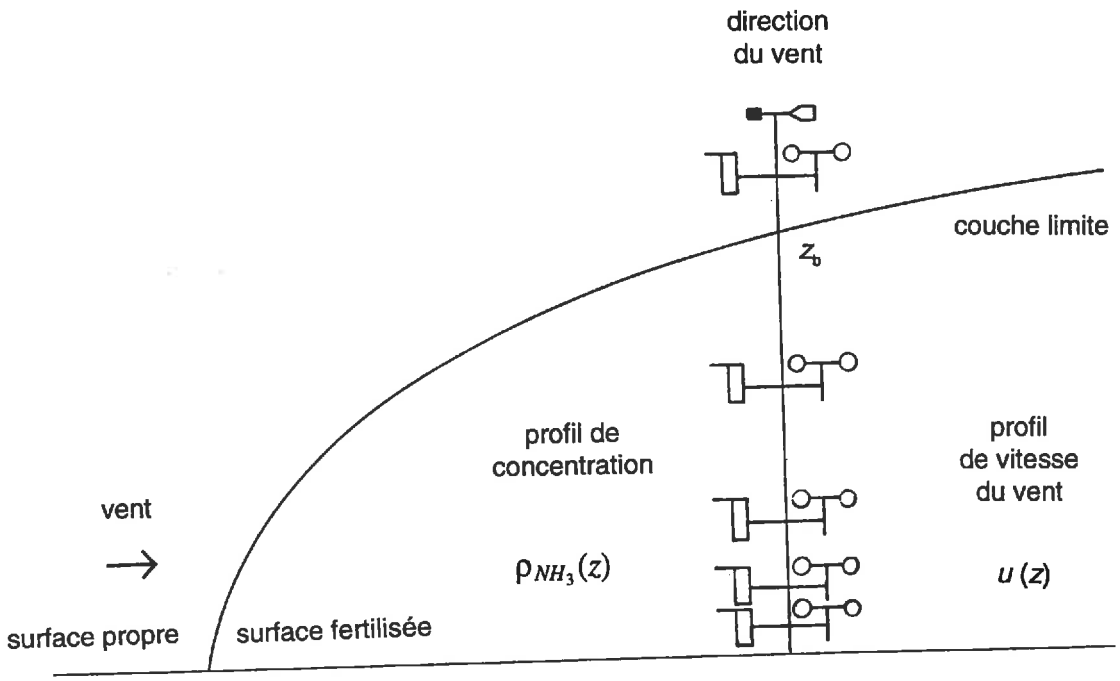


Figure III.B.4 : dispositif de la méthode du bilan de masse

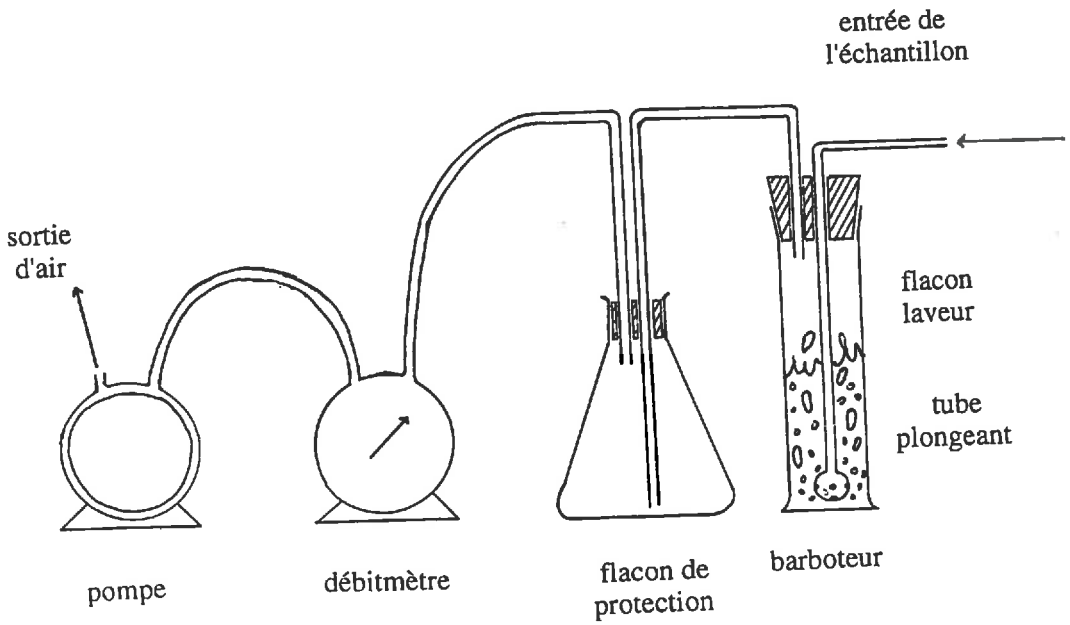


Figure III.B.5 : schéma d'un barboteur

La concentration était mesurée par piégeage dynamique de l'ammoniac selon un système de barbotage dans 50 ml d'une solution d'acide sulfurique 0,072 N (figure III.B.5). Pour augmenter la surface d'échange entre l'air et la solution, l'extrémité du tube plongeant avait la forme d'une sphère percée de 5 petits trous. Le débit (environ 210 l/h) était mesuré avec un débitmètre Gallus 2000 (Schlumberger, Reims, France).

Une étude du rendement du piégeage avait été effectuée préalablement après un épandage de lisier sur une plus petite parcelle, par passage de l'air dans deux barboteurs successifs. Le rendement d'un tel système est très bon (97 %), et stable pour toutes les gammes de concentration.

La concentration en ions ammonium était déterminée ultérieurement avec un analyseur en colorimétrie à flux continu (RFA 300, Perstcorp Analytical, Sylver Spring, USA) selon la méthode au salicylate-hypochlorite, dérivée de celle du bleu indophénol de Berthelot (1859).

Les temps de prélèvement (tableau III.B.7) ont été déterminés selon plusieurs critères :

- le suivi de la volatilisation devait être fait au pas de temps le plus fin possible;
- la concentration de la solution devait être comprise entre 0,1 et 1 mg/l; au-dessus, il fallait la diluer pour être dans les gammes de concentrations de l'analyseur par colorimétrie; en dessous, la mesure de concentration n'était plus assez précise;
- les temps de prélèvement des 5 niveaux étaient les mêmes; pourtant, la concentration du niveau bas était, surtout en début de volatilisation, beaucoup plus élevée que celle du niveau le plus haut (jusqu'à 100 fois; certains échantillons ont dû être dilués).

La précision de la mesure dépend essentiellement de la précision de l'analyse en phase aqueuse. Elle est meilleure pour les solutions les plus concentrées. Elle est estimée à 10-20% pour les très faibles concentrations mesurées avant l'apport, sur le niveau haut après l'apport, ou en fin de période de volatilisation (5 à 15 ppbv) et à 1-5% pour les concentrations plus élevées près de la surface du sol juste après l'épandage.

Emplacements et déplacements des mâts

Le but de l'utilisation de cette méthode, était le suivi de la volatilisation pendant les premières heures suivant le début de l'épandage, c'est-à-dire lorsque la largeur de la bande épandue était trop faible pour appliquer la méthode aérodynamique. L'épandage a donc été effectué selon une direction perpendiculaire à la direction du vent, et a commencé par le bord de la parcelle situé au vent. Dès que la première bande de passage aller-retour était épandue, et éventuellement enfouie, le mât du bilan de masse était installé à moins d'un mètre sous le vent de la bande fertilisée, à mi-parcours entre les deux extrémités (70 m de long). La mesure commençait quelques minutes seulement après le début de l'épandage. Elle durait ensuite approximativement 45 mn, le temps de remplir la tonne, d'apporter le lisier sur le reste de la bande, au-delà des 70 m, de remplir la tonne à nouveau pour épandre l'autre bande sur les 70 premiers mètres. Cette procédure a été suivie pour les trois premières bandes. Après l'épandage de la troisième bande, le mât n'a plus été déplacé, pour que la distance entre le mât et le bord de la parcelle ne soit pas trop grande, de telle sorte que le niveau haut de mesure soit situé au-dessus de la couche d'air contaminée par l'épandage. Pour la parcelle non enfouie épandue en premier, le suivi de la volatilisation d'ammoniac a ainsi duré 24 heures, alors que pour la deuxième parcelle, le traitement enfoui, le suivi a été prolongé jusqu'au quatrième jour après l'épandage.

Acquisition des données

Les vitesses de vent et la direction étaient scrutées toutes les 5 s et moyennées sur 15 mn par des acquisitions de données (21X, Campbell, Shepshed, Grande Bretagne). Les volumes d'air analysés étaient obtenus par lecture directe sur les compteurs, la sortie analogique s'étant révélée trop peu précise (une impulsion tous les 10 litres), alors que la précision à la lecture était de 0,1 litre. Les flacons et tubes plongeants étaient changés entre chaque période de prélèvement. On mesurait les volumes de solution restants (précision 0,1 ml) et les conditionnait pour analyse.

Tableau III.B.7 : bilan de masse
(les erreurs associées ont été calculées, et sont présentées entre parenthèses)

a. traitement non enfoui

n°	période de prélèvement	concentration en ammoniac atmosphérique (μg de $N\text{-}NH_3$ / m^3)					distance au bord ouest / sud de la parcelle	direction du vent moyenne sur la période	fetch moyen sur la période
		à 0,44 m	à 0,81 m	à 1,50 m	à 2,50 m	à 5,00 m	(m)	(degrés)	(m)
1	j 75, 8h34 - 9h05	179 (9)	136 (9)	26 (8)	9 (9)	4 (8)	15,8 / 34,4	250	16,9 (0,3)
2	j 75, 9h33 - 10h17	311 (7)	184 (6)	74 (6)	29 (6)	9 (6)	28,0 / 40,0	265	28,2 (0,3)
3	j 75, 10h34 - 11h27	319 (5)	168 (5)	72 (5)	37 (5)	10 (5)	31,6 / 45,9	262	31,9 (0,3)
4	j 75, 11h37 - 12h20	238 (6)	142 (7)	71 (6)	51 (6)	6 (6)	31,6 / 45,9	285	32,8 (0,4)
5	j 75, 12h33 - 13h36	206 (4)	125 (5)	52 (4)	22 (4)	11 (4)	31,6 / 45,9	282	32,8 (0,4)
6	j 75, 13h47 - 14h45	211 (5)	120 (5)	61 (4)	26 (5)	7 (5)	31,6 / 45,9	284	32,7 (0,4)
7	j 75, 14h54 - 16h05	184 (4)	108 (4)	45 (4)	15 (3)	8 (4)	31,6 / 45,9	281	32,4 (0,4)
8	j 75, 16h17 - 17h58	147 (3)	91 (3)	42 (2)	22 (3)	13 (3)	31,6 / 45,9	262	32,1 (0,3)
9	j 75, 18h12 - 21h14	117 (1)	10 (1)	29 (1)	13 (1)	7 (1)	31,6 / 45,9	264	32,5 (0,4)
10	j 75, 21h22 - 24h04	111 (2)	67 (2)	30 (2)	13 (2)	9 (2)	31,6 / 45,9	239	37,1 (0,8)
11	j 76, 0h19 - 4h20	88 (1)	52 (2)	22 (1)	10 (1)	6 (1)	31,6 / 45,9	246	34,7 (0,3)
12	j 76, 4h27 - 8h19	86 (1)	56 (2)	24 (1)	10 (1)	5 (1)	31,6 / 45,9	244	35,7 (0,3)

b. traitement enfoui

n°	période de prélèvement	concentration en ammoniac atmosphérique (μg de $N\text{-}NH_3$ / m^3)					distance au bord ouest / sud de la parcelle (m)	direction du vent moyenne sur la période (degrés)	fetch moyen sur la période (m)
		à 0,44 m	à 0,81 m	à 1,50 m	à 2,50 m	à 5,00 m			
1	j 76, 8h39 - 9h53	156 (4)	92 (4)	24 (4)	8 (4)	4 (4)	19,5 / 42,0	263	19,7 (0,3)
2	j 76, 10h03 - 11h12	188 (4)	89 (4)	37 (4)	22 (4)	2 (4)	30,1 / 42,0	263	30,4 (0,3)
3	j 76, 11h21 - 13h15	163 (3)	96 (2)	46 (2)	25 (2)	30 (2)	36,5 / 42,0	271	37,3 (0,4)
4	j 76, 13h21 - 15h15	136 (3)	90 (2)	61 (2)	39 (2)	16 (2)	36,5 / 42,0	299	44,9 (1,2)
5	j 76, 15h25 - 17h09	108 (3)	71 (2)	39 (3)	22 (3)	17 (3)	36,5 / 42,0	264	41,4 (0,8)
6	j 76, 17h14 - 18h15	84 (5)	61 (5)	28 (5)	14 (4)	13 (4)	36,5 / 42,0	270	37,3 (0,4)
7	j 76, 18h24 - 21h25	72 (2)	47 (2)	22 (2)	12 (2)	11 (2)	36,5 / 42,0	232	45,5 (1,2)
8	j 76, 21h37 - 24h11	64 (2)	48 (2)	31 (2)	12 (2)	13 (2)	36,5 / 42,0	224	49,5 (1,6)
9	j 77, 0h21 - 4h16	55 (1)	38 (1)	19 (1)	14 (1)	6 (1)	36,5 / 42,0	214	48,2 (1,5)
10	j 77, 4h21 - 7h10	54 (2)	37 (2)	22 (2)	11 (2)	6 (2)	36,5 / 42,0	218	52,5 (1,9)
11	j 77, 7h16 - 9h18	58 (2)	48 (2	24 (2)	14 (2)	5 (2)	36,5 / 42,0	217	52,4 (1,9)
12	j 77, 9h30 - 11h10	64 (3)	54 (3)	33 (3)	15 (3)	1 (3)	36,5 / 42,0	223	53,0 (2,0)
13	j 77, 11h17 - 14h05	80 (2)	53 (2)	27 (2)	17 (2)	4 (2)	36,5 / 42,0	219	51,5 (1,8)
14	j 77, 14h18 - 16h41	68 (2)	48 (2)	42 (2)	12 (2)	13 (2)	36,5 / 42,0	225	51,6 (1,8)
15	j 77, 16h47 - 18h50	67 (2	45 (2)	30 (2)	13 (2)	5 (2)	36,5 / 42,0	220	54,4 (2,1
16	j 77-78, 18h53 - 7h42	69 (1)	45 (1)	20 (1)	11 (1)	4 (1)	36,5 / 42,0	221	52,3 (1,9)
17	j 78, 7h56 - 11h00	60 (2)	41 (2)	17 (2)	9 (1)	4 (2)	36,5 / 42,0	224	51,2 (0,9)
18	j 78, 11h06 - 14h07	53 (2)	36 (2)	16 (2)	10 (2)	4 (2)	36,5 / 42,0	233	45,8 (0,6
19	j 78, 14h10 - 17h23	42 (1)	37 (2)	15 (1)	8 (1)	7 (1)	36,5 / 42,0	228	49,5 (0,7)
20	j 78-79, 17h29 - 8h36	22 (1	19 (1)	12 (1)	0 (1)	3 (1)	36,5 / 42,0	236	50,7 (1,8)
21	j 79, 843 - 11h51	35 (2)	25 (2)	12 (1)	8 (2)	4 (2)	36,5 / 42,0	240	45,2 (1,2)
22	j 79, 11h53 - 15h06	37 (1)	29 (2)	11 (1)	7 (1)	2 (1)	36,5 / 42,0	218	53,2 (1,8)
23	j 79, 15h12 - 17h17	30 (2)	33 (4)	12 (1)	7 (2)	3 (2)	36,5 / 42,0	219	51,0 (1,7
24	j 79-80, 19h22 - 8h30	27 (1)	40 (3)	10 (1)	6 (1)	3 (1)	36,5 / 42,0	222	43,7 (1,1)

Traitement des données et calcul du flux

Il existe plusieurs méthodes d'intégration des profils de concentration et de vitesse du vent (annexe 1). La méthode analytique de Ryden & McNeill (1984) exprimant la concentration en fonction du logarithme népérien de la hauteur ne décrivait pas les profils de manière adéquate : les profils calculés de cette manière n'étaient pas assez concaves. Nous pouvons d'ailleurs noter que cette remarque est aussi valable pour les profils de concentration de Ryden & McNeill (1984). L'équation rendant le mieux compte de la forme de ces profils s'est avérée être un polynôme quadratique du logarithme népérien de la hauteur (figure III.B.6).

Le calcul du fetch se fait à partir de la direction du vent et de la distance minimale au bord d'attaque. La valeur du cosinus de la moyenne de la direction du vent sur 15 mn n'est pas le reflet exact de la moyenne des cosinus des directions du vent. L'erreur associée à cette façon de procéder est généralement faible (moins de 5%), parce que les directions de vent sur une période d'échantillonnage n'ont pas été trop fluctuantes. Il aurait cependant été plus judicieux de calculer le cosinus entre la direction du vent et la perpendiculaire au bord de la parcelle à chaque pas de scrutation, et de moyenner ce cosinus tous les quarts-d'heure, pour calculer le fetch moyen.

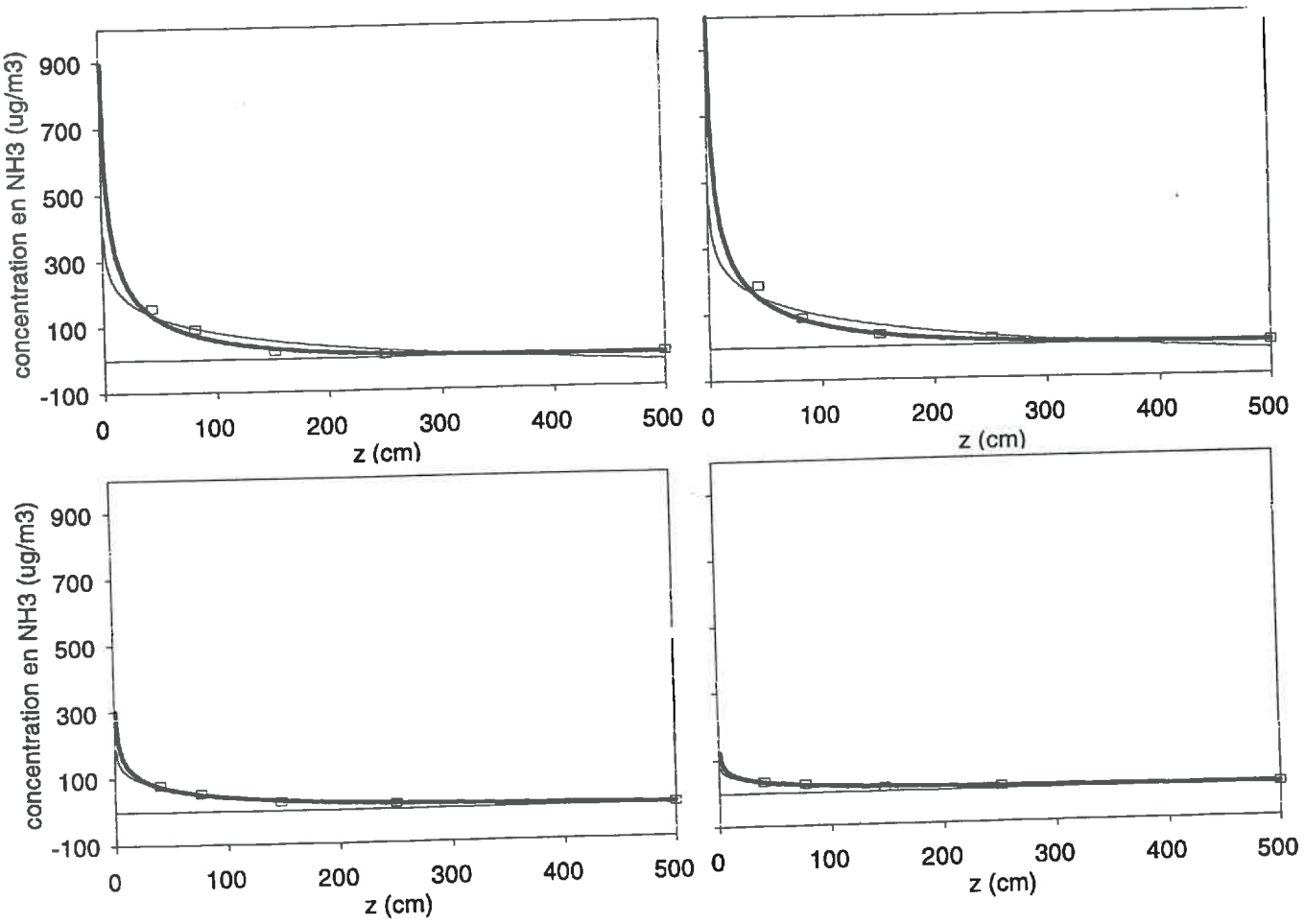


Figure III.B.6 : comparaison d'ajustements des profils de concentration en ammoniac mesurée (carrés) avec des équations linéaires (en traits fins) et des équations quadratiques (en traits épais) du logarithme de la hauteur

Calcul d'erreur

Dans ce cas, contrairement à la méthode aérodynamique simplifiée, le prélèvement à chacun des niveaux est simultané. L'erreur sur l'estimation des profils de concentrations en ammoniac atmosphérique résulte de deux erreurs :

- erreur sur l'estimation de la concentration en ammoniac atmosphérique;
- erreur sur la mesure de la vitesse du vent;
- erreur sur la description de la forme du profil de concentration et de vitesse du vent.

• Erreur sur la concentration en ammoniac atmosphérique

L'erreur sur la concentration résulte directement des erreurs d'analyse, d'estimation des volumes d'air analysés (débit) et des volumes de solution de barbotage; il s'est avéré que l'incertitude sur la concentration est due à 90% à la précision de l'analyse. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau III.B.7.

• Erreur sur la description de la forme du profil

Tableau III.B.8 : comparaison des flux selon les modes d'intégration des profils pour la méthode du bilan de masse (BM1 : équation linéaire de ln(z) et BM2 : équation quadratique de ln(z); z : hauteur au-dessus de la surface du sol)

	traitement non enfoui			traitement enfoui		
	flux (kg de N-NH_3/ha/j)		écart sur le flux (%)	flux (kg de N-NH_3/ha/j)		écart sur le flux (%)
	BM1	BM2	BM1 / BM2	BM1	BM2	BM1 / BM2
1	43,1	32,3	-33,5	29,3	22,4	-30,5
2	46,4	41,0	-13,1	19,9	22,3	10,6
3	52,4	56,3	6,9	10,7	19,1	44,0
4	42,9	43,4	1,1	13,1	11,3	-15,7
5	29,5	29,2	-1,1	4,1	5,4	24,0
6	23,7	23,7	0,1	5,1	5,5	8,0
7	24,1	22,7	-6,2	1,6	2,1	23,1
8	19,6	21,2	7,6	2,2	2,8	21,0
9	10,7	11,3	5,3	2,2	3,4	34,0
10	10,0	10,7	6,8	2,7	3,9	30,6
11	8,8	9,6	8,6	3,9	5,2	25,1
12	6,7	6,6	-1,6	7,5	7,8	3,8
13				9,3	9,8	4,9
14				7,4	10,9	32,4
15				4,7	5,5	14,6
16				4,5	4,9	7,2
17				3,0	5,8	47,8
18				5,4	6,9	21,0
19				3,6	6,10	41,2
20				0,5	1,0	53,5
21				1,6	2,7	42,2
22				2,5	3,3	23,0
23				2,0	2,6	23,3
24				2,2	2,1	-6,6

Nous avons estimé l'erreur liée à la description de la forme du profil en comparant les deux modes d'intégration analytique des profils de concentration et de vitesse du vent, celle classiquement utilisée, une équation linéaire du logarithme de la hauteur, et celle que nous avons utilisée pour calculer les flux, une équation quadratique du logarithme de la hauteur.

Les écarts de quelques kg/ha/j entre les deux modes d'intégration des profils ne sont pas négligeables (tableau III.B.8) : en moyenne ±2,1 pour le traitement non enfoui et ±1,7 pour le traitement enfoui, et compris entre ±0,1 et ±10,8 kg/ha/j. Les écarts sont les plus forts pour les flux les plus élevés. C'est à ce moment que la forme des profils, très concave, est la moins bien rendue par une simple fonction linéaire du logarithme de la hauteur. Dans le cas des flux plus faibles, les écarts sont plus faibles, mais les écarts relatifs sont élevés, notamment dans le cas de la parcelle enfouie : ils sont en moyenne de 24,5% pour la parcelle enfouie contre seulement 2,1% pour la parcelle non enfouie, pour des écarts moyens de flux peu différents.

Entre les deux modes d'intégration, la différence sur les cumuls reste cependant faible, notamment pour le traitement non enfoui, avec 0,12 kg de $N\text{-}NH_3$/ha, contre 0,96 pour le traitement enfoui, sur 24 h. Ceci représente 0,63% du bilan des pertes à 24 h dans le premier cas et 12,8% dans le deuxième cas. Sur 4 jours, l'écart de 3,1 kg de $N\text{-}NH_3$/ha entre les deux modes d'intégration des profils représente 15,9% des pertes cumulées, pour le traitement enfoui.

Pour la méthode du bilan de masse, il faut en outre tenir compte de l'erreur dans l'estimation du fetch, qui dépend essentiellement de la précision de la mesure de la direction du vent.

3. Méthode agronomique du bilan ^{15}N

Le principe de cette méthode et ses conditions d'application sont détaillés en annexe 1. Cette méthode consiste à suivre et à quantifier le devenir de l'azote ammoniacal apporté dans le sol : les pertes par voies gazeuses (volatilisation et dénitrification) sont déduites du défaut de bilan (Recous *et al.*, 1992).

Cette méthode a été mise en place par le laboratoire d'Agronomie du Centre INRA du Rheu.

Dispositif

Les essais pour la méthode du bilan ^{15}N sont implantés au sein des parcelles de 2 ha. Les mêmes traitements ont été mis en place sur des placettes de 8 m^2, bâchées au moment de l'épandage sur les grandes parcelles. Il y avait trois répétitions par traitement. Le lisier était prélevé dans une des tonnes servant à l'épandage des grandes parcelles. Il a été enrichi en sulfate d'ammonium marqué $(^{15}NH_4)_2SO_4$. L'épandage a été réalisé manuellement avec un arrosoir. L'enfouissement a posé plus de problèmes. En 1993, un simple crochetage manuel à 10 cm a simulé l'enfouissement; cette procédure n'était pas satisfaisante, car elle déplaçait le lisier au sein de la placette plus qu'elle ne l'enfouissait. En 1994, l'enfouissement a été réalisé avec le cultivateur, des essais préalables ayant montré que, moyennant quelques précautions, il n'y avait pas de perte de lisier enrichi du fait du passage des couteaux (Morvan, comm. pers.). Les quantités de lisier apportées n'ont pas été tout à fait identiques à celles des grandes placettes, et en raison de leur enrichissement, la dose d'azote ammoniacal était légèrement plus élevée (tableau III.B.9).

Pas de temps et horizons de mesure

Le pas de temps des prélèvements est adapté aux processus que l'on cherche à caractériser : la description de la cinétique de volatilisation d'ammoniac, nécessite d'intensifier les prélèvements pendant les six premiers jours après l'apport, alors que pour la nitrification et l'immobilisation, ils doivent s'étaler sur un mois (tableau III.B.10).

Tableau III.B.9 : dose de lisier, concentration et quantité d'azote ammoniacal apporté sur les placettes

année	1993		1994	
traitement	parcelle enfouie	parcelle non enfouie	parcelle enfouie	parcelle non enfouie
azote ammoniacal (kg de N /m^3)	1,661	1,661	1,19	1,19
excés isotopique (%)	1,083	1,110	1,853	1,899
dose de lisier (m^3/ha)	68	68	110	110
dose d'azote ammoniacal (kg de N / ha)	113	113	131	131

Tableau III.B.10 : planning des prélèvements pour le bilan ^{15}N

n°	1993 parcelle non enfouie	1993 parcelle enfouie	jours après apport	1994 parcelle non enfouie	1994 parcelle enfouie	jours après apport
D0	9 mars (j 68), 14h00	9 mars (j 68), 14h00	0	16 mars (j 75), 11h30	17 mars (j 76), 9h00	0
D1	10 mars (j 69), 14h00	10 mars (j 69), 14h00	1	17 mars (j 76), 14h00	18 mars (j 77), 9h00	1
D2	11 mars (j 70), 8h00	11 mars (j 70), 8h00	2	18 mars (j 77), 10h00	19 mars (j 78), 9h30	2
D3	13 mars (j 72), 9h00	13 mars (j 72), 9h00	4	20 mars (j 79), 10h00	21 mars (j 80), 9h00	4
D4	15 mars (j 74), 8h00	15 mars (j 74), 8h00	6	22 mars (j 81), 9h00	23 mars (j 82), 9h00	6
D5	22 mars (j 81), 8h00	22 mars (j 81), 8h00	13	28 mars (j 87), 8h00	29 mars (j 88), 8h00	12
D6	5 avril (j 95), 8h00	5 avril (j 95), 8h00	27	11 avril (j 101), 8h00	11 avril (j 101), 8h00	26 / 25

La pluie ayant été faible en 1993 et au début de l'année 1994, le lessivage en-dessous de 25 cm est estimé nul pendant ces périodes. Les prélèvements n'ont donc concerné que les horizons 0-10 cm et 10-25 cm. En fin d'expérimentation, un prélèvement sur l'horizon 25-50 cm a confirmé que le lessivage avait été nul en 1993, et a permis de compléter le bilan en 1994.

Echantillonnage et conditionnement

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une sonde tubulaire de type Pluchet de diamètre 6 cm pour les horizons de surface, et d'une tarière hélicoïdale de diamètre 4,5 cm pour l'horizon 25-50 cm. Les échantillons de chacune des placettes sont des mélanges de 9 prélèvements par horizon. L'utilisation d'une planche en bois percée de 9 trous permet de normaliser la procédure et de protéger la surface du sol pendant l'échantillonnage (Recous *et al.*, 1992).

Les échantillons de sol ont alors été conditionnés très rapidement : après homogénéisation, deux sous-échantillons de 100g ont été stockés au congélateur avant analyse.

Analyse

Les étapes de l'analyse des échantillons sont présentées sur la figure III.B.7 (Morvan, 1993).

Le dosage de l'ammonium et du nitrate ^{14}N a été réalisé en colorimétrie à flux continu (RFA 300, Perstcorp Analytical, Sylver Spring, USA) par le Laboratoire d'Agronomie.

Les analyses d'azote en vue de la mesure de l'excès isotopique ont été réalisées selon la méthode de Dewarda. Les distillats obtenus par cette méthode ont été titrés, légèrement acidifiés avec de l'acide sulfurique, puis concentrés par évaporation. Les excès isotopiques de la fraction ammoniacale, de la fraction nitrique et de la fraction organique du sol ont ensuite été mesurés au Laboratoire INRA de l'Unité d'Agronomie de Laon, avec un spectromètre de masse de type VG SIRA 9 relié à un analyseur Carbo Erba. (Recous *et al.*, 1988 et 1992). La teneur et l'excès isotopique de l'azote total ont également été déterminés par cette méthode "on line".

Calcul des pertes par voie gazeuse

A partir des excès isotopiques et des quantités d'azote contenues dans le compartiment minéral et dans le compartiment organique du sol, les flux d'azote entre chaque compartiment ont été calculés sur chaque intervalle de temps. Le devenir du composé marqué dans le sol est ainsi quantifié (Mary & Recous, 1995; Morvan *et al.*, 1996). Les pertes gazeuses correspondent au défaut du bilan à chaque date. Ce calcul a été réalisé par le Laboratoire d'Agronomie du Rheu.

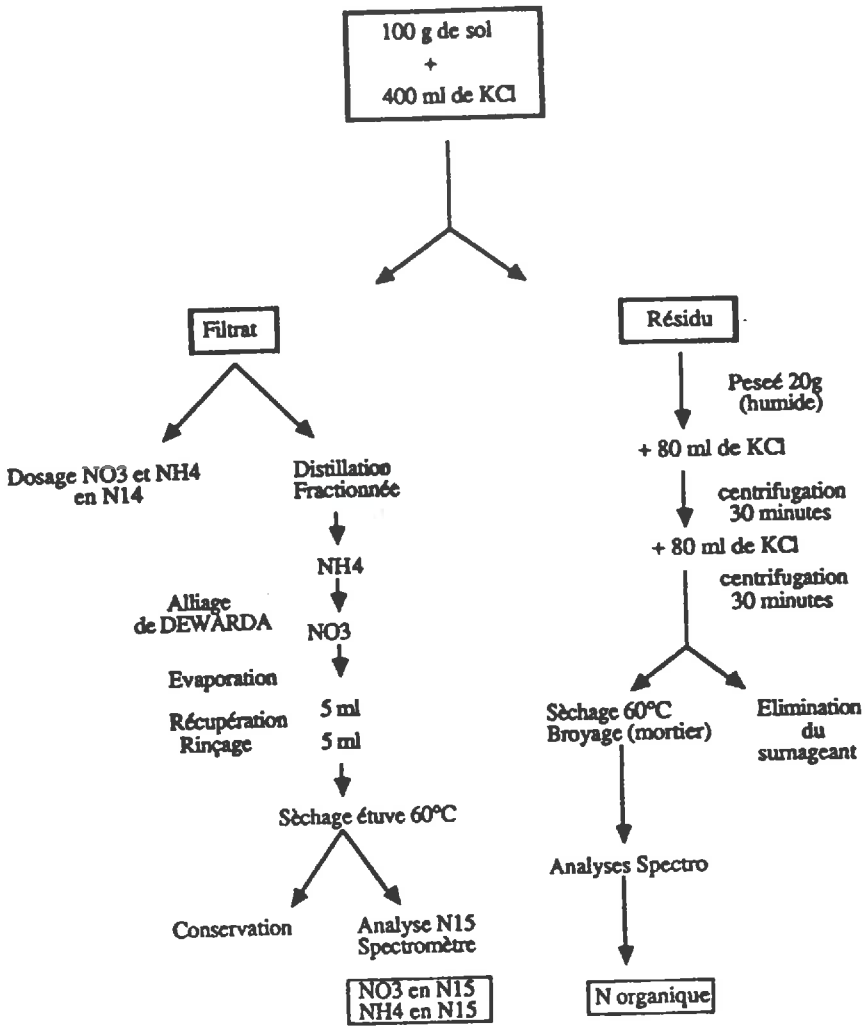


Figure III.B.7 : procédure de préparation des échantillons de sol pour la mesure de l'excès isotopique (Morvan, 1993)

C. Mesure des données, variables et paramètres impliqués dans le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac

Nous avons aussi mesuré les données et les variables d'entrée du modèle et les paramètres pouvant servir à des validations intermédiaires des différents modules ou, à défaut, à leur calage.

1. Caractérisation du système à l'épandage

Outre l'analyse classique du sol avant l'épandage les humidités pondérales initiales ont aussi été mesurées (tableau III.C.1), après séchage à l'étuve à 110°C pendant 48 h.

Après l'apport, la densité apparente du sol a été mesurée (tableau III.C.1). Les prélèvements de sol ont été effectués sur les placettes, avec un cylindre de 8 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, en surface et sur les horizons 0-10 cm et 10-25 cm. Après séchage et tamisage, le sol est pesé, et son poids rapporté au volume prélevé correspond à la densité apparente.

Tableau III.C.1 : humidité pondérale du sol avant l'épandage
et densité apparente après épandage et enfouissement

	1993		1994	
	humidité pondérale avant l'épandage (m^3/m^3)	densité apparente après l'apport (t/m^3)	humidité pondérale avant l'épandage (m^3/m^3)	densité apparente après l'apport (t/m^3)
Traitement non enfoui				
surface 0-5 cm	-	1,39	-	1,28
horizon 0-10 cm	0,1959	1,39	0,2472	1,27
horizon 10-25 cm	0,2056	1,42	0,2572	1,23
Traitement enfoui				
surface 0-5 cm		0,97	-	1,10
horizon 0-10 cm	0,1959	1,18	0,2472	1,21
horizon 10-25 cm	0,2056	1,36	0,2572	1,32

2. Suivi à un pas de temps journalier du complexe sol - lisier

En raison du rôle de l'infiltration du lisier dans les horizons de surface du sol et du rôle du pH sur le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac, nous avons suivi régulièrement l'évolution de l'humidité, de la teneur en azote ammoniacal et du pH des toutes premières couches de sol en 1994.

Profils sur les petites placettes et sur les grandes parcelles

Pour les 5 premières dates du bilan ^{15}N, des profils d'humidité et de teneur en azote ammoniacal ont été réalisés sur les placettes, sur 14 cm de profondeur, à raison de 6 sondages par

placette, avec une sonde de 6 cm de diamètre. Le profil était découpé en 7 couches de 2 cm d'épaisseur. Le conditionnement était réalisé immédiatement, les échantillons congelés. L'analyse a été réalisée ultérieurement, après extraction dans une solution de KCl, en colorimétrie à flux continu. Sur les grandes parcelles, l'humidité et la teneur totale en azote ammoniacal ont été déterminées de la même manière, pour l'horizon 0-10 cm, à raison de 3 répétitions par traitement (6 sondages par échantillons), les jours 1 et 6 après l'apport.

Le pH du sol était mesuré sur les échantillons prélevés dans les placettes, selon la procédure classique : après séchage des échantillons composites à l'air, le sol était dilué selon un rapport 1:2,5 dans l'eau distillée; après une agitation de 60 mn, une décantation de 30 mn, une agitation de 5 mn et une décantation de 30 mn, le pH était mesuré sous agitation avec une électrode KCl reliée à un pH-mètre électronique réalisant automatiquement les corrections de température. Il était étalonné avant et après chaque série de mesure, à l'aide de solutions tampon à pH 4 et 7.

Des profils de pH ont aussi été réalisés sur une profondeur de 10 cm, découpée en 5 couches de 2 cm d'épaisseur, sur les 4 premières dates de la méthode du bilan ^{15}N. La procédure classique de préparation des échantillons, décrite ci-dessus, est fortement perturbatrice pour le complexe sol-lisier. Pour ce suivi précis, nous avons cherché à limiter les pertes d'ammoniac et de dioxyde de carbone par volatilisation, dont nous avons vu qu'ils déterminaient le pH du sol et du lisier. L'analyse était effectuée peu après le prélèvement, après homogénéisation de l'échantillon, sans séchage. 20 g de l'échantillon étaient mélangés à 500 ml d'eau distillée. Le pH était mesuré sous agitation après seulement 15 mn d'agitation puis 30 mn de décantation dans un récipient fermé. Des essais préalables (Morvan, comm. pers.) avaient montré que ce traitement réduit permettait d'obtenir des valeurs analogues de pH sur les mêmes échantillons non séchés que par la méthode classique beaucoup plus longue et beaucoup plus perturbatrice.

En surface sur les grandes et les petites parcelles

L'évolution du pH de surface a été suivie beaucoup plus régulièrement (3 fois par jour) sur les placettes et sur les parcelles par le Laboratoire d'Agronomie du Rheu. Nous avons fait un suivi encore plus rapproché, notamment les premiers jours après l'apport (pas de temps horaire), sur les parcelles, sur le premier passage aller-retour de la tonne, selon la procédure réduite décrite précédemment, avec une électrode KCl reliée à un pH-mètre électronique (C425, Consort, Turnhout, Belgique). Les échantillons étaient des composites de 10 échantillons prélevés par léger raclage de la surface (lisier et sol); l'analyse était alors immédiate.

Nous sommes cependant conscients que ces pH mesurés après dilution, ne représentent pas le pH réel du complexe sol-lisier à la surface du sol, mais qu'ils en donnent une indication. Il aurait été préférable de mesurer le pH *in situ*, ce qui aurait supposé un autre équipement, plus adapté, comme des électrodes plates. Il serait quand même possible, moyennant quelques approximations de calculer le pH réel de ce complexe sol-lisier, connaissant sa composition relativement précisément, et la concentration en dioxyde de carbone près de la surface (Vallès, comm. pers.).

3. Suivi à un pas de temps horaire des variables micrométéorologiques

Une grande partie des paramètres micrométéorologiques ont été suivis avant et après l'apport de lisier (figure III.B.1). Certains d'entre eux ont été utilisés dans le calcul du bilan d'énergie. Les capteurs, hors le pluviomètre, étaient disposés sur le mât dit micrométéorologique de chacun des traitements. En 1994, le mât micrométéorologique du traitement enfoui n'était tout d'abord pas équipé de mesure d'humidité, qui était effectuée sur le mât bilan de masse. Ce n'est qu'à partir du jour 80 que la mesure d'humidité a été réalisée sur ce mât micrométéorologique.

Capteurs

Les capteurs utilisés, leurs principales caractéristiques, la maintenance nécessaire et les hauteurs de mesure sont présentés dans les tableaux III.B.1 et III.B.2.

Acquisition des données

Toutes les données, sauf l'humidité des couches de surface du sol, étaient relevées toutes les 5 s et moyennées sur 30 mn en 1993 et sur 15 mn en 1994 par des acquisitions de données (CR10, Campbell, Shepshed, Grande Bretagne). Les humidités du sol mesurées avec le TDR étaient relevées toutes les demi-heures par une acquisition de données semblable.

Calculs

La correction des coefficients d'étalonnage a été appliquée aux mesures de chaque capteur, à laquelle a été éventuellement ajoutée une correction d'après les comparaisons effectuées entre chacun des capteurs homologues des deux traitements avant épandage, pour les deux années.

Pour le bilan d'énergie, le rayonnement net était directement donné par le bilanmètre. Le flux conductif dans le sol a été calculé à partir du flux mesuré par la plaquette fluxmètre, corrigé de l'accumulation de chaleur sur la couche de sol située au-dessus du fluxmètre, à partir des températures du sol et de l'humidité de cette couche de sol. La densité de flux de chaleur sensible a été calculée par la méthode aérodynamique simplifiée (Itier, 1981). La densité de flux de chaleur latente a été obtenue par simple différence entre le rayonnement net et les autres densités de flux.

D. Protocoles annexes

1. Volatilisation d'ammoniac pendant l'épandage

Dans le cadre de la comparaison avec le méthode du bilan ^{15}N, il nous a paru important de bien distinguer les pertes ayant eu lieu au cours de l'épandage de celles ayant eu lieu après l'épandage. En effet, les modes d'apport utilisés pour la mise en place des essais du bilan ^{15}N sont tels que le lisier est peu en contact avec l'air au cours de l'apport. En revanche, lors de l'apport par aspersion, les nombreuses gouttes de lisier produites présentent une très grande surface d'échange entre l'air et le lisier. Les pertes d'ammoniac au cours de l'épandage sont susceptibles de modifier significativement la teneur en azote ammoniacal du lisier. Nous avons donc cherché à les évaluer au cours de l'épandage sur les deux traitements en 1994.

Protocole des cuvettes

Nous avons suivi le protocole mis au point au CEMAGREF pour contrôler la répartition du lisier apporté par aspersion sous pression avec une tonne à lisier (fiches en annexe 2). Trois séries de 10 bacs de 18 litres ont été réparties de manière homogène selon trois rangs identiques distants de 2 m, sur toute la largeur de la bande d'épandage de la tonne, à raison de 4 bacs de chaque côté du passage et 2 bacs entre le passage des roues pour chaque série.

Conditionnement et analyse

Immédiatement après la récupération du lisier dans les cuvettes, 200 ml d'acide sulfurique 1N étaient ajoutés dans chaque bac pour éviter toute volatilisation entre le prélèvement et l'analyse. Nous avions vérifié auparavant que le rapport d'un volume d'acide sulfurique 1N pour environ 15 volumes de lisier suffisait pour amener le lisier à pH 5. Le lisier a ensuite été congelé, et analysé ultérieurement au Laboratoire d'Agronomie du Rheu.

2. Emissions de dioxyde de carbone le jour de l'épandage

Nous avons voulu vérifier l'hypothèse que l'apport de lisier sur une parcelle agricole était bien à l'origine d'un flux rapide de dioxyde de carbone, pouvant expliquer une augmentation du pH à l'interface entre le complexe sol-lisier et l'atmosphère. En effet, aucune mesure des flux de dioxyde de carbone n'avait été associée, à notre connaissance, à des mesures de flux d'ammoniac et de pH à la surface du sol après épandage de lisier sur une parcelle agricole.

Dispositif

Les flux de dioxyde de carbone ont été mesurés par la méthode des enceintes statiques. L'enceinte utilisée avait une surface au sol de 0,244 m^2 (49,4 cm de côté), et une hauteur totale de 55 cm. Un brassage intense de l'air intérieur était assuré continuellement par quatre ventilateurs et une recirculation de l'air en circuit fermé limitant l'augmentation de la température (figure III.D.1) (Chartier, comm. pers.).

Capteur

L'augmentation de la concentration de l'air de l'enceinte était suivie par un analyseur rapide de dioxyde de carbone (LI-6262, LI-COR, Lincoln, Nebraska, USA). Cet analyseur fonctionne sur le principe d'absorption spécifique du rayonnement infrarouge par le dioxyde de carbone. L'absorption est proportionnelle à la concentration. Une correction est effectuée sur l'humidité de l'air, qui absorbe le rayonnement infrarouge dans des bandes spectrales proches de celles du CO_2.

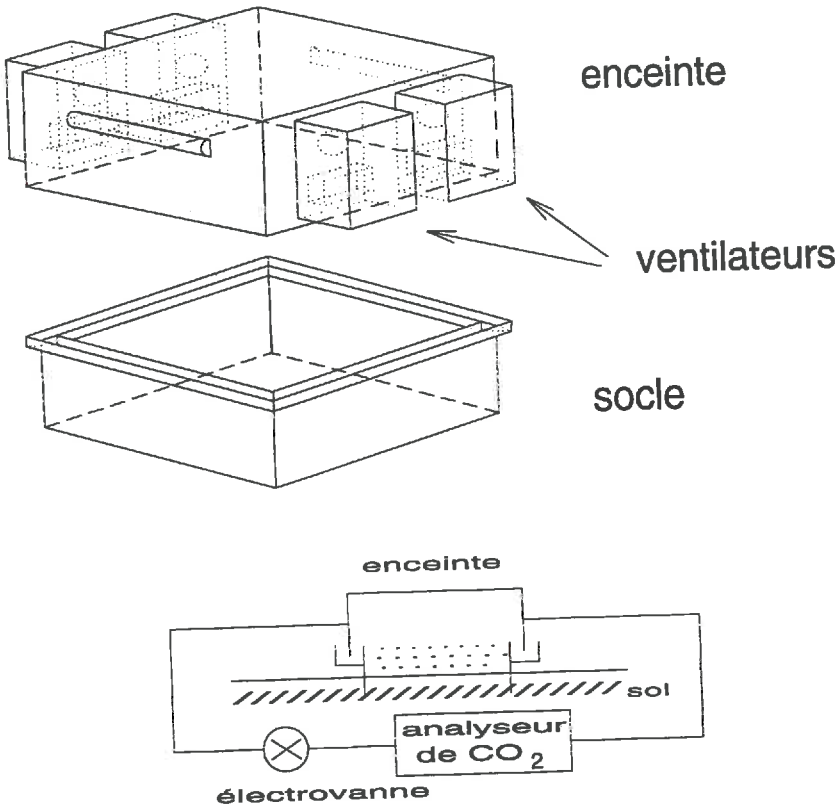


Figure III.D.1 : schéma de l'enceinte utilisée pour la mesure des flux de dioxyde de carbone (Chartier, comm. pers.)

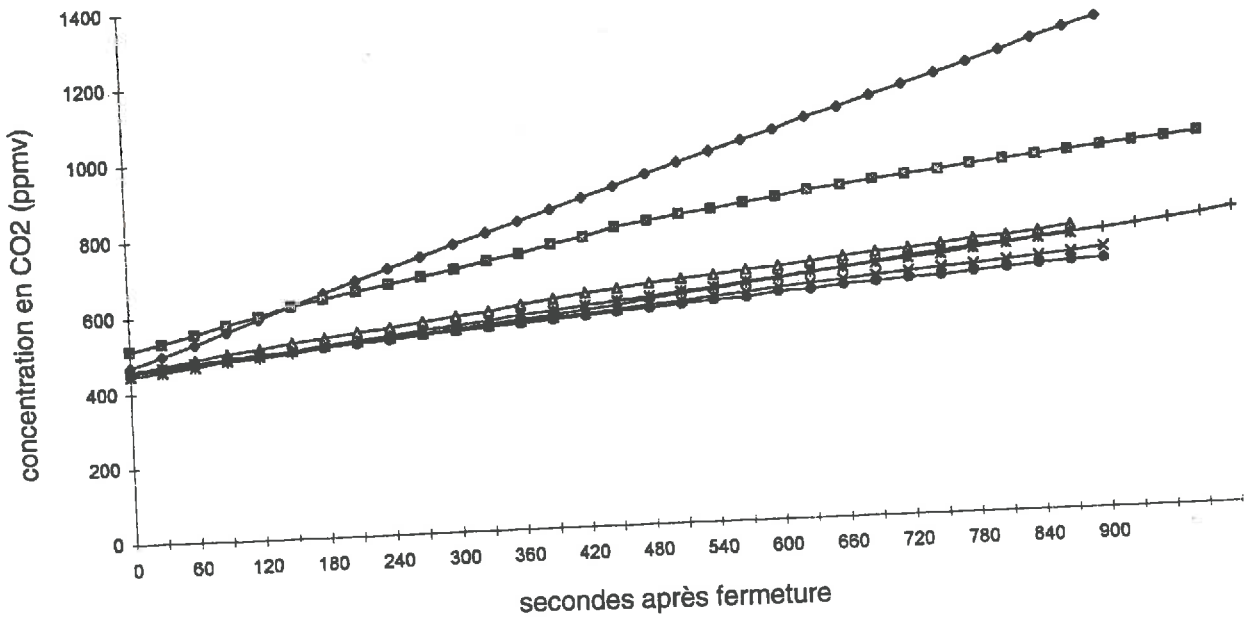


Figure III.D.2 : exemples d'évolution de la concentration en dioxyde de carbone dans l'enceinte

L'analyseur a été étalonné au début de chaque journée avec des bouteilles de gaz étalon à différentes concentrations, et avec un générateur de point de rosée (LI-610, LI-COR, Lincoln, Nebraska, USA).

Acquisition des données

Les concentrations sont obtenues par scrutation toutes les 30 s à l'aide d'une acquisition de données (21X, Campbell, Shepshed, Grande Bretagne) pendant 15 mn pour chaque mesure.

Organisation du suivi

La veille de l'épandage, plusieurs points de mesure répartis sur l'ensemble de la parcelle ont permis de mesurer les pertes de CO_2 de la parcelle, reflet de l'activité des micro-organismes du sol.

Sur chaque parcelle, deux socles d'enceinte ont été installés immédiatement après l'épandage de la première bande aller-retour, et l'enfouissement pour le deuxième traitement, l'un sur le passage aller de la tonne, l'autre sur la zone de recouvrement entre l'aller et le retour de la tonne. Les flux ont été suivis alternativement sur les deux sites de chacune des parcelles pendant la première journée suivant l'épandage (tableau III.D.1), de manière intensive.

Tableau III.D.1 : suivi des dégagements de CO_2 après l'apport de lisier en 1994 : heure du début de la mesure

	traitement non enfoui		traitement enfoui	
	site 1	site 2	site 1	site 2
jour de l'épandage	j 75, 8h38	j 75, 9h06	j 76, 8h41	j 76, 9h10
	j 75, 9h37	j 75, 10h22	j 76, 9h41	j 76, 10h11
	j 75, 10h56	j 75, 11h25	j 76, 10h39	j 76, 11h13
	j 75, 11h59	j 75, 12h35	j 76, 11h54	j 76, 12h51
	j 75, 13h10	j 75, 13h40	j 76, 13h17	j 76, 13h46
	j 75, 14h15	j 75, 14h56	j 76, 14h14	j 76, 14h47
	j 75, 15h25	j 75, 16h09	j 76, 15h14	j 76, 16h10
1 jour après épandage	j 76, 7h00			

Calcul des flux

Le flux a ensuite été calculé avec la pente à l'origine de la concentration en fonction du temps $\left(\frac{d\rho_{CO_2}}{dt}\right)_{t=0}$. Seuls les premiers points de mesure ont été utilisés, représentant les quatre premières minutes après la fermeture de l'enceinte. Les points suivants ont permis de visualiser l'augmentation de la concentration dans l'enceinte, et d'en vérifier ainsi la continuité, validant l'utilisation de la pente à l'origine (figure III.D.2). Le flux est obtenu selon :

$$\Phi_{CO_2} = \left(\frac{d\rho_{CO_2}}{dt}\right)_{t=0} \times \frac{V_{enc}}{S_{enc}} \qquad \text{(III.D.1)}$$

où V_{enc} et S_{enc} sont le volume et la surface de l'enceinte respectivement. En effet, l'aménagement des emplacements contenant les ventilateurs et la présence de tubes et tuyaux font que la hauteur réelle

de l'enceinte ne représente pas le volume réel de l'enceinte. Il est donc nécessaire de considérer la hauteur réellement disponible intégrant ces petits volumes additionnels :

$$V_{enc} = \underset{\text{volume de base}}{0,135} + \underset{\text{volume des emplacements contenant les ventilateurs}}{0,025} + \underset{\text{volume des tubes latéraux}}{0,866.10^{-3}} + \underset{\text{volume des tuyaux}}{0,471.10^{-3}} = 0,161\ m^3 \qquad \text{(III.D.2)}$$

3. Suivi des émissions de protoxyde d'azote et de méthane

Dans le cadre d'une comparaison de la méthode aérodynamique simplifiée, méthode directe mesurant les émissions d'ammoniac, et de la méthode du bilan ^{15}N, méthode indirecte estimant les pertes par voie gazeuse de l'ensemble des composés azotés (NH_3, N_2, N_2O, NO et NO_2), nous avons voulu estimer les pertes par voie gazeuses des composés azotés gazeux autres que l'ammoniac.

La procédure du suivi des émissions de N_2O étant la même que celle du suivi des émissions de méthane, nous avons mesuré les flux de ces deux composés gazeux conjointement.

Technique de mesure et d'analyse

Pour ce protocole considéré comme annexe, nous avons utilisé une méthode facile à mettre en place, la méthode des enceintes statiques. Les enceintes sont constituées d'un cadre en inox, avec une surface au sol de 0,08 m^2 (40×20 cm^2). Le socle est enfoncé dans le sol quelque temps avant la mesure, l'enceinte de 15 cm de haut n'était fermée qu'en début de période de mesure. Un prélèvement d'air dans l'atmosphère environnante était effectué à ce moment. Trois prélèvements ont permis de suivre l'augmentation de la concentration dans l'enceinte, après 30, 90 et 180 mn.

Le prélèvement était effectué à l'aide d'une seringue de 60 ml, à travers un septum situé sur le couvercle de l'enceinte. Nous avons pris soin de mélanger l'air contenu dans l'enceinte par aspirations et injections successives. L'air prélevé avec la seringue était ensuite injecté dans un flacon en verre de 50 ml préalablement serti à l'aide d'un joint-septum et mis sous vide.

Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse aux Laboratoires d'Aérologie et d'Hydrobiologie de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Pour le protoxyde d'azote, le chromatographie était équipé d'un détecteur à capture d'électrons (source radioactive ^{63}Ni), fonctionnant avec une colonne remplie Porapak Q (détecteur 280°C, gaz vecteur argon-méthane), permettant la séparation des composés gazeux légers (N_2-O_2, N_2O, CO-CH_4, CO_2, NMCHs) (Jambert, 1995). L'analyse du méthane a été réalisée sur un appareil (CP 9000, Chrompack) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (180°C) et d'une colonne semi-capillaire plot-alumine permettant la séparation des hydrocarbures légers (gaz vecteur : azote) (Jambert, 1995).

Organisation du suivi

Les mesures de flux de N_2O et de CH_4 sur parcelle nue ont été effectuées en bord de parcelle pendant l'épandage, en 1993. En 1994, 3 mesures ont été effectuées lors de la semaine précédente.

Les mesures après l'épandage ont été réalisées sur un site pour chacun des traitements en 1993, sur une période de 10 jours. En 1994, comme pour les mesures de flux de CO_2, deux socles sont mis en place par traitement, et les deux sites sont suivis alternativement, en parallèle sur les deux parcelles, sur une période de 15 jours (tableau III.D.2).

Calcul du flux

Le flux est calculé de la même manière que pour le dioxyde de carbone, avec la pente à l'origine. Dans le cas du protoxyde d'azote, les concentrations sont restées relativement faibles (inférieures à 500 ppbv) dans l'enceinte sauf pour quelques points de mesure (figure III.D.3). En conséquence, la courbe d'évolution de la concentration en fonction du temps n'a généralement pas été suffisamment régulière pour estimer une vitesse d'augmentation de la concentration dans l'enceinte (Hénault, comm. pers.). En raison de ces problèmes de linéarité, nous avons préféré présenter les résultats pour le protoxyde d'azote en terme production nette instantanée, calculée sur 90 mn, plutôt qu'en terme de flux.

Tableau III.D.2 : dates des mesures de flux de protoxyde d'azote et de méthane

	traitement non enfoui		traitement enfoui	
	site 1	site 2	site 1	site 2
jour de l'épandage	j 75, 8h38	j 75, 9h06	j 76, 8h41	j 76, 9h10
	j 75, 9h37	j 75, 10h22	j 76, 9h41	j 76, 10h11
	j 75, 10h56	j 75, 11h25	j 76, 10h39	j 76, 11h13
	j 75, 11h59	j 75, 12h35	j 76, 11h54	j 76, 12h51
	j 75, 13h10	j 75, 13h40	j 76, 13h17	j 76, 13h46
	j 75, 14h15	j 75, 14h56	j 76, 14h14	j 76, 14h47
	j 75, 15h25	j 75, 16h09	j 76, 15h14	j 76, 16h10
1 jour après épandage	j 76, 7h00			

4. Suivi des flux d'oxydes d'azote

Comme pour les flux de protoxyde d'azote, ces flux ont été suivi dans le but de compléter le bilan en azote de la parcelle.

Dispositif, capteurs, acquisition et traitement des données, calcul du flux

Les flux d'oxydes d'azote ($NO_x = NO + NO_2$) ont été mesurés en même temps et de la même façon que les flux d'ammoniac en 1993 et en 1994, puisque l'analyseur en chimiluminescence NH30M mesurait aussi la concentration en NO_x. Les concentrations en NO_x ont été échantillonnées et moyennées de la même manière. Le calcul des flux a aussi été fait avec la méthode aérodynamique simplifiée (Itier, 1981).

Cependant, ces flux ne sont pas attribuables uniquement aux parcelles fertilisées. En effet, les agglomérations sont des zones productrices d'oxydes d'azote, en raison de la combustion des combustibles fossiles. Or, le site expérimental était situé à quelques kilomètres à l'ouest de Rennes. Les concentrations ambiantes en oxydes d'azote ont pu conduire à des dépôts lorsque le vent venait de l'agglomération, masquant les émissions et modifiant les bilans. Il est donc important d'y faire attention dans le dépouillement.

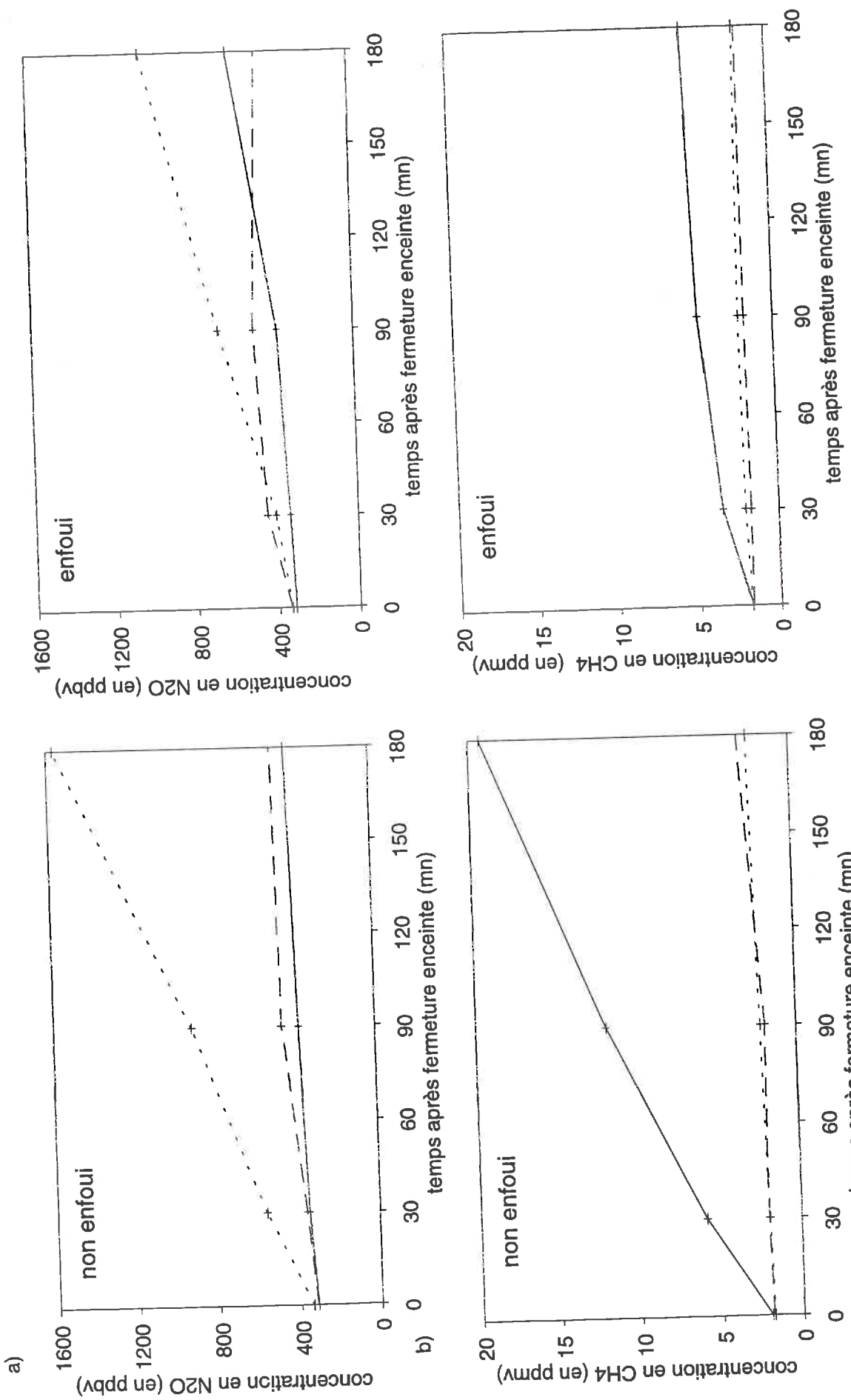


Figure III.D.3 : exemples d'évolution de la concentration dans l'enceinte
a) pour le protoxyde d'azote
b) pour le méthane

5. Conclusions

L'intérêt des expérimentations présentées ci-dessus, outre leur caractère relativement exhaustif, est qu'elles ont été conduites dans les conditions réelles, avec des méthodes de mesure des flux d'ammoniac qui ne modifient pas les conditions d'émission. Les flux calculés représentent donc une estimation des émissions effectives des parcelles fertilisées.

La limite principale de ces expérimentations est qu'elles sont très lourdes à mettre en place. Il a donc été nécessaire de mettre en place deux types d'expérimentation pour répondre au double objectif de validation et d'amélioration des modules du modèle : d'une part validation globale du modèle en condition de pratique agricole, et d'autre part validation partielle des effets simulés des principaux facteurs influençant la volatilisation d'ammoniac. La validation des effets particuliers et l'amélioration du modèle nous ont amenés à mettre en place un dispositif grâce auquel il était possible de répéter les expérimentations, de conduire plusieurs traitements simultanément pour les comparer, et de contrôler une partie des conditions de volatilisation : nous avons retenu les tunnels de ventilation, dont nous avons montré qu'ils répondaient à ces critères, tout en modifiant peu les conditions environnementales (annexe 1). Le dispositif utilisé, les expérimentations et les résultats ne sont pas présentés dans le cadre de ce travail.

Les résultats des expérimentations menées en conditions de pratique agricole recouvrent donc trois domaines.

Les premiers résultats sont d'ordre méthodologique : adaptation de méthodes de mesure des flux et comparaison de méthodes. Les deuxièmes concernent plus directement la quantification des flux, le déterminisme de la volatilisation d'ammoniac et de sa dynamique, et sa relation avec les bilans azoté et carboné de la parcelle. Ces résultats font l'objet du chapitre suivant (chapitre IV).

Dans le chapitre V, nous utilisons les données expérimentales et les résultats sur les flux en particulier pour l'analyse de sensibilité du modèle, son calage puis sa validation.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

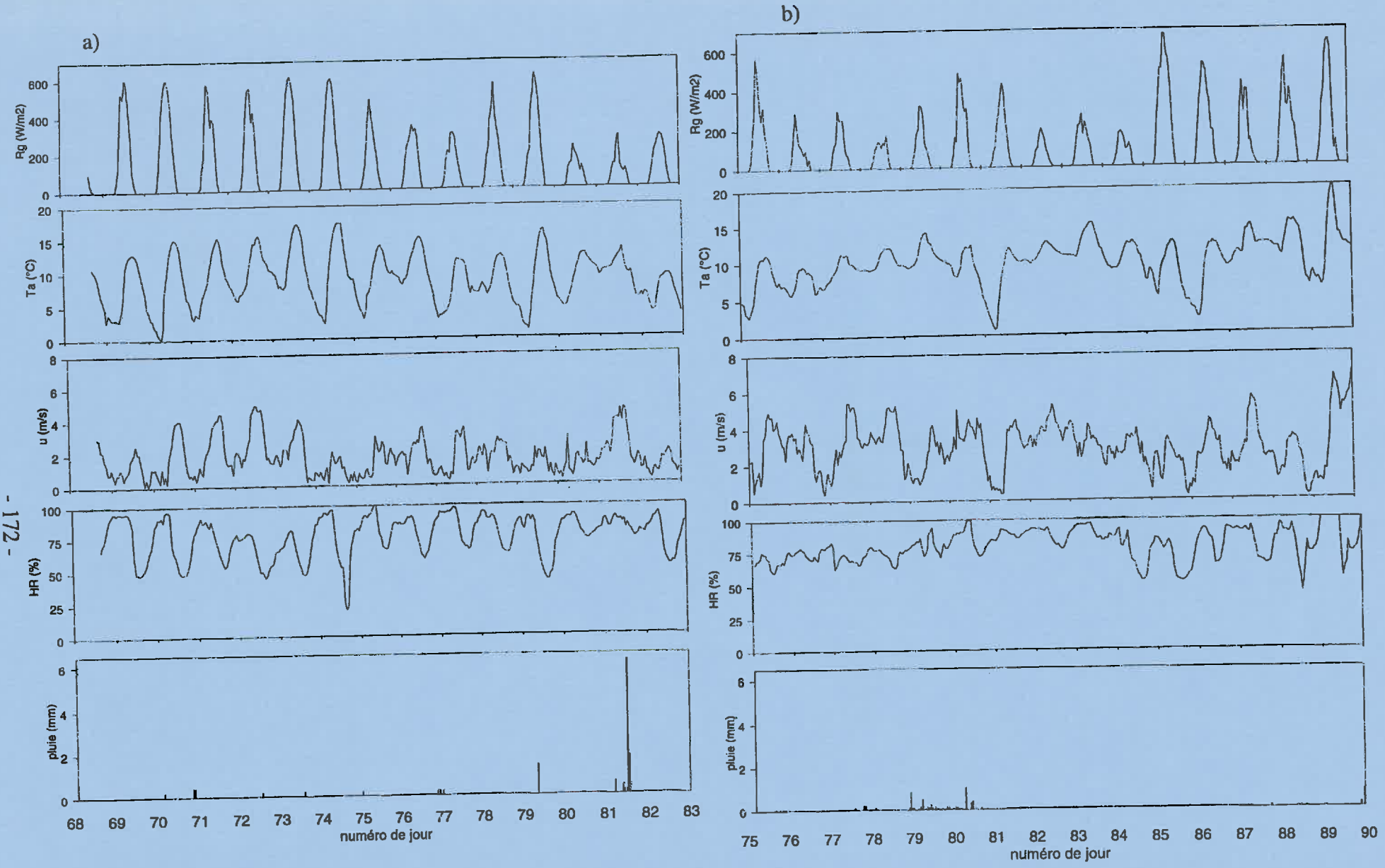


Figure IV.A.1 : conditions micrométéorologiques a) en 1993 b) en 1994
avec Rg : rayonnement global
Ta : température de l'air
u : vitesse du vent
HR : humidité relative de l'air

A. Résultats

1. Paramètres climatiques et micrométéorologiques

Les paramètres climatiques sont les paramètres classiquement mesurés par une station météorologique, qui sont peu ou pas influencés par l'état de la surface. C'est strictement le cas du rayonnement global, de la pluviométrie et de la direction du vent. Nous avons considéré que les vitesses de vent et les températures de l'air mesurées à 1,5 m au-dessus de la parcelle non enfouie, et que l'humidité de l'air mesurée aussi à 1,5 m au-dessus de la parcelle enfouie étaient représentatifs des conditions météorologiques à l'échelle de la micro-région. Les paramètres micrométéorologiques sont les paramètres de description de l'atmosphère de la couche limite interne et des couches superficielles du sol, qui sont influencés par l'état de la surface, c'est-à-dire son humidité, son albédo, sa rugosité...

La dynamique horaire sur l'ensemble de la période de volatilisation des paramètres climatiques est présentée sur les figures IV.A.1.a pour 1993 et IV.A.1.b pour 1994.

a. Conditions météorologiques

Ensoleillement

En 1993, le rayonnement solaire est stable, et relativement fort, pendant les premiers jours. L'année 1994 est en moyenne légèrement plus ensoleillée que l'année 1993, avec un rayonnement global journalier moyen de 120 W/m^2 contre 99 W/m^2 pour 1993, sur 15 jours. Mais, en 1994, hormis le jour de l'épandage sur le traitement non enfoui, le rayonnement est faible pour les premiers jours. Il ne devient régulièrement fort qu'à partir du 10ème jour après l'apport. La variabilité horaire du rayonnement indique qu'il y a de nombreux passages nuageux en 1994, alors qu'en 1993 le ciel est plus dégagé. Il est important de remarquer qu'en 1994, le rayonnement global le jour de l'épandage est beaucoup plus faible lors de l'apport sur le traitement enfoui que sur le traitement non enfoui.

Température de l'air

En conséquence, les températures de l'air sont globalement plus élevées en 1994 avec une moyenne de 9,9°C contre 8,9°C en 1993 sur les 15 premiers jours après l'apport. Ces températures font de l'année 1993 une année légèrement plus chaude que la normale de cette région. L'année 1994 est relativement chaude. Les amplitudes diurnes sont plus fortes en 1993, notamment en début de période (6 premiers jours après l'apport). Les maxima des températures de l'air le jour sont compris entre 13,0 et 17,5°C, et les minima la nuit sont inférieurs à 6°C. En 1994, les minima ont dépassé 9°C et les maxima restent inférieurs à 15,5°C. Nous retiendrons donc que les températures de la journée sont élevées en 1993.

Vitesse et direction du vent

Les vents sont forts en 1994 avec une moyenne de 2,9 m/s sur les 15 premiers jours. En 1993, ils sont moins forts, avec une moyenne de 1,7 m/s sur les 15 premiers jours. La différence entre les deux années est surtout sensible pour les 4 premiers jours suivant l'épandage.

Les directions du vent sont sensiblement identiques entre les deux années, avec une direction dominante des vents venant de l'est-nord-est, c'est-à-dire perpendiculaire à la longueur des sous-parcelles, ce qui a facilité l'utilisation de la méthode du bilan de masse. Notons que ces parcelles se trouvent donc sous le vent de l'agglomération rennaise, située à moins de 5 km à vol d'oiseau à l'Ouest des essais.

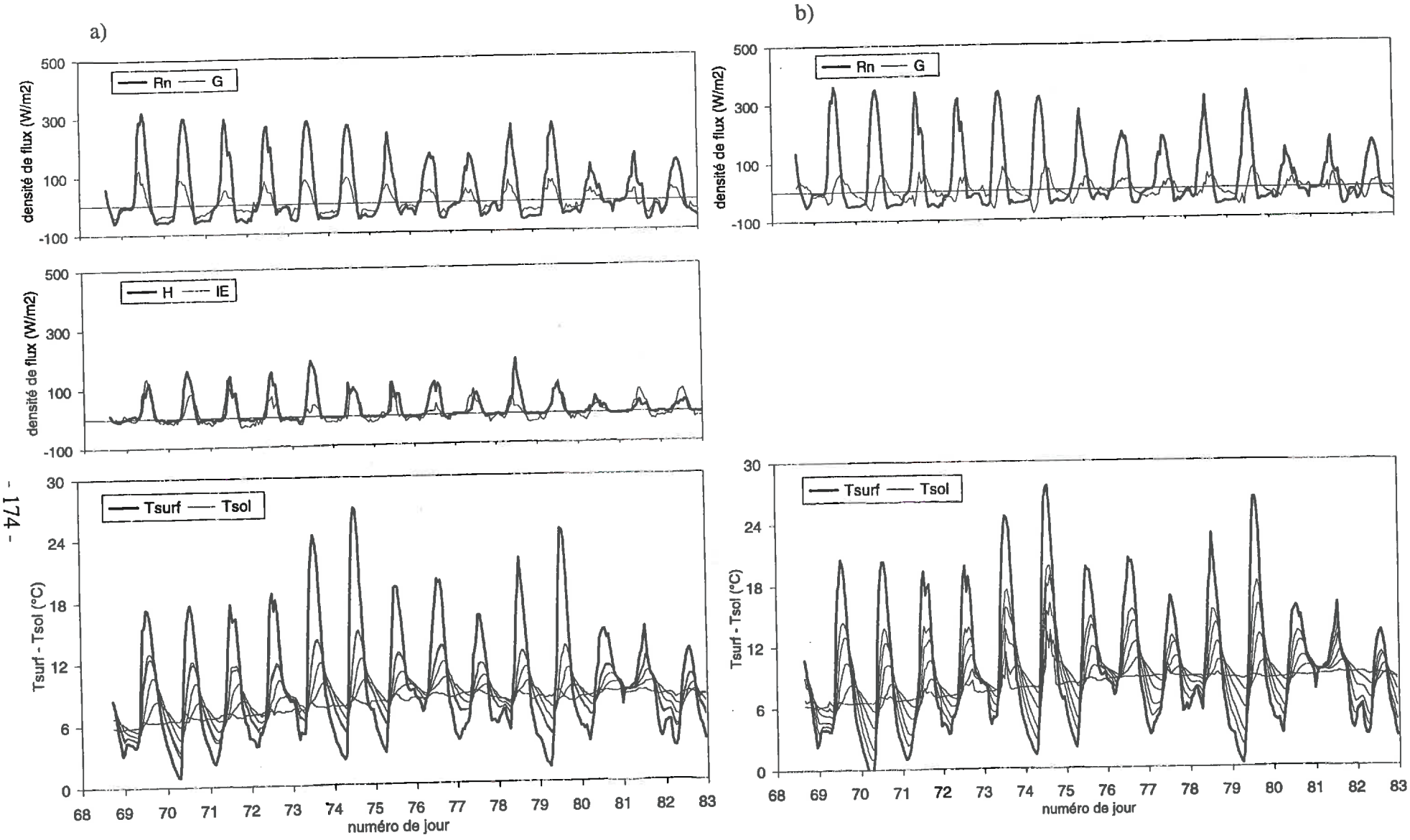


Figure IV.A.3 : paramètres micrométéorologiques en 1994 sur le traitement a) non enfoui b) enfoui

avec Rn : rayonnement net
G : flux de chaleur dans le sol
H : flux de chaleur sensible
lE : flux de chaleur latente
Tsurf : température de surface
Tsol : températures du sol

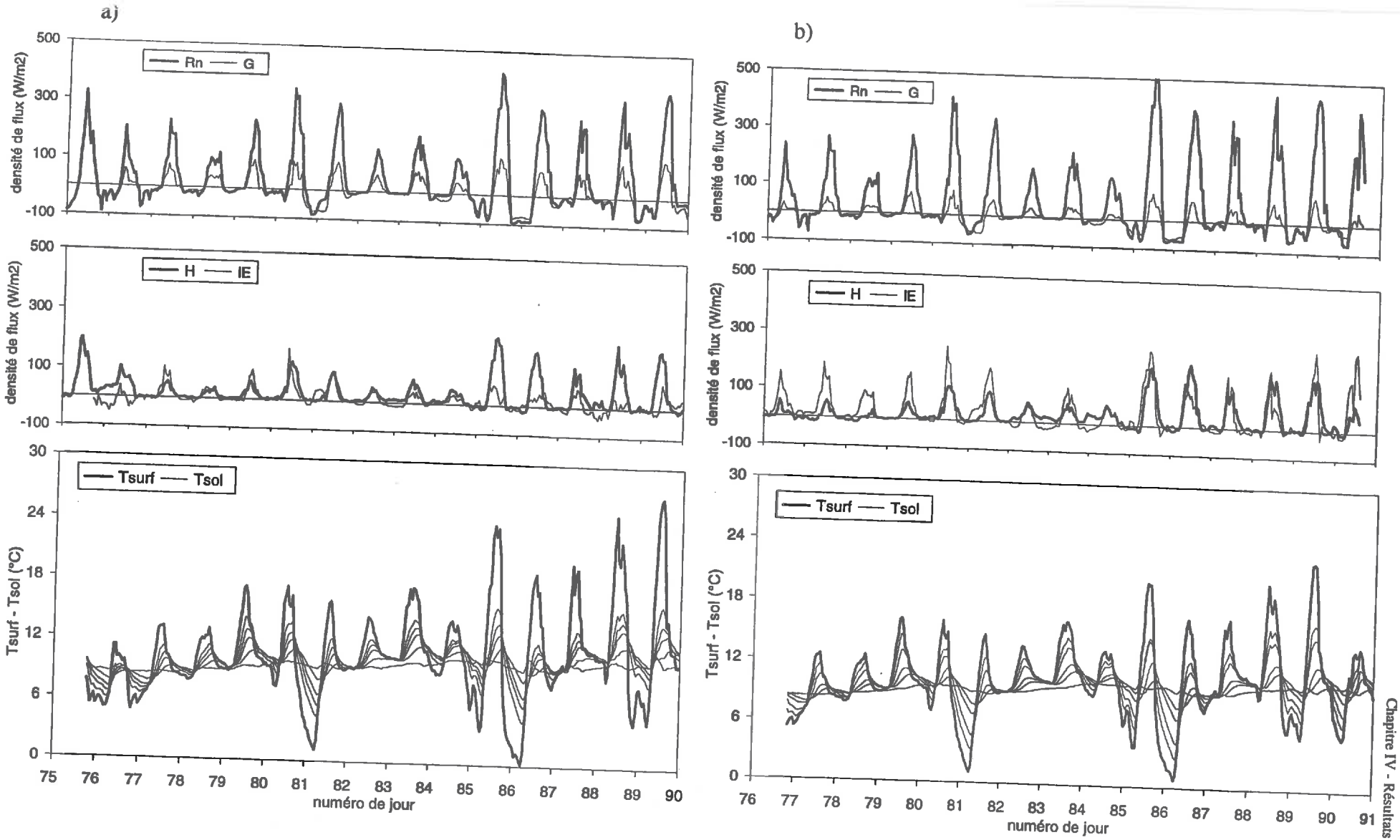


Figure IV.A.2 : paramètres micrométéorologiques en 1993 sur le traitement a) non enfoui b) enfoui

avec Rn : rayonnement net
G : flux de chaleur dans le sol
H : flux de chaleur sensible
lE : flux de chaleur latente
Tsurf : température de surface
Tsol : températures du sol

Pluviométrie

Les deux périodes de suivi de la volatilisation en 1993 et en 1994 sont globalement peu pluvieuses. En 1993, les fortes pluies n'ont lieu qu'en fin de période de volatilisation. En 1994, la pluviométrie est plus forte qu'en 1993, avec des petites pluies (5,6 mm) entre le 2ème et le 5ème jour après épandage pour le traitement non enfoui, ce qui correspond à la période du 3ème au 6ème jour pour le traitement enfoui. En 1993, les pluies sur cette période ne représentent que 1,4 mm.

Humidité relative de l'air

En 1993, l'air est près de la saturation la nuit, et il s'assèche dans la journée : l'humidité relative est inférieure à 50% en milieu de journée pour les 6 premiers jours, en raison du fort rayonnement. En 1994, l'humidité relative de l'air reste proche de 75% de jour comme de nuit, le jour de l'épandage et les 3 jours suivants. Ensuite, jusqu'au huitième jour après l'apport, elle reste supérieure à 75%. L'air est ainsi plus humide en moyenne en 1994 qu'en 1993. Les amplitudes diurnes sont beaucoup plus marquées en 1993 qu'en 1994, en particulier en début de période.

b. Paramètres micrométéorologiques

Les composantes du bilan d'énergie, les températures de surface qui correspondent à l'équilibre de ce bilan et les températures du sol entre 2 et 50 cm de profondeur sont présentées sur les figures IV.A.2 pour 1993 et IV.A.3 pour 1994.

Rayonnement net et bilan d'énergie

En 1993, le rayonnement net est fort en début de période de mesure. Il diminue ensuite doucement et régulièrement pendant les 9 jours qui suivent l'épandage. En 1994, il est beaucoup moins régulier, et reste faible le jour de l'épandage et les 3 jours suivants, puis les 6ème, 7ème et 8ème jours après l'apport. Il ne devient plus fort qu'à partir de 9ème jour après l'apport.

Sur les traitements non enfouis, le flux de chaleur dans le sol est relativement fort, comme c'est le cas généralement sur sol nu : il représente plusieurs dizaines de % du rayonnement net. Sur les traitements enfouis, il est plus faible, ce qui est probablement la conséquence de la réduction de la densité apparente et donc de la conductivité thermique des couches superficielles du sol lors de l'enfouissement.

De ce fait, les flux de chaleur sensible et de chaleur latente restent relativement faibles. Après l'apport, les flux de chaleur latente sont plus forts que les flux de chaleur sensible sur la parcelle non enfouie, alors qu'en 1994, ce résultat n'est valable que pour la parcelle enfouie. Les flux d'évaporation diminuent ensuite, lors de l'assèchement de la surface du sol. Ils augmentent de nouveau après une pluie.

Température de surface et du sol

On retrouve des résultats comparables aux températures de l'air, avec des amplitudes jour-nuit plus marquées en surface. En particulier, les amplitudes sont plus fortes pour les températures de surface et les températures du sol en 1993 qu'en 1994, pour les deux traitements. Elles sont aussi légèrement plus fortes sur les traitements non enfouis.

La température mesurée à 50 cm évolue peu à l'échelle de la journée. Elle n'a pas de dynamique diurne. Elle suit en revanche l'évolution globale des températures dans le temps.

Albédo

Les mesures de rayonnement incident et réfléchi nous ont permis de calculer l'albédo moyen de chacune des parcelles, par simple régression entre ces deux paramètres, sur les moyennes horaires (tableau IV.A.1). Il est donc en moyenne sur 15 jours de 0,22 pour le traitement non enfoui et de 0,17 pour le traitement enfoui.

Tableau IV.A.1 : albédo mesuré

traitement / année	période	non enfoui			enfoui		
		moyenne	erreur standard	R^2	moyenne	erreur standard	R^2
1 993	avant apport	0,26	0,02	0,64	0,24	0	1
1 993	15 premiers jours après apport	0,23	0	0,99	0,159	0,001	0,98
1 993	25 premiers jours après apport	0,24	0	0,98	0,169	0,001	0,98
1 994	15 premiers jours après apport	0,21	0	0,97	0,176	0,003	0,91

Longueur de rugosité

Les mesures des profils de vitesse du vent avec la méthode du bilan de masse, nous ont permis de calculer la longueur de rugosité des surfaces enfouies et non enfouies en 1994, en décrivant le profil avec une forme logarithmique. Elle est proche d'1 cm pour les deux traitements : 0,9 (±0,3) cm pour le traitement non enfoui et 1,1 (± 0,3) cm pour le traitement enfoui.

Conclusion

Les conditions météorologiques sont relativement contrastées d'une année à l'autre, ce qui reflète bien la variabilité climatique interannuelle que connaît cette région, notamment en cette période de fin d'hiver et de début de printemps : le temps est plus sec et ensoleillé en 1993 qu'en 1994. Notons aussi que, contrairement aux prévisions météorologiques, les conditions climatiques du jour de l'épandage sont très différentes entre les deux traitements en 1994.

2. Evolution du complexe sol-lisier et des horizons de surface

a. Densité apparente des horizons de surface

Les résultats sont assez différents d'une année à l'autre (tableau IV.A.2) bien que les traitements sur cette parcelle aient été semblables pour les deux campagnes, entre les deux périodes d'épandage. Le passage du cultivateur n'est pas suivi d'une diminution aussi forte de la densité en 1994 qu'en 1993, ce qui pourrait être lié à l'état hydrique du sol au moment de l'apport.

Tableau IV.A.2 : densité apparente

	1993		1994	
horizons	non enfoui	enfoui	non enfoui	enfoui
0 - 5 cm	1,39	0,97	1,28	1,10
0 - 10 cm	1,39	1,18	1,27	1,21
10 - 25 cm	1,42	1,36	1,23	1,23

Nous pouvons donc estimer la porosité et l'humidité à la capacité au champ pour chacune des couches de sol (tableau IV.A.3), en prenant une densité réelle du sol de 2,65 et sachant que l'humidité massique à la capacité au champ est probablement de 26-28% : cette valeur n'a pas été mesurée directement, mais estimée d'après les suivis d'humidité du sol sur plusieurs périodes hivernales (Morvan, comm. pers).

Tableau IV.A.3 : porosité et humidité volumique à la capacité au champ calculée

		1993		1994	
	horizons	non enfoui	enfoui	non enfoui	enfoui
porosité (%)	0 - 5 cm	47,5	63,4	51,7	58,5
	0 - 10 cm	47,5	55,5	52,1	54,3
	10 - 25 cm	46,4	48,7	53,6	53,6
humidité volumique à la capacité au champ (%)	0 - 5 cm	36,1 - 38,9	25,2 - 27,2	33,3 - 35,8	28,6 - 30,8
	0 - 10 cm	36,1 - 38,9	30,7 - 33,0	33,0 - 35,6	31,5 - 33,9
	10 - 25 cm	36,9 - 39,8	35,4 - 38,1	32,0 - 34,4	32,0 - 34,4

Les humidités volumiques à la capacité au champ nous paraissent surestimées par rapport aux valeurs plus classiquement trouvées dans la littérature, pour des textures proches (Clapp & Hornberger, 1978; Ten Berge, 1990). Cette surestimation est probablement due à la mauvaise estimation de l'humidité massique à la capacité au champ.

b. Humidité du sol

Comparaison des méthodes de mesure

L'humidité des couches de surface du sol at été mesurée ponctuellement par prélèvements et pesées. L'incertitude sur sa mesure est pour sa plus large part liée à l'hétérogénéité de l'humidité de surface du sol, qui peut être très grande. Sur 3 prélèvements, l'incertitude est en moyenne de 1% d'humidité volumique. Elle est en général plus forte en surface en début d'expérimentation (3%) ce qui traduit l'hétérogénéité de l'apport du lisier

Les mesures avec le TDR permettent un suivi de l'humidité du sol à un même emplacement sur toute la période de mesure à un pas de temps très fin. L'incertitude est dans ce cas liée à l'erreur sur la mesure elle-même, et au choix de l'emplacement (2 répétitions). Des biais peuvent être induits au moment de l'implantation des électrodes, qui modifient localement la structure du sol, et notamment la densité apparente. L'écart entre les deux mesures effectuées à une même profondeur a toujours été inférieur à 5% d'humidité.

Les résultats de ces deux types de méthodes sont présentés sur la figure IV.A.4 pour 1993 et IV.A.5 pour 1994. On remarque tout d'abord que les humidités mesurées grâce à des prélèvements sont plus élevées que celles mesurées par le TDR, pour les couches superficielles du sol. Cette méthode de mesure n'est en effet pas très bien adaptée aux mesures près de la surface, elle est plus fiable pour les horizons plus profonds. De plus, la présence des gros éléments de la matière sèche du lisier restés en surface et les résidus de maïs de la culture précédente, tous deux de faible densité, sont à l'origine d'une surestimation de la densité de la couche de surface et donc de son humidité volumique pour les prélèvements sur 0-2 cm et sur 0-10 cm.

L'écart entre les deux méthodes est cependant relativement stable, ce qui indique que les humidités volumiques du sol suivent la même évolution, quelle que soit la méthode utilisée. Ce constat nous permet, tout en gardant les humidités mesurées sur les échantillons de sol comme valeurs de référence, d'interpoler, à l'aide des données du TDR, leur évolution entre les dates de prélèvement. Pour la couche de surface (0-2 cm), les humidités réelles sont donc prises égales, ou très légèrement supérieures à celle de la couche 2-5 cm.

Evolution de l'humidité du sol

L'humidité avant l'apport est de 31,3% sur l'horizon 0-10 cm et de 31,6% sur l'horizon 10-25 cm en 1994. Ainsi, en 1994, elle est légèrement inférieure à l'humidité à la capacité au champ trouvée précédemment, alors que ces mesures ont été effectuées peu après des événements pluvieux. Ce constat confirme le biais dans l'estimation de l'humidité à la capacité au champ, nous prendrons donc par la suite ces humidités avant apport comme humidités à la capacité au champ. L'humidité avant l'apport est plus faible en 1993.

Le manque de données juste après l'apport ne permet pas de décrire précisément la cinétique d'infiltration de la solution de lisier. Il y a probablement une période pendant laquelle l'infiltration est très faible, qui se traduit par du flaquage : l'humidité de la couche de surface le lendemain de l'apport est encore très élevée, notamment en 1994. Ensuite, la fraction liquide du lisier s'infiltre rapidement : à partir du surlendemain de l'épandage, les horizons de surface retrouvent une valeur stable, proche de celle qu'ils avaient initialement. Les événements pluvieux sont particulièrement bien visibles, en fin de période en 1993 et en 1994. En 1994, les petites pluies fines entre le jour 77 et le jour 81 sont bien mises en évidence par les mesures effectuées à 5 et 10 cm avec le TDR.

Les valeurs de l'humidité des couches de surface après les périodes de ressuyage sont plus fortes que l'humidité avant l'apport, notamment en 1994 : ceci est probablement dû à la présence de matière sèche. La réduction de la porosité des couches de surface en raison de l'infiltration d'une partie des fractions fines de la matière sèche du lisier peut être une des causes de l'augmentation de cette humidité. La présence de matières organiques polaires dans cette matière sèche est aussi probablement à l'origine d'un augmentation des forces électrostatiques entre l'eau et les fraction solides, et donc de l'humidité après ressuyage des couches de surface. Cette augmentation n'est probablement que momentanée, et le sol doit retourner à ses caractéristiques initiales dès que la matière sèche apportée par le lisier est dégradée.

Pour déterminer la valeur de cette humidité à la capacité au champ transitoire après l'apport de lisier, nous avons considéré qu'elle était atteinte après le ressuyage du lisier et avant la première pluie, et entre deux pluies suffisamment espacées dans le temps (tableau IV.A.4).

Tableau IV.A.4 : humidités volumiques après ressuyage de la solution du lisier (en %)

couches de surface	1994	
	non enfoui	enfoui
0 - 2 cm	33,7	33,3
2 - 5 cm	33,6	31,4
5 - 10cm	31,6	31,3
> 10 cm	31,3	30,3

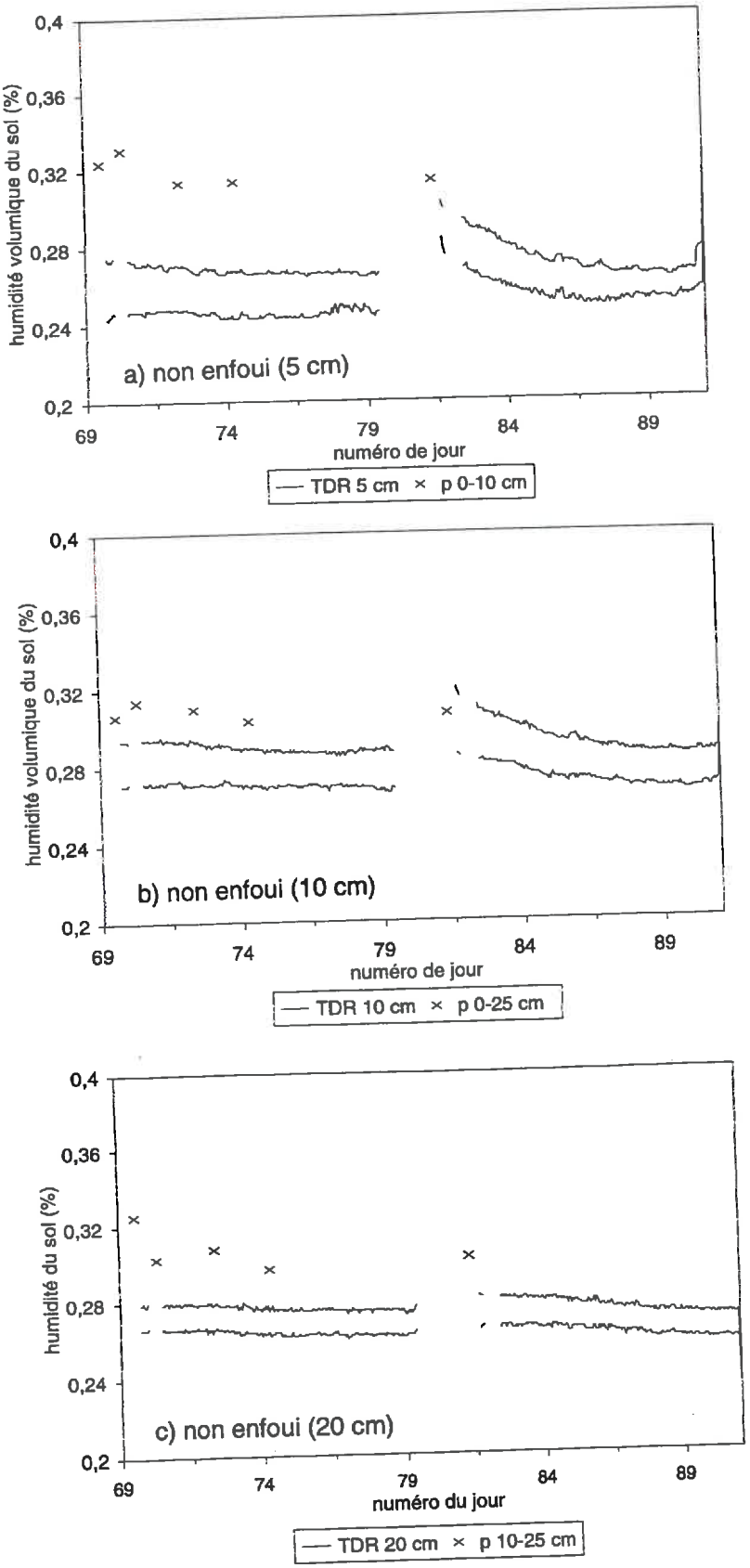


Figure IV.A.4 : humidité volumique du sol en 1993 mesurée
——— avec le TDR (2 répétitions)
x par gravimétrie (moyenne de 3 répétitions)

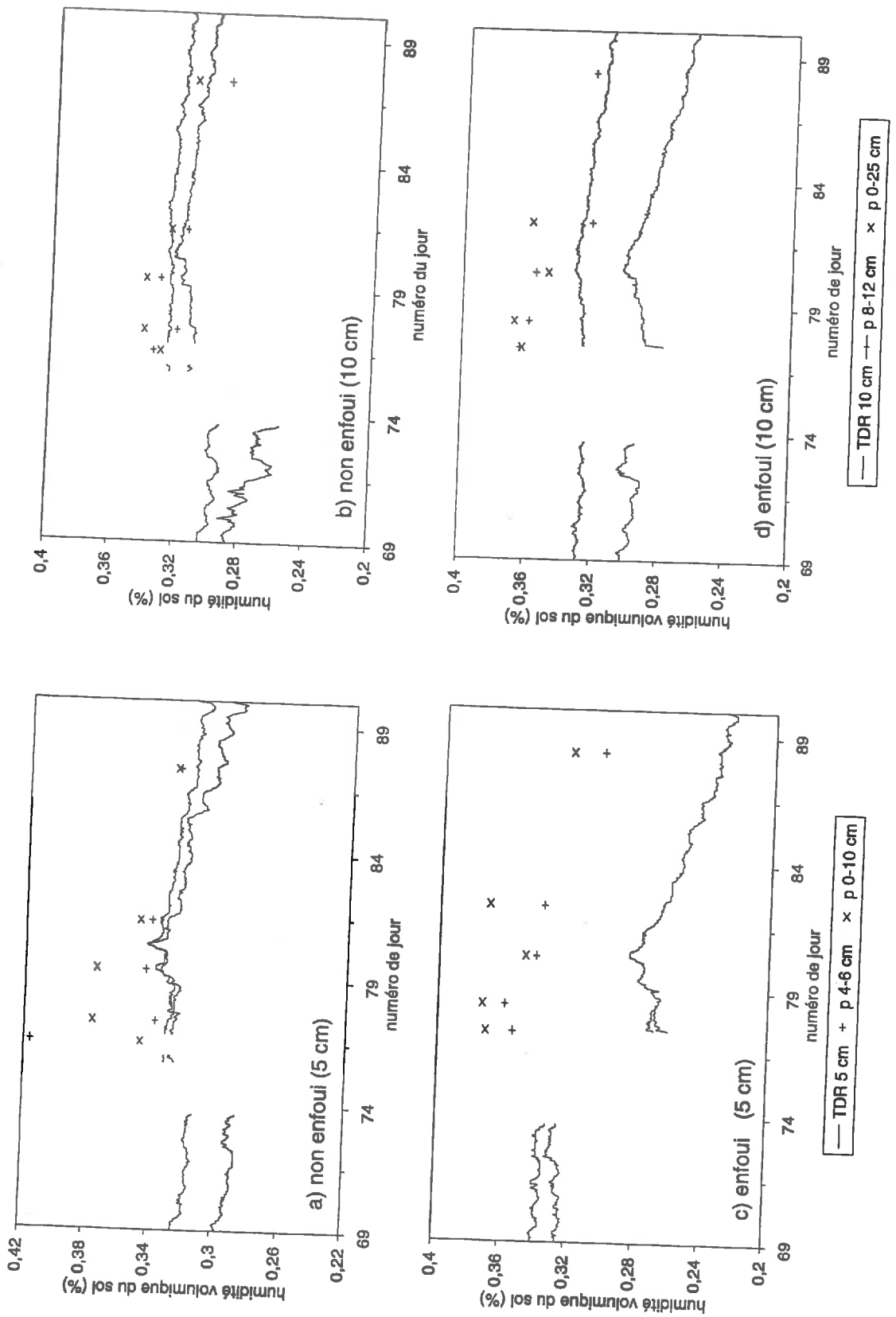


Figure IV.A.5 : humidité volumique du sol en 1994 mesurée
—— avec le TDR (2 répétitions)
+ ou × par gravimétrie sur différentes épaisseurs (moyenne de 3 répétitions)

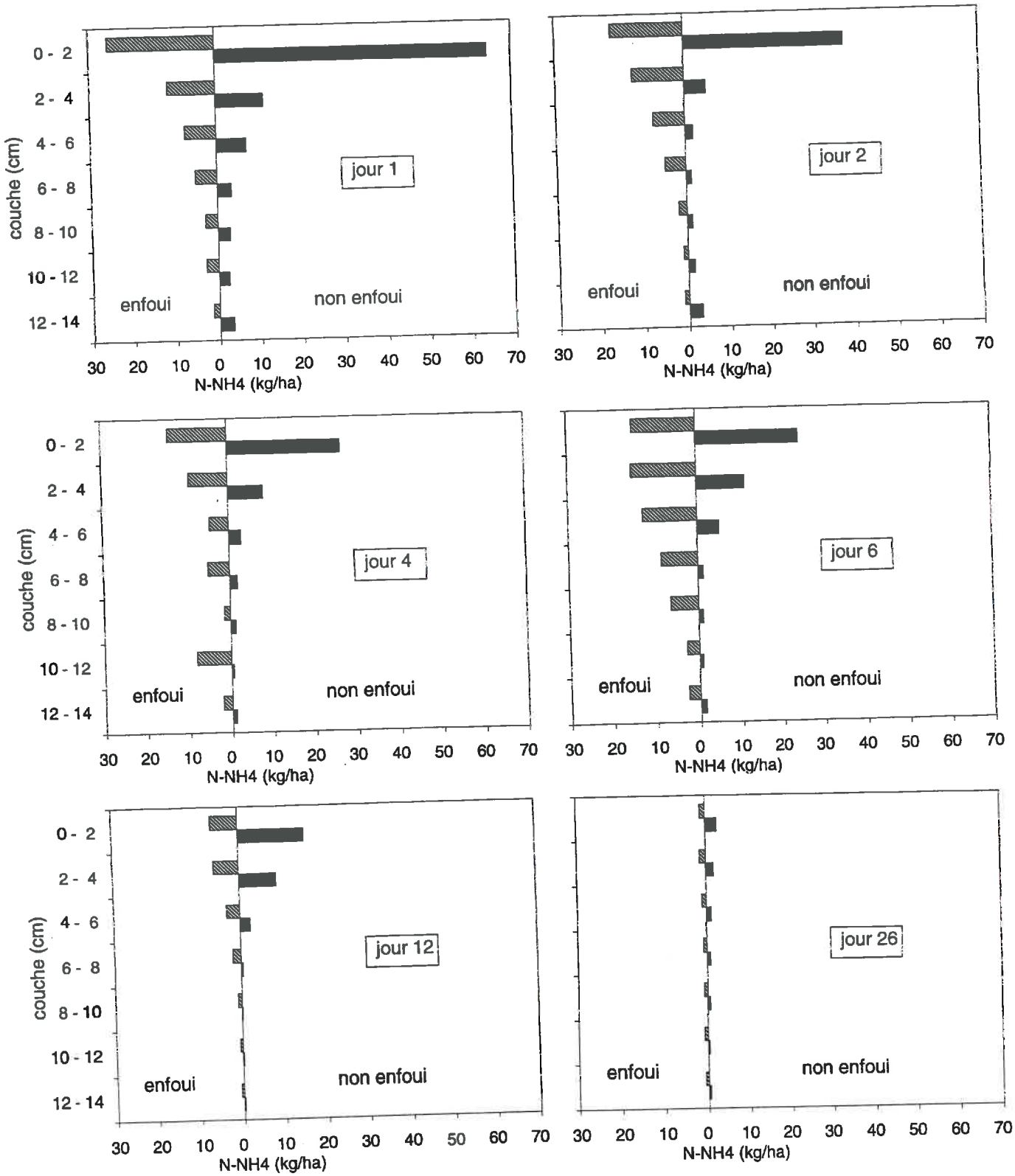


Figure IV.A.6 : évolution des profils de teneur en azote ammoniacal du sol en 1994 à partir du lendemain de l'apport de lisier

L'humidité des couches de surface est plus forte en 1994 qu'en 1993, ce qui est confirmé par l'observation d'une croûte de surface sur la parcelle non enfouie qu'en 1993, L'infiltration sur le traitement non enfoui est plus profonde en 1994 qu'en 1993.

c. Azote ammoniacal dans le sol (sur les placettes)

L'azote ammoniacal reste sur les 10 premiers centimètres, pour les deux traitements, sur les placettes, en 1993 comme en 1994. Les profils plus fins réalisés en 1994 (figure IV.A.6) montrent que cet azote s'infiltre très peu et qu'il reste essentiellement dans les deux premiers centimètres; une faible quantité est retrouvée dans la couche 2-4 cm. Ceci est vrai non seulement pour la parcelle non enfouie, ce qui concorde bien avec les résultats trouvés en bibliographie, mais aussi pour la parcelle enfouie, contrairement à ce que nous attendions. Dans ce cas cependant, on retrouve plus d'azote dans les couches un peu plus profondes que pour le traitement non enfoui.

La concentration en azote ammoniacal suit une décroissance hyperbolique dans l'horizon de surface (0-10 cm) : en 1993, elle passe en 27 jours de 114 kg/ha à 4 kg/ha pour le traitement non enfoui et 7 kg/ha pour le traitement enfoui; en 1994, sur 26 jours, elle passe de 125 kg/ha à 4-5 kg/ha pour les deux traitements. Cette décroissance est le fait de la décroissance de la concentration en azote ammoniacal de la couche de surface (0-2 cm) pour sa plus large part.

d. pH de la solution de sol

pH en surface

La dynamique du pH de la surface du sol est à peu près la même pour les placettes et pour les parcelles, mais les valeurs des pH mesurées sont différentes entre les deux protocoles (figure IV.A.7.a). Pourtant l'étalonnage a été effectué à partir des mêmes solutions tampon.. Cette différence peut être due à plusieurs biais expérimentaux :

- le premier est le mode d'apport : on a vu que l'épandage par aspersion sur les parcelles était suivi de volatilisation d'ammoniac et de dioxyde de carbone, ce qui est probablement à l'origine d'une modification du pouvoir tampon du lisier; l'apport avec un arrosoir est moins perturbant, et n'est probablement pas suivi d'une modification aussi importante du pouvoir tampon du lisier;
- le deuxième est le mode de prélèvement du lisier. Pour les analyses réalisées directement sur le terrain, le prélèvement est obtenu par un raclage sur une épaisseur égale à celle du lisier pour la parcelle non enfouie et sur les sites où le lisier est en contact direct avec l'atmosphère sur la parcelle enfouie. Il est mélangé avec un peu plus de sol dans ce dernier cas. Pour les analyses effectuées au laboratoire, le prélèvement est fait avec une sonde cylindrique, sur 0-2 cm sur le traitement non enfoui, et sur 0-4 cm pour le traitement enfoui, où la terre est moins structurée;
- le troisième est le délai entre le prélèvement et l'analyse, de quelques minutes seulement pour les analyses sur le terrain et de quelques heures dans l'autre cas. Il est cependant raisonnable de penser que la conservation des échantillons à des températures proches de 4°C a empêché toute évolution notable pendant ces quelques heures;
- le quatrième est lié à la composition de l'atmosphère dans laquelle est réalisée la mesure : les concentrations en ammoniac et en dioxyde de carbone ne sont en effet pas les mêmes dans un laboratoire sur le terrain, et dans un laboratoire où d'autres analyses sont effectuées. Cet effet est probablement très réduit, puisque la période de contact était inférieure à 2 minutes. Nous avons vérifié que, dans les deux conditions, le pH de l'eau distillée était identique et restait stable sous agitation à l'air libre, pendant plus de 10 mn.

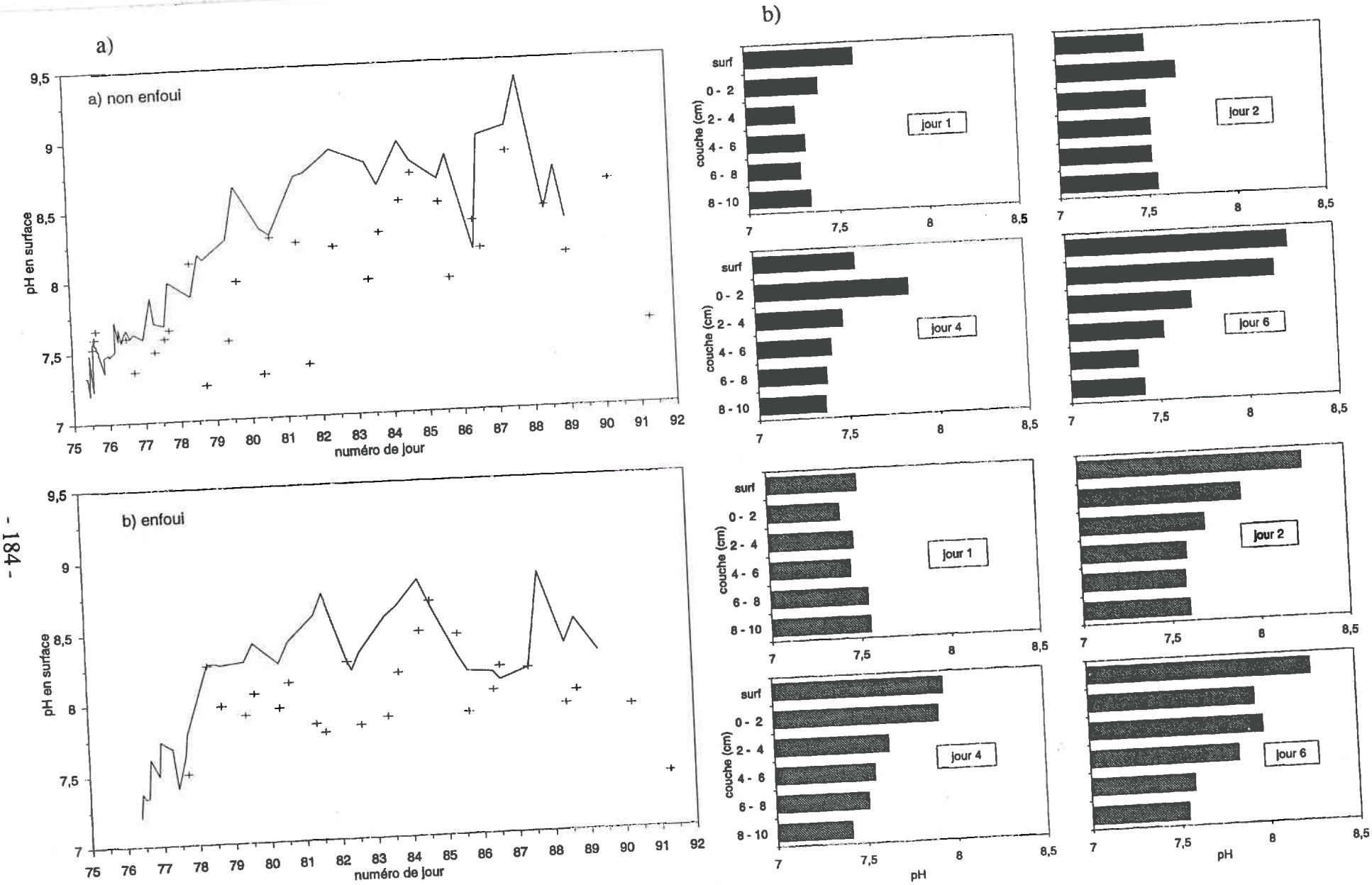


Figure IV.A.7 : évolution du pH après l'épandage de lisier en 1994
a) en surface —— sur les grandes parcelles + sur les placettes
b) sur le profil de sol à partir du lendemain de l'apport de lisier sur le traitement non enfoui (plein) et enfoui (hachuré)

Le pH de la surface du sol, c'est-à-dire du complexe sol - lisier, augmente après l'épandage (figure IV.A.7.a), aussi bien sur les placettes que sur les grandes parcelles. L'augmentation n'est cependant pas continue et se fait par augmentations et décroissances autour d'une courbe d'augmentation moyenne de type logarithmique. D'après les mesures du Laboratoire d'Agronomie, le pH se stabilise dès le quatrième jour autour de 7,8 pour le traitement non enfoui et de 7,6 pour le traitement enfoui. D'après les mesures faites sur place, la stabilisation n'a lieu que vers le sixième jour après l'apport, autour de 8,75 et de 8,5 respectivement pour les deux traitements. Dans le premier cas, une autre augmentation entre le jour 8 et le jour 9 amène le pH de surface du traitement non enfoui à 8; le pH reste ensuite stable autour de cette valeur jusqu'au jour 16, jour d'arrêt des mesures. Pour le traitement enfoui, le pH commence à diminuer à partir de ce même jour, jusqu'à 7,1 le dernier jour de mesure. Dans le deuxième cas, en revanche, il n'est pas possible de conclure ni à une augmentation du pH, ni à une diminution du pH sur le reste de la période, bien que le pH du traitement enfoui ait diminué entre le 8ème et le 11ème jour, mais il a réaugmenté le 12ème jour. Une légère baisse du pH du traitement non enfoui est cependant observée à partir du 13ème jour après l'apport, ce qui correspond à la fin de la période de volatilisation.

La variabilité du pH à l'échelle horaire est aussi très forte : cependant, les mesures, bien que réalisées à des pas de temps serrés, n'ont pas permis de caractériser une dynamique diurne typique.

Profils de pH

Les profils de pH réalisés en 1994 montrent que l'évolution du pH est peu différente pour tous les horizons (figure IV.A.7.b). Etant donnée la forme exponentielle de la loi reliant le pH à la concentration en protons en solution, et comme la volatilisation ne concerne que la couche de surface, nous aurions pu attendre une évolution plus spécifiquement concentrée en surface, comme pour l'azote ammoniacal. Mais les coefficients de diffusion des protons (H_3O^+) et des ions hydroxydes (OH^-) sont beaucoup plus élevés que ceux des ions ammonium (tableau II.B.3), ce qui pourrait expliquer cette relative uniformité du pH pour les couches superficielles.

3. Concentrations et flux d'ammoniac

a. Concentration ambiante et flux d'ammoniac avant épandage

Mat NH30M

En 1993, les concentrations en ammoniac avant l'épandage mesurées par les analyseurs en chimiluminescence (figure IV.A.8) sont relativement différentes d'un analyseur à l'autre, alors que les sites de mesure étaient très proches avant l'apport. L'écart doit probablement être associé à des différences d'étalonnage. En 1994, les données d'un des deux analyseurs n'ont pas été utilisables.

Les concentrations ambiantes sont comprises entre 0 ppbv et 22 ppbv en 1993 et, ponctuellement, 90 ppbv en 1994. Mais, en 1993, les concentrations ne sont supérieures à 25 ppbv que lorsque les vitesses de vent sont nulles ou très faibles. En dehors de ces périodes, les concentrations sont proches de celles de 1994. Inversement, la période où les concentrations sont les plus faibles correspond à une période où les vitesses du vent sont les plus élevées. Si on affine les observations en 1994, on s'aperçoit que les concentrations ne sont supérieures à 15 ppbv que lorsque les vitesses du vent sont faibles (< 2 m/s).

Les concentrations des deux niveaux de mesure ne sont pas significativement différentes en 1993 comme en 1994. Les flux avant l'apport sont donc nuls.

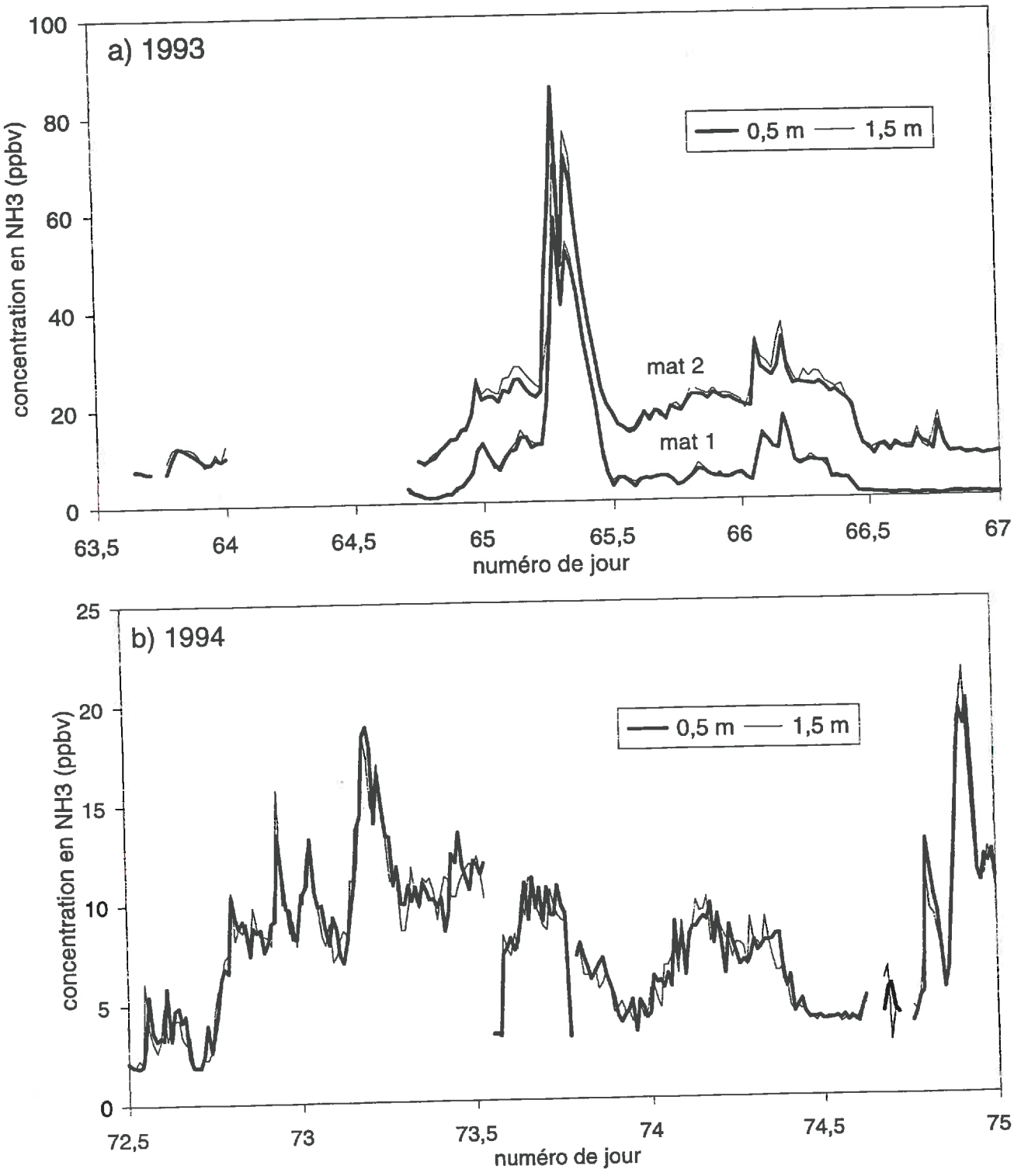


Figure IV.A.8 : concentrations en ammoniac atmosphérique mesurées avant l'épandage de lisier avec les analyseurs en chimiluminescence à deux hauteurs

En 1994, la concentration moyenne sur la période de suivi est de 7 (± 11) ppbv soit environ 29 (± 19) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$ sur le premier site et de 19 (± 13) ppbv soit 12 (± 16) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$ sur l'autre site. Si on ne tient pas compte des périodes de forte augmentation des concentrations, elles sont égales à 5 (± 4) et 17 (± 7) ppbv, soit environ 25 (± 10) et 8 (± 6) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$, respectivement. En 1994, la moyenne des concentrations ambiantes en ammoniac atmosphérique est de 8 (± 4) ppbv, soit environ 12 (± 6) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$.

Mat bilan de masse

Les concentrations mesurées en 1994 avec les barboteurs sur le mat bilan de masse sur cinq périodes de plusieurs heures ne montrent pas, non plus, de gradient de concentration entre la surface de la parcelle et 5 m au-dessus de la surface. La concentration ambiante moyenne, calculée à partir des concentrations mesurées aux cinq niveaux, est de 5 (± 4) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$.

Elle est en apparence plus faible que celle mesurée avec le NH30M. Mais les périodes de mesure ne sont pas les mêmes, et si on compare les moyennes sur des périodes de mesure communes pour les deux méthodes, la différence est moins sensible, avec une concentration moyenne de 10 (±4) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$ avec le NH30M et de 6 (± 3) µg de $N\text{-}NH_3/m^3$. Les intervalles moyenne-écart type selon les deux méthodes se recouvrent.

Conclusion

A partir de ces mesures obtenues sur des périodes courtes, nous pouvons dire, en première approximation que la concentration ambiante est de quelques ppbv, comprise en moyenne entre 2 et 15 ppbv. La variabilité interannuelle observée peut n'être que le reflet d'une variabilité à l'échelle journalière, ce qui confirmerait les observations de Lauer *et al.* (1976).

b. Volatilisation d'ammoniac pendant l'épandage

L'analyse d'un échantillon de lisier de la fosse, prélevé la veille de l'épandage (3 répétitions) pour calculer la dose de lisier à apporter, indique que la teneur en azote ammoniacal du lisier était de 0,92 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$. L'analyse du lisier contenu dans les deux tonnes qui a servi aux mesures des pertes pendant la volatilisation sur les deux traitements n'a cependant pas pu être réalisée. L'estimation des pertes au cours de l'épandage ne représentera donc qu'un ordre de grandeur, d'un intérêt cependant non négligeable, en regard du peu de données disponibles à ce sujet.

Les lisiers récoltés dans les bacs lors de l'épandage ont une teneur moyenne de azote ammoniacal de 0,862 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$ pour le traitement non enfoui et de 0,858 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$ pour le traitement enfoui, ce qui est, compte tenu des écarts types (0,017 et 0,012 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$ respectivement) sensiblement égal. Les pertes par volatilisation lors de l'épandage sont donc estimées à 0,06 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$: elles représentent 6 à 7% de l'azote ammoniacal initial du lisier.

Ce résultat confirme les informations contenues dans la littérature. D'après Safley *et al.* (1992), pour un effluent d'élevage porcin à pH=8, 14 à 37% de l'azote ammoniacal sont perdus lors de l'aspersion avec un système de pivot central équipé de sprinklers, par un temps chaud (température de l'air comprise entre 10,5 et 36, 5°C) et sec (humidité relative de l'air comprise entre 41 et 62%). Pote *et al.* (1980) montrent, avec un modèle de simulation de volatilisation d'ammoniac pendant un épandage avec un sprinkler, que pour un lisier ayant un pH compris entre 7 et 8, les pertes sont généralement inférieures à 8%. Ils montrent aussi que les pertes sont triplées lorsque la taille des gouttes est réduite de moitié. Lors de l'apport avec la tonne à aspersion les gouttes sont plus grosses que lors d'un apport avec un sprinkler. L'épandage s'est fait en conditions humides et relativement fraîches, et le pH du lisier était de moins de 8, si bien qu'il était raisonnable d'attendre des pertes de l'ordre de 5% à 10%.

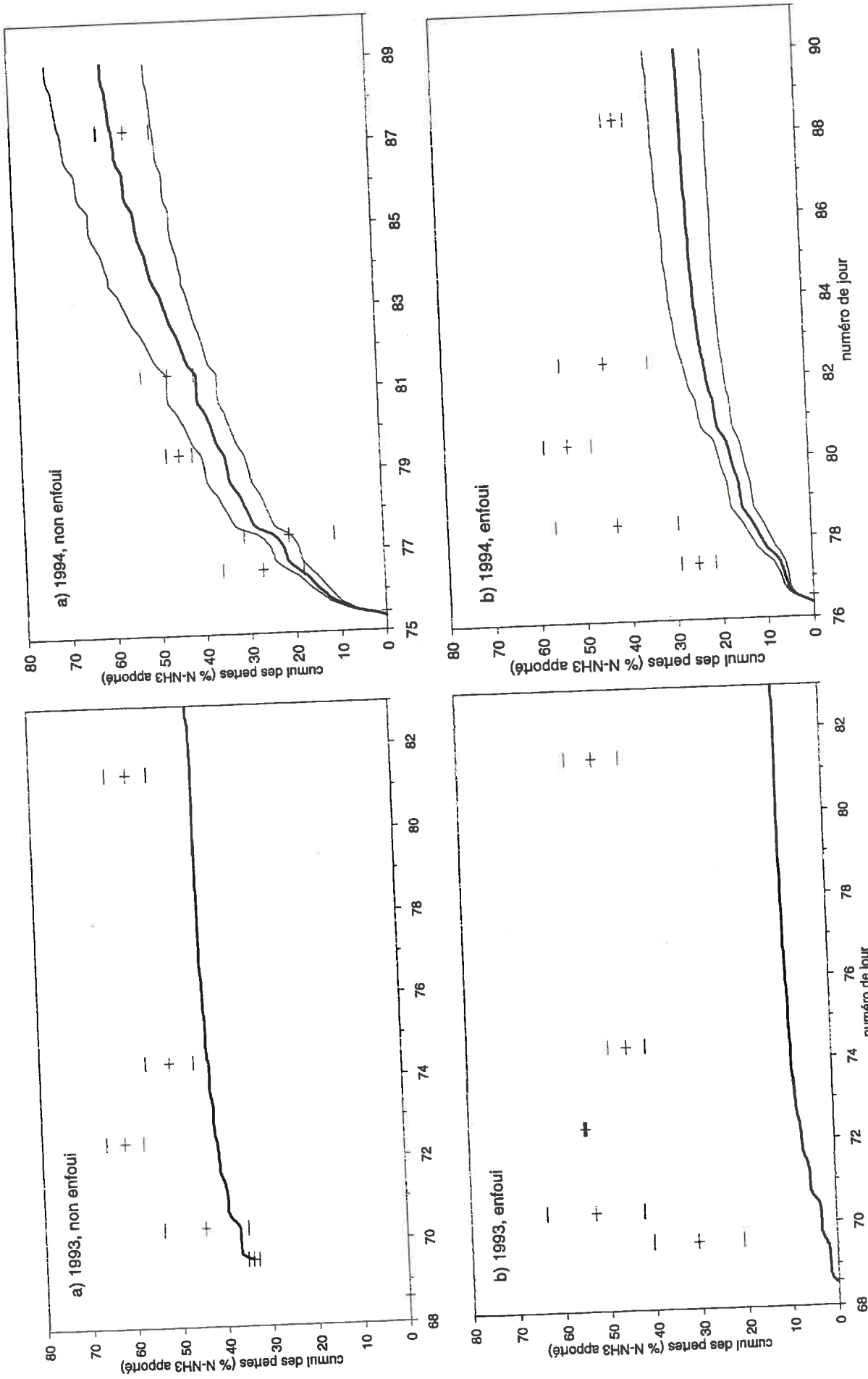


Figure IV.A.9 : cumul des pertes en azote par volatilisation d'ammoniac après épandage de lisier (% de l'azote ammoniacal apporté) en 1993 et 1994 :
—— résultats des méthodes micrométéorologiques (——— incertitude)
+ résultats de la méthode du bilan ^{15}N (- écart type)

c. Dynamique de la volatilisation d'ammoniac

Les méthodes micrométéorologiques montrent que la cinétique apparente des flux de volatilisation d'ammoniac après un épandage de lisier est proche d'une cinétique du premier ordre (figures IV.A.9.a pour 1993 et IV.A.9.b pour 1994) : les flux sont forts au début, ils diminuent ensuite et les pertes se stabilisent, entre 10 et 15 jours après l'apport. Ce résultats correspondent bien aux résultats rapportés dans la littérature.

Les données de la méthode du bilan de masse en 1994 confirment que l'émission est beaucoup plus forte pour les toutes premières heures après épandage : les pertes des 6 premières heures représentent 15% des pertes totales sur le traitement non enfoui, et les pertes sur 24 h, près de 30% pour les deux traitements.

En 1993, en raison de la déficience d'une électrovanne, nous n'avons pu calculer les flux pour le jour de l'épandage et la nuit suivante. Le lendemain de l'apport, les flux sont cependant relativement élevés, puisqu'ils atteignent encore 60 kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j, sur une demi-heure, ce qui correspond aux flux mesurés le jour de l'apport en 1994 (56 kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j). Il en est de même pour le traitement enfoui, où le flux le plus élevé du jour de l'épandage en 1994 est comparable à celui du lendemain de l'apport pour 1993 : 22 et 20 kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j respectivement.

Pour les deux années et les deux traitements, les flux journaliers moyens diminuent ensuite rapidement. La diminution est particulièrement bien mise en évidence en 1993, sur le traitement non enfoui à partir du surlendemain de l'épandage (figure IV.A.10). La volatilisation s'annule pratiquement dès le 9ème jour pour la parcelle non enfouie et le 11ème jour pour la parcelle enfouie. En 1994, la diminution est plus irrégulière (figure IV.A.10) : les flux restent assez forts pendant plus de dix jours et ne s'annulent qu'après le 13ème jour pour les deux traitements.

Dynamique diurne de la volatilisation d'ammoniac

Le suivi en continu et à un pas de temps horaire avec les méthodes micrométéorologiques met en évidence la dynamique diurne de la volatilisation d'ammoniac (figure IV.A.11) : les flux sont plus faibles la nuit en raison des températures basses et de la faible diffusion atmosphérique. Ceci est particulièrement vrai lorsque le vent est faible, comme c'est le cas pour l'ensemble de la période de la volatilisation en 1993 et ponctuellement en 1994, pour les nuits du jour 80 au jour 81 et du jour 86 au jour 87. Les flux augmentent ensuite dans la journée et atteignent leur maximum vers midi, puis ils diminuent l'après-midi.

La dynamique diurne est même observée le jour de l'apport : les émissions ne sont maximales qu'entre la 2ème et la 3ème heure après le début d'épandage. Les premiers flux après apport avaient jusqu'à présent été mesurés sur des périodes d'intégration plus longues, souvent sur 6 heures (Thompson *et al.*, 1990a; Sommer *et al.*, 1991; Moal, 1995), et sur des parcelles plus petites, pour des fetchs compris entre 2 et 25 m. Les conclusions étaient que le flux immédiatement après l'apport était le pus fort. Nous montrons que la volatilisation n'est pas la plus forte pour la toute première heure qui suit l'épandage. Elle n'est en fait maximale que vers midi, c'est-à-dire lorsque les conditions micrométéorologiques sont optimales.

d. Variabilité interannuelle

Les concentrations en ammoniac mesurées au-dessus de la parcelle non enfouie le lendemain de l'épandage en 1993 (figure IV.A.12.a) sont trois fois plus élevées que les concentrations le jour de l'épandage en 1994 (figure IV.A.12.b). Elles sont aussi beaucoup plus fortes pour le traitement enfoui. Les flux de volatilisation d'ammoniac sont plus forts en début de période de volatilisation en 1993 qu'en 1994, notamment sur les traitements non enfouis.

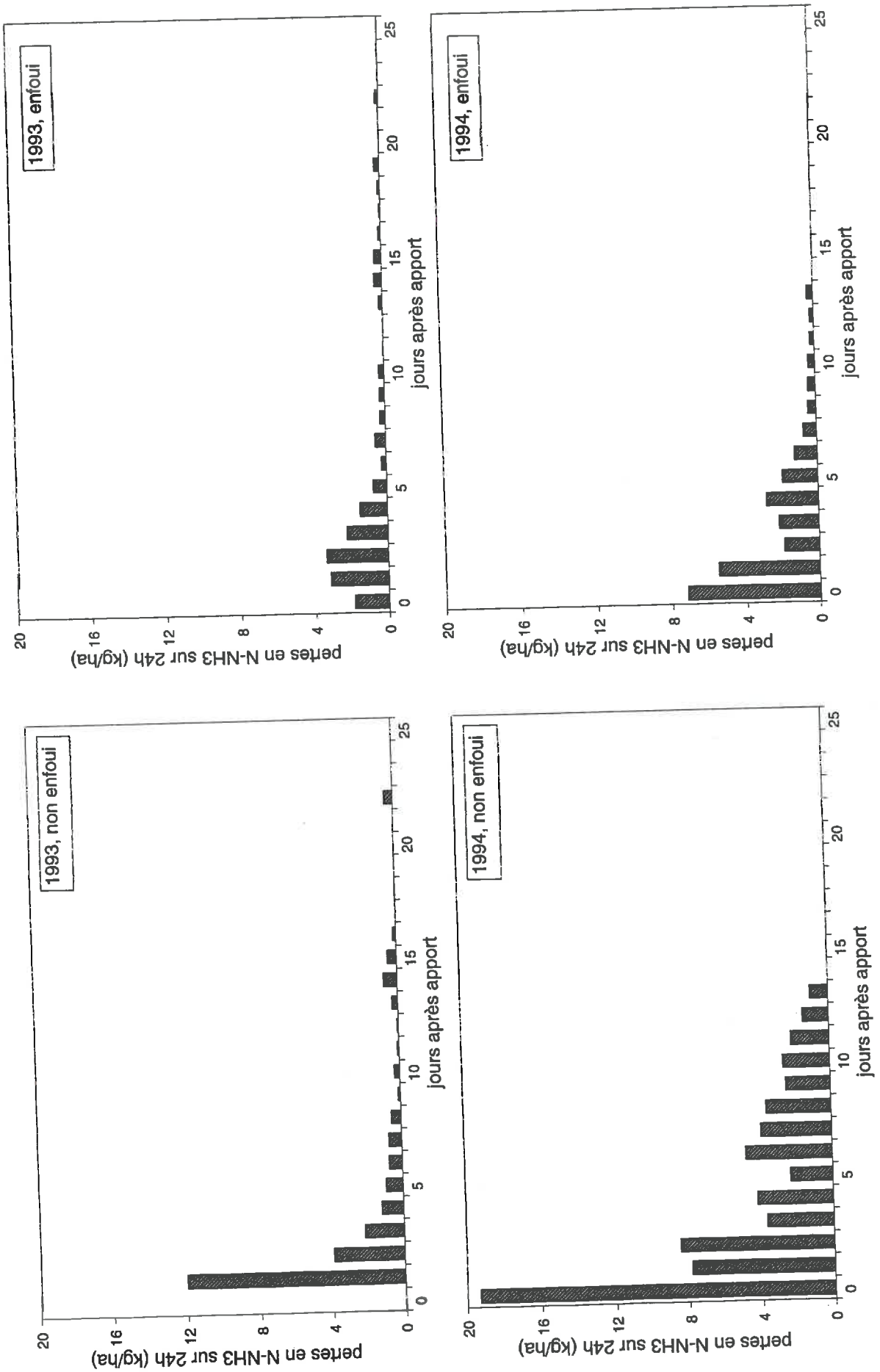


Figure IV.A.10 : cumuls journaliers des pertes en azote par volatilisation d'ammoniac après l'épandage de lisier, exprimé en % de l'azote ammoniacal apporté en 1993 et 1994

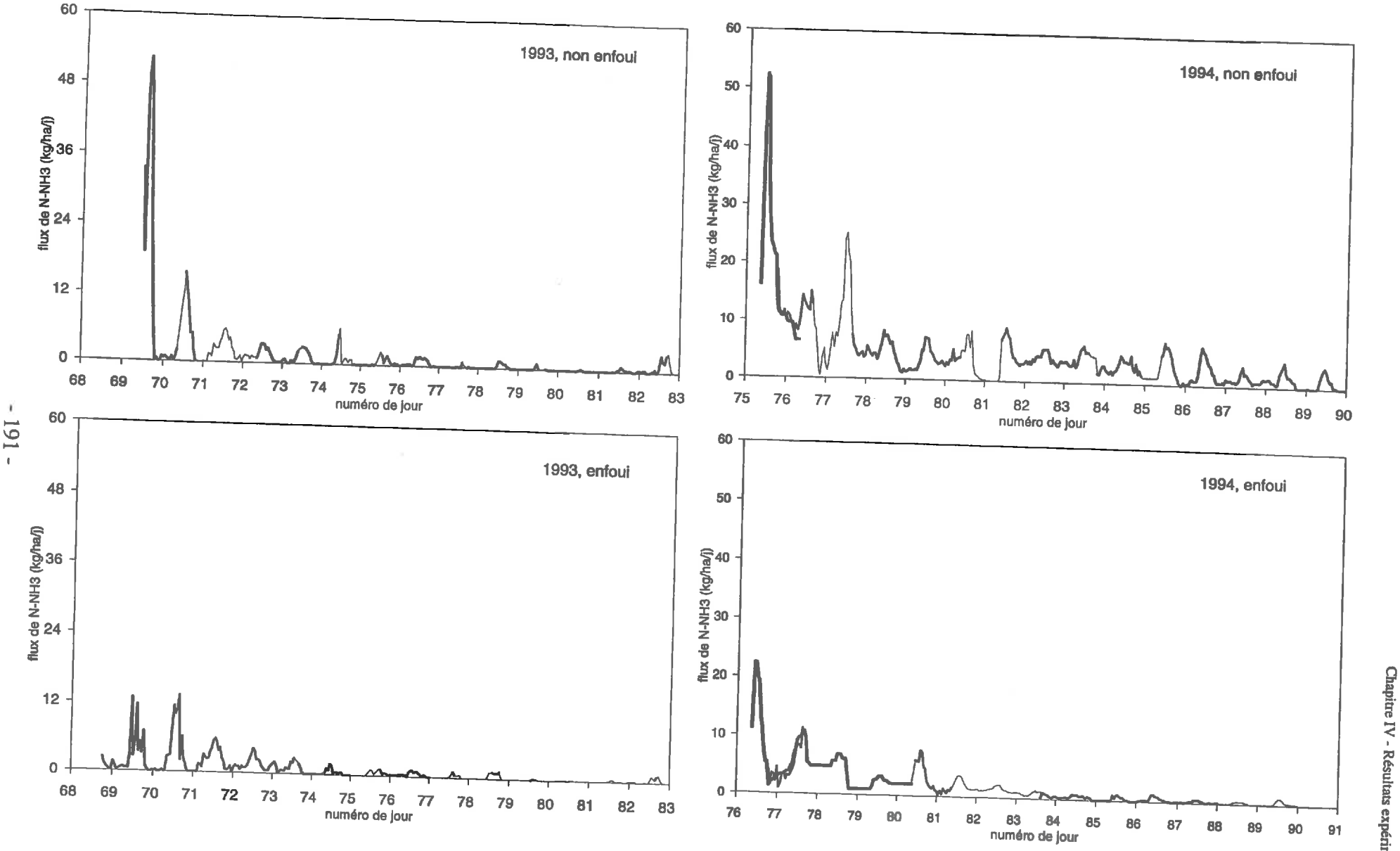


Figure IV.A.11 : évolution des flux d'ammoniac après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

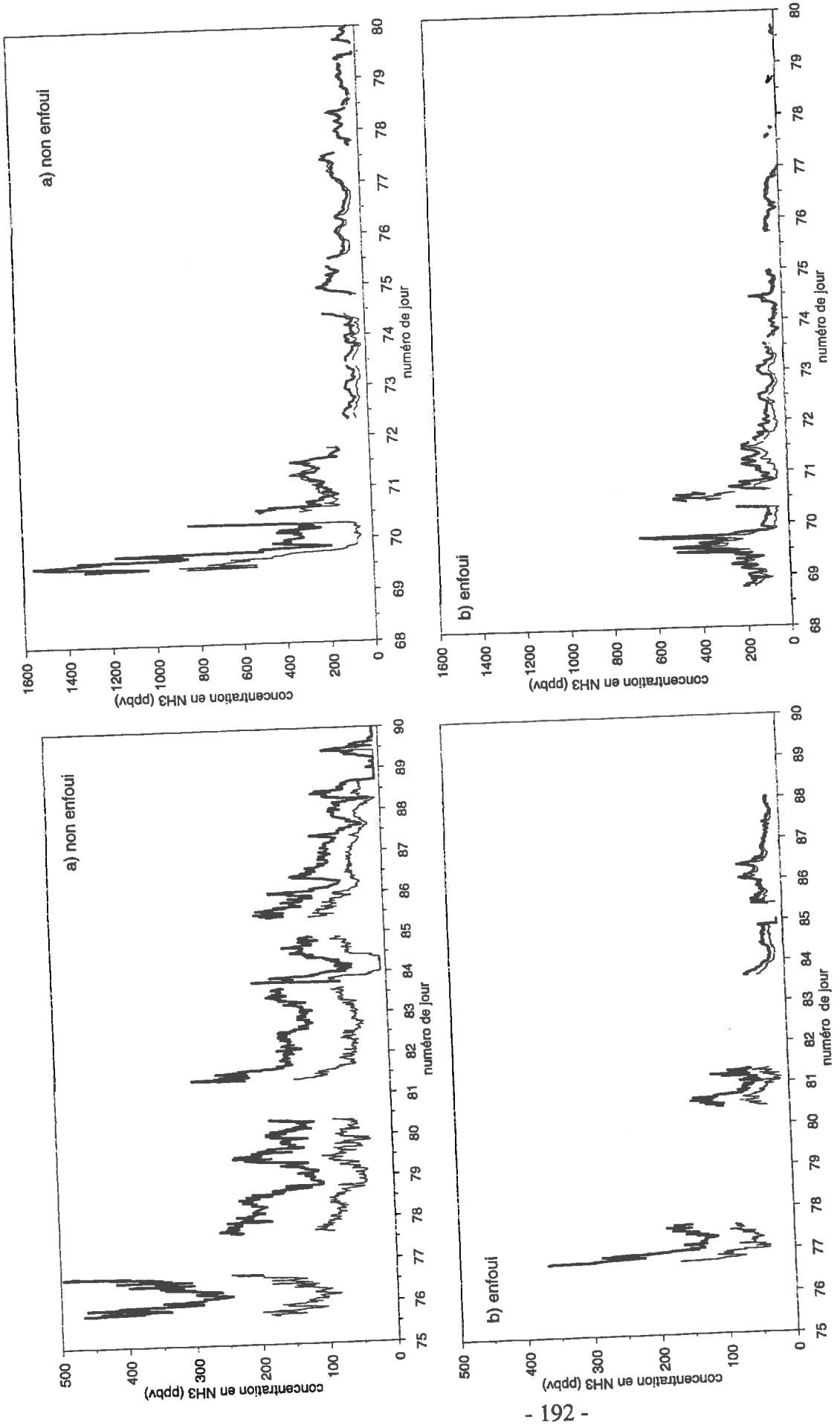


Figure IV.A.12 : évolution des concentrations et des gradients de concentration en ammoniac atmosphérique après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

Les jours suivants, les flux en 1993 et 1994 sont semblables en moyenne journalière sur la parcelle non enfouie. Pour les traitements enfouis, les flux restent plus forts plus longtemps en 1994. On remarque que dans les deux cas, les flux sont plus faibles la nuit en 1993 en raison des vitesses de vent plus faibles.

e. Effet d'un enfouissement

La comparaison des traitements est délicate, les apports n'ayant pas été faits simultanément.

En 1993, l'épandage sur les deux traitements s'est fait le même jour, le traitement non enfoui le matin et le traitement enfoui l'après-midi. L'apport a donc été réalisé pour des conditions de rayonnement, de température et de vitesse de vent très différentes. Les flux sur la parcelle non enfouie sont pratiquement ceux d'une journée complète, tandis que sur la parcelle enfouie, les flux du jour 68 ne représentent que ceux d'une fin de journée. C'est pourquoi nous avons présenté les pertes sur une base de temps de 24 h (figure IV.A.10). De plus, il manque les flux du jour de l'épandage, dont on a vu qu'ils représentaient une grande partie des pertes.

En 1994, l'apport a été réalisé en deux jours, en raison du nombre de mesures ajoutées par rapport à l'année 1993, et pour que l'épandage sur les deux traitements soit réalisé pendant la même période de la journée. Le traitement non enfoui a été épandu la veille du traitement enfoui. Les apports sur les parcelles et sur les placettes ont été réalisés simultanément, ce qui a favorisé la comparaison entre méthodes, par rapport à la comparaison entre traitements.

Sur les concentrations atmosphériques

La concentration en ammoniac atmosphérique est beaucoup plus forte au-dessus de la parcelle non enfouie qu'au-dessus de la parcelle enfouie, en 1993 et en 1994. La différence est plus prononcée en 1993, et sur une plus longue période.

Sur les flux, d'après les résultats des méthodes micrométéorologiques

En 1993, les flux sont beaucoup plus élevés sur la parcelle non enfouie seulement pour le premier jour après l'apport; ils sont ensuite semblables sur les deux parcelles dès le deuxième jour après l'apport, bien que les flux sur la parcelle non enfouie restent légèrement supérieurs à ceux de la parcelle enfouie. En 1994, les flux sur la parcelle non enfouie restent significativement supérieurs à ceux de la parcelle enfouie sur l'ensemble de la période du suivi. En 1994, sur l'ensemble de la période de mesure, c'est-à-dire sur 15 jours, les pertes sont réduites de 60% par l'enfouissement. Pour 1993, il n'est pas possible de donner le taux de réduction sur l'ensemble de la période, les flux des premières heures n'étant pas connus pour la parcelle non enfouie.

f. Conclusion

Les flux mesurés par les méthodes micrométéorologiques montrent une forte variabilité à l'échelle horaire, à l'échelle journalière et entre années. La dynamique diurne de la volatilisation d'ammoniac, tout comme celles des paramètres microclimatiques a été beaucoup plus marquée en 1993 qu'en 1994, et les flux ont été plus forts cette année. L'enfouissement est suivi d'une réduction de la volatilisation, essentiellement liée à la réduction des flux le jour de l'épandage et le lendemain de l'épandage.

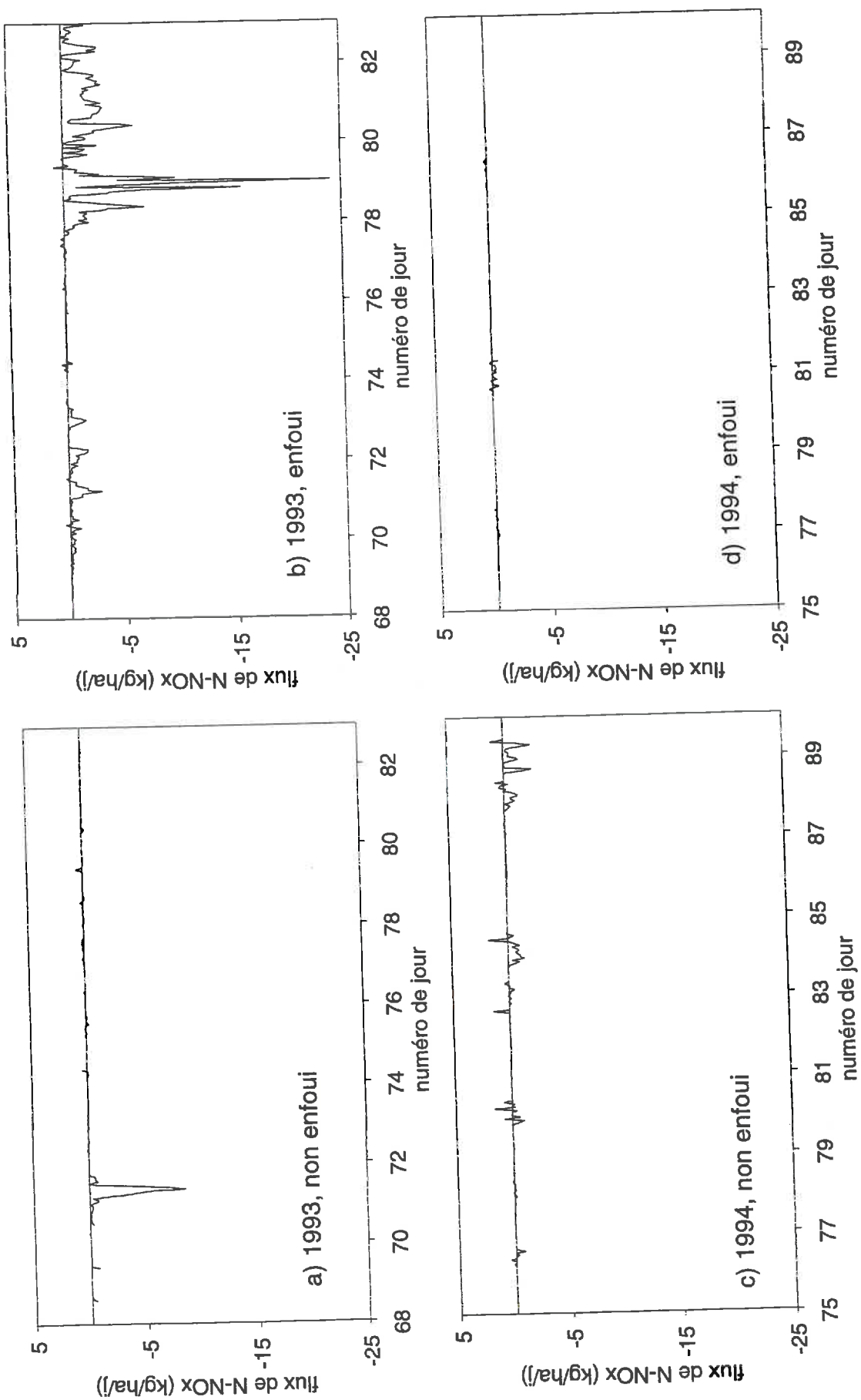


Figure IV.A.13 : évolution des flux d'oxydes d'azote après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

4. Dynamique des processus concurrents

La répartition de l'azote dans les compartiments organique et minéraux (nitrates et azote ammoniacal) et leur excès isotopiques permettent de décrire la cinétique des processus faisant intervenir l'azote ammoniacal, et d'individualiser l'azote ammoniacal endogène du sol et l'azote ammoniacal apporté par le lisier. Ici ne sont présentés que les résultats (Morvan, résultats non publiés) servant dans la discussion ultérieure.

a. Immobilisation - minéralisation

L'immobilisation suit une cinétique d'ordre 1. Elle commence très rapidement en 1993 et est non négligeable : plus de 10% de l'azote ammoniacal du lisier sont immobilisés le 1er jour après l'apport. En 1994, elle est négligeable le 1er jour sur les deux traitements. Elle est de 20-30% dès le 2ème jour après l'apport, les deux années. Notons que la méthode de mesure ne permet pas de séparer organisation et fixation sur la matière organique. En 1994, la libération d'azote ammoniacal par minéralisation de la matière organique issue de l'organisation du lisier est observée.

b. Nitrification - dénitrification- lessivage

La nitrification de l'azote ammoniacal du lisier suit une cinétique sigmoïdale, ce qui est cohérent avec les résultats trouvés dans la littérature : nulle les deux premiers jours, elle progresse lentement entre le 2ème et le 6ème jour, puis plus rapidement entre le 6ème et le 12ème ou 13ème jour, selon les années. Elle reste cependant faible, inférieure à 25% sur les deux traitements, les deux années. Elle est légèrement plus élevée sur le traitement non enfoui. Pour les deux traitements et les deux années, elle est terminée lors du dernier prélèvement, environ un mois après l'apport.

En 1994, une diminution notable du nitrate entre le 12ème et le 26ème jour est mise en évidence, que l'on explique par la dénitrification et le lessivage. Deux fois plus d'azote est lessivé et/ou dénitrifié sur le traitement non enfoui par rapport à l'enfoui. Le lessivage est négligeable en 1993.

c. Pertes par voies gazeuses

On retrouve la même dynamique globale de la volatilisation d'ammoniac que celle mise en évidence avec les méthodes micrométéorologiques, à un pas de temps plus espacé : les flux sont très forts au début, ils diminuent progressivement et ils s'annulent peu après le 13ème jour en 1993 et le 12ème jour en 1994 (figure IV.A.9). La volatilisation suit une cinétique proche de l'ordre 1.

Les résultats montrent pourtant que les quantités perdues pour les deux traitements sont semblables, contrairement au résultat trouvé avec les méthodes micrométéorologiques.

d. Conclusion : relation de la volatilisation avec les processus biologiques consommateurs ou producteurs

La cinétique sigmoïdale de la nitrification et la faible quantité d'azote ammoniacal concerné par cette réaction confirment que la nitrification n'entre pas directement en concurrence avec la volatilisation d'ammoniac, au moins dans le cas particulier de ces conditions expérimentales. La différence entre les deux traitements montrent au contraire que plus il y a de pertes par volatilisation, moins la nitrification est active. L'immobilisation, quant à elle est beaucoup plus rapide, et les quantités mises en jeu sont plus importantes. La décroissance hyperbolique de la concentration en azote ammoniacal dans le sol semble donc essentiellement liée à la volatilisation, et dans une moindre mesure à l'immobilisation.

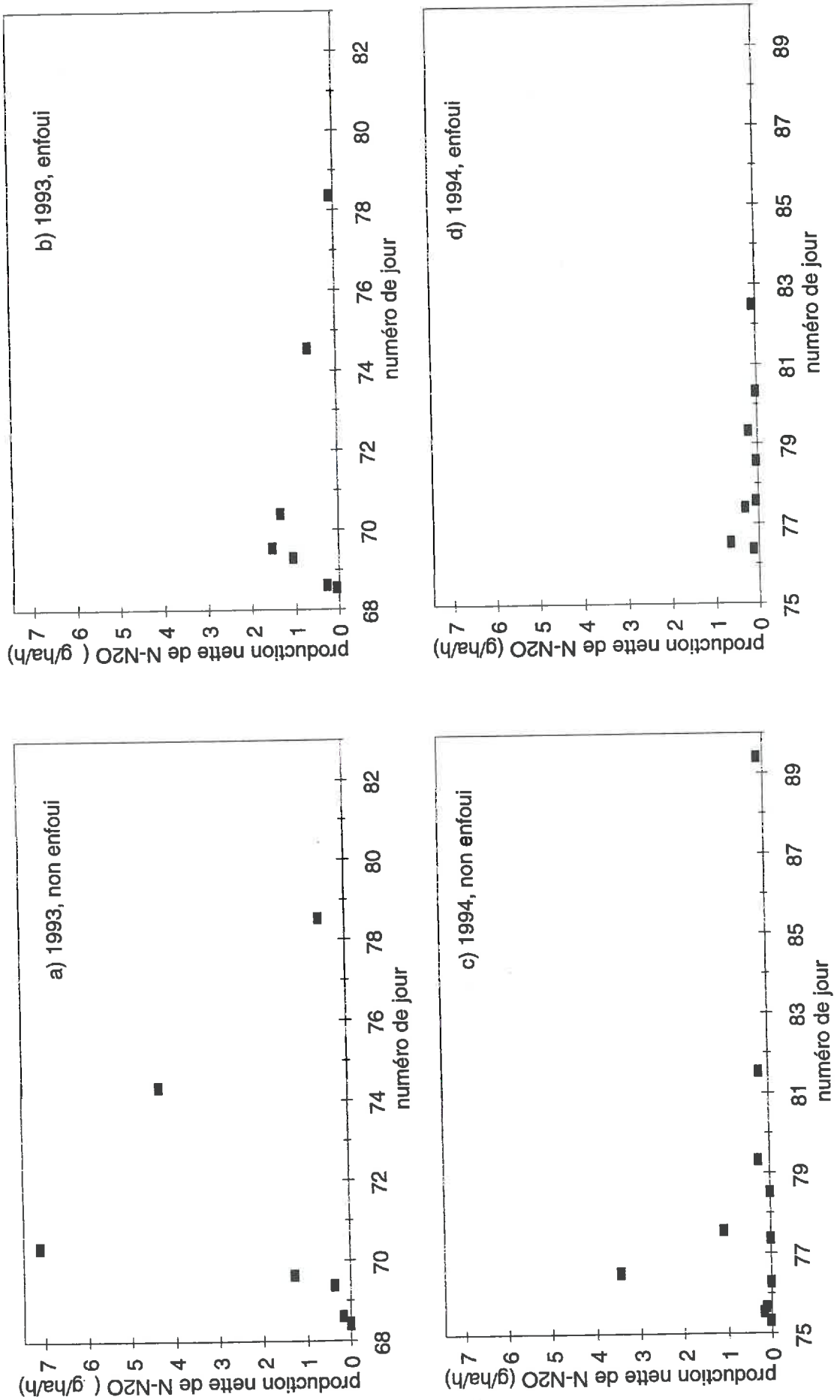


Figure IV.A.14 : évolution des productions nettes de protoxyde d'azote après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

5. Autres composés gazeux

a. Oxydes d'azote

Les flux des premiers jours après l'apport sont très faibles, et sont alternativement des émissions et des dépôts (figure IV.A.13). En 1993, nous avons mis en évidence un dépôt non négligeable à partir du jour 78, que nous n'avons pas réussi à interpréter. Il ne semble pas lié à une direction de vent dominante, qui aurait pu en expliquer l'origine de ces oxydes d'azote.

Les quantités d'azote impliquées par ces flux d'oxydes d'azote sont beaucoup moins importantes que celles liées à la volatilisation d'ammoniac : il n'est donc pas nécessaire d'en tenir compte dans le bilan azoté de la parcelle.

b. Protoxyde d'azote

Les mesures avant épandage montrent que les flux ambiants de protoxyde d'azote sont nuls, pour les deux années.

Les dégagements de protoxyde d'azote, reflets de la dénitrification, ne commencent de façon notable qu'à partir du lendemain de l'apport en 1994 et à partir du deuxième jour en 1993 (figure IV.A.14). En 1993, ils se poursuivent sur 9 jours, sur le traitement non enfoui comme sur le traitement enfoui. En 1994, ils deviennent tout de suite très faibles. Les émissions sont plus fortes sur les traitements non enfouis, pour les deux années.

En 1993, sur 10 jours, le cumul des pertes sur le traitement non enfoui est de 880 g de N-N_2O/ha et de 180 g de N-N_2O/ha sur le traitement enfoui, soit environ 5 fois moins. En 1994, les pertes sont plus faibles : 100 g de N-N_2O/ha sur le traitement non enfoui et 20 g de N-N_2O/ha sur le traitement enfoui.

Les cumuls ainsi calculés ne représentent qu'un ordre de grandeur des pertes d'azote par dégagement de protoxyde d'azote dus à la dénitrification qui a lieu après un apport de lisier. Les pas de temps en effet entre les mesures sont trop espacés pour que les interpolations linéaires pratiquées pour le calcul des cumuls soient réalistes, et la surface au sol de l'enceinte est très faible. De plus, le manque de répétition pour chaque point de mesure fait que le flux mesuré en un point n'est lui-même représentatif que d'un ordre de grandeur du flux moyen de la parcelle, puisqu'on a vu que les coefficients de variation des flux mesurés ainsi étaient très élevés, et pouvaient atteindre jusqu'à 100%, voire même 500%. On peut ainsi estimer que ces pertes de N_2O sont de l'ordre du kg/ha après un apport en surface, et de l'ordre de quelques centaines de g/ha après enfouissement.

Nous pouvons cependant conclure, et c'est tout ce que nous cherchions, que les pertes d'azote par dénitrification commencent après la volatilisation d'ammoniac, et qu'elles sont très faibles par rapport aux pertes par volatilisation d'ammoniac. Elles ne lui sont donc pas concurrentielles, ici.

c. Méthane

Les mesures avant épandage montrent que les flux ambiants de méthane sont nuls.

Les émissions commencent rapidement après l'apport (figure IV.A.15). Elles sont plus fortes sur les traitements non enfouis, et se poursuivent un peu plus longtemps que sur les traitements enfouis. L'épandage en surface humidifie en effet la surface du sol, ce qui conduit à une anaérobiose plus forte que sur les traitements enfouis.

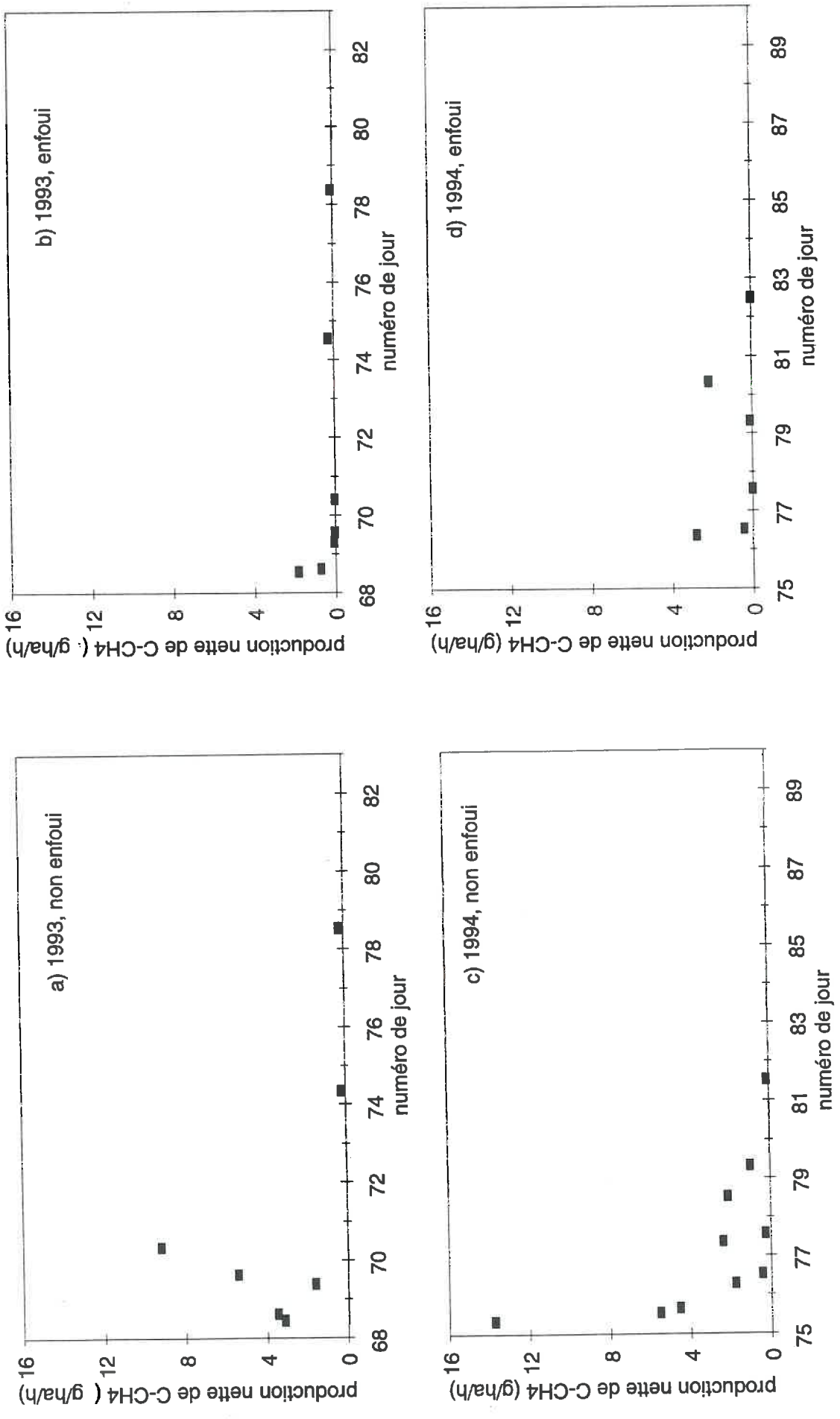


Figure IV.A.15 : évolution des flux de méthane après l'épandage de lisier en 1993 et 1994

En 1993, sur 10 jours, le cumul des pertes sur le traitement non enfoui est de 240 g de C-CH_4/ha et, sur le traitement enfoui, de 50 g de C-CH_4/ha, soit, comme dans le cas du protoxyde d'azote, environ 5 fois moins. En 1994, elles ont été analogues pour le traitement non enfoui, avec 240 g de C-CH_4/ha et plus fortes pour le traitement enfoui, avec 90 g de C-CH_4/ha.

Comme dans le cas du protoxyde d'azote, ces cumuls réalisés à partir de données ponctuelles ne sont que des estimations des ordres de grandeur des pertes. Les pertes en carbone du fait de la méthanogénèse après un apport de lisier sont donc très faibles, de quelques centaines de g/ha pour un apport en surface, et de quelques dizaines de g/ha après enfouissement.

d. Dioxyde de carbone

Emission avant épandage

Sur l'ensemble des deux parcelles, le flux d'émission de dioxyde de carbone avant l'apport est de 14 kg/ha/j, et correspond à l'activité des micro-organismes du sol.

Zone de passage unique - zone de recouvrement.

Les flux de dioxyde de carbone mesurés sur une zone de passage unique de la tonne ou sur une zone de recouvrement sur un même traitement ne sont pas significativement différents. Les deux emplacements sont donc considérés par la suite comme représentatifs des mêmes conditions : la cinétique et la quantification sont étudiées à partir des données considérées conjointement des suivis sur les deux sites.

Dynamique

La volatilisation du dioxyde de carbone, comme celle de l'ammoniac, commence immédiatement après l'épandage sur les deux traitements (figure IV.A.16). Elle est maximale pendant les toutes premières heures après épandage, et décroît ensuite très rapidement, et se stabilise. La cinétique apparente est là aussi une cinétique du premier ordre, ce qui confirme que le dioxyde de carbone provient bien d'un déplacement d'équilibres physico-chimiques, et non pas d'une activité biologique. En effet, si les émissions de dioxyde de carbone résultaient d'une réaction biologique, la cinétique serait plutôt du second ordre, ce qui traduirait une mise en route progressive de l'activité des micro-organismes du sol, comme dans le cas de la volatilisation d'ammoniac après un apport d'urée, comme pour la nitrification...

Les pertes en dioxyde de carbone sont très proches du niveau d'émission de fond dès la cinquième heure, ce qui correspond au tout début de l'après-midi. Etant donné que la volatilisation de dioxyde de carbone est déterminée par les mêmes mécanismes que la celle d'ammoniac, le tout début de l'après-midi est une période favorable à l'émission de dioxyde de carbone. Il semble donc que les pertes de dioxyde de carbone s'arrêtent dans les quelques heures qui suivent l'épandage.

Nous ne pouvons cependant pas affirmer ceci avec certitude, car les émissions n'ont été mesurées que sur une journée pour le traitement enfoui, et 24 heures pour le traitement non enfoui. La mesure 24 heures après l'apport sur la parcelle non enfouie, si elle ne peut confirmer l'arrêt très rapide de la volatilisation de dioxyde de carbone, semble montrer que les flux ont rejoint le niveau de base mesuré avant épandage.

Effet de l'enfouissement

Les flux de dioxyde de carbone sur le traitement non enfoui sont plus forts que sur le traitement enfoui. C'est essentiellement le pic de volatilisation juste après l'épandage qui différencie les deux traitements. Ensuite, dès la deuxième mesure, c'est-à-dire dès les 30 premières minutes qui suivent l'apport du lisier, les émissions sont du même ordre de grandeur, et la décroissance se fait sensiblement de la même façon, dans les premières heures.

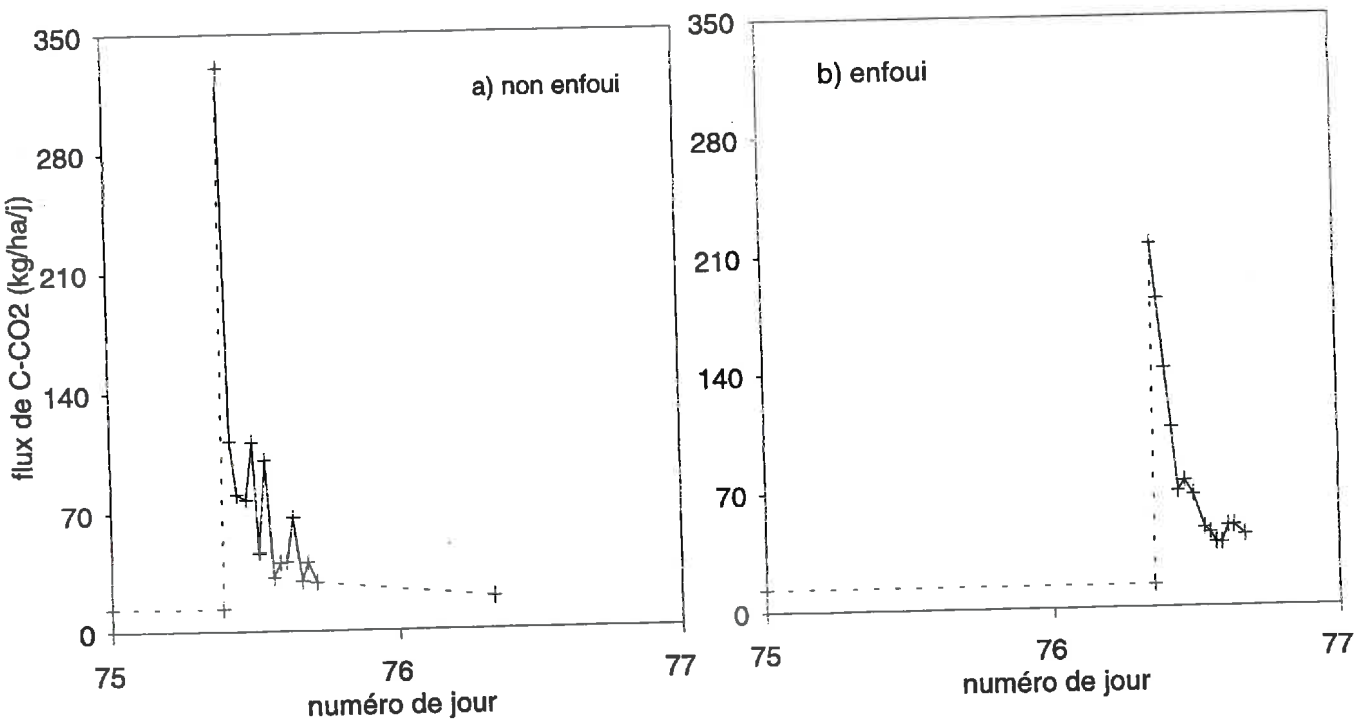


Figure IV.A.16 : évolution des flux de dioxyde de carbone après l'épandage de lisier en 1994

L'explication dans ce cas est la même que pour l'ammoniac : du fait de l'enfouissement une proportion de lisier n'est plus en contact direct avec l'air, ce qui limite les échanges à l'interface. Le manque de données n'a pas permis de vérifier que ce schéma se continuait sur l'ensemble des 24 h suivant l'épandage.

En fin de période de mesure, les flux sur la parcelle enfouie sont cependant plus élevés que sur la parcelle non enfouie, ce qui permet de dire que les pertes sont probablement plus fortes ensuite pour la parcelle enfouie. Ceci tient tout simplement du fait que le dioxyde de carbone est encore disponible pour cette parcelle, et ne l'est plus dans le cas de la parcelle non enfouie.

Calcul du bilan des pertes

Les mesures n'ont pas été continuées sur des périodes plus longues, car les perturbations causées par l'apport de lisier sur les activités biologiques à la surface du sol peuvent être à l'origine de modification des sources et des puits de dioxyde de carbone (anoxie pour la parcelle non enfouie et méthanogénèse, aération pour la parcelle enfouie, toxicité de l'ammoniac, activation des bactéries intervenant dans la nitrification et la dénitrification...). Tant que le flux observé dans les 24 h après l'épandage reste significativement différent du flux mesuré avant épandage, il est raisonnable de l'attribuer au lisier, soit en totalité, soit en ce qui concerne le surplus par rapport au niveau de base. Les flux mesurés pendant les 7 h 30 suivant l'épandage permettent de calculer le cumul des pertes pendant cette période : elles sont de 26 kg de C-CO_2/ha pour la parcelle non enfouie, et de 23 kg de C-CO_2/ha pour la parcelle enfouie. Si on retire la quantité attribuée au niveau de fond des émissions, on obtient 22 et 19 kg de C-CO_2/ha respectivement. Si on tient compte des flux de nuit, obtenus par extrapolation linéaire entre le dernier point de mesure le soir du jour de l'épandage, et le point de mesure le matin du lendemain de l'épandage, et si on considère que ce point est valable pour les deux traitements, on retrouve des pertes sensiblement identiques entre les deux parcelles sur les 24 premières heures après l'apport : 42 kg de C-CO_2/ha et 29 kg de C-CO_2/ha si on enlève les émissions de fond.

Conclusion

Nous avons donc vérifié qu'un apport de lisier sur une parcelle agricole était à l'origine d'une émission de dioxyde de carbone, provenant selon toute vraisemblance des ions carbonates, des ions bicarbonates et des formes dissoutes du dioxyde de carbone issus de la dégradation de la matière organique de ce lisier, dégradation considérée comme ayant eu lieu avant apport.

Les pertes en dioxyde de carbone représentent environ 30 kg de C-CO_2/ha soit 110 kg de CO_2/ha pour les premières 24 h après l'apport en plus des émissions de fond. Ce flux de dioxyde de carbone à l'échelle de la région peut cependant être considéré comme négligeable, en comparaison avec les capacités d'absorption de dioxyde de carbone par les végétaux (60 t de CO_2/ha de maïs sur le cycle de la culture) et les dégagements de dioxyde de carbone par combustion de combustibles fossiles (CITEPA, 1994).

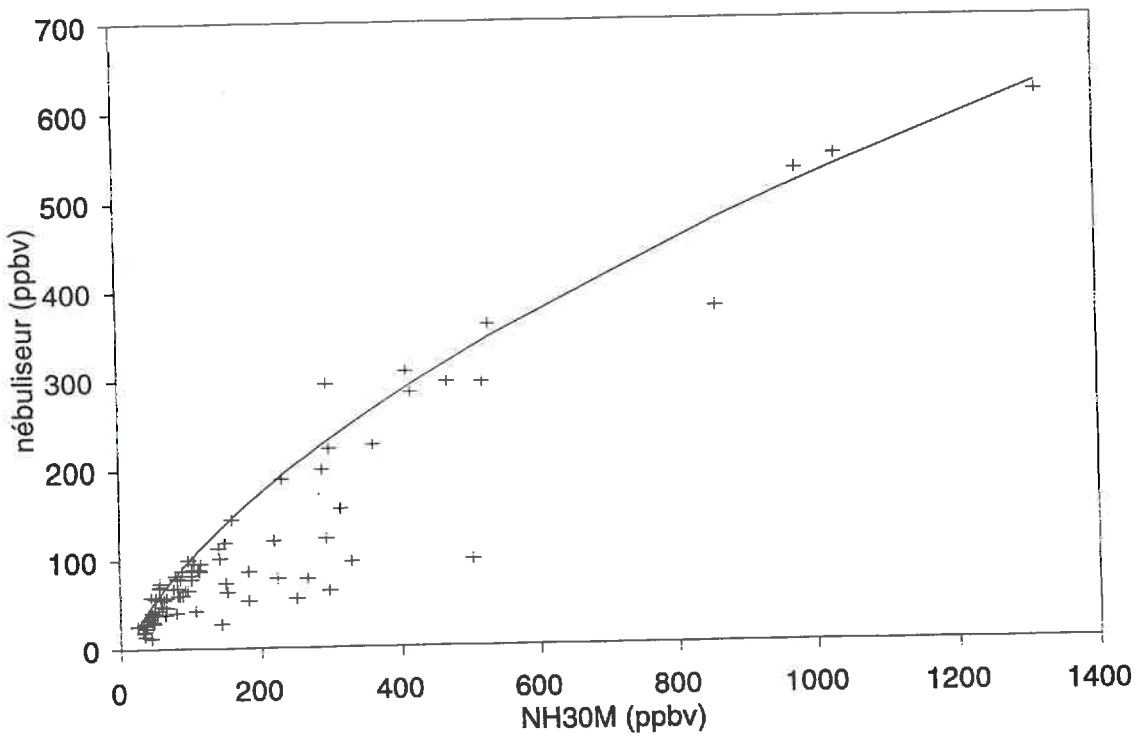


Figure IV.B.1 : comparaison des concentrations en ammoniac atmosphérique mesurées en 1993 par les analyseurs en chimiluminescence NH30M (Environnement S.A., Poissy, France) et par les nébuliseurs (Laboratoire d'Aérologie, Université Paul Sabatier, Toulouse, France) avec de l'eau distillée refroidie

\+ points expérimentaux

—— courbe ajutée des points maximum

B. Méthodologie des mesures de flux d'ammoniac

L'utilisation simultanée de trois méthodes de mesure des flux d'ammoniac adaptées à des surfaces différentes, allant de quelques mètres carrés à quelques hectares, en passant par quelques ares, et basées sur des principes différents aussi, nous a permis de faire une étude comparative de ces méthodes, dans le but de valider leur principe et le cadre de leur utilisation.

1. Comparaison des méthodes de mesure de la concentration en ammoniac atmosphérique Analyse en chimiluminescence - Piégeage dynamique en solution acide

En 1994, nous avons pu comparer les concentrations ambiantes avant l'apport, mesurées avec un analyseur en chimiluminescence et par piégeage dynamique dans un solution acide. Avant l'épandage, les gradients sont nuls, et, en conséquence, les niveaux de mesure n'ont pas d'influence sur l'estimation. Nous avons vu que les concentrations estimées par ces deux méthodes ne sont pas significativement différentes, même pour des concentrations très faibles. Les analyseurs en chimiluminescence présentent l'avantage par rapport au barbotage en solution acide de décrire une dynamique horaire des concentrations en ammoniac, même pour ces faibles valeurs.

La comparaison des concentrations mesurées en 1993 avec les nébuliseurs montre qu'il y a saturation de l'eau en azote ammoniacal pour les fortes concentrations (figure IV.B.1). Les rendements de ce type de piégeage par rapport à l'analyse en chimiluminescence sont compris entre 20% et 130%; ils sont en moyenne de 70% (± 25%), et correspondent aux rendements mesurés. Ils dépendent de la concentration en ammoniac atmosphérique, alors que dans le cas du barbotage en solution acide, le rendement est proche de 100% et identique pour tous les niveaux de concentrations. Pourtant le système de piégeage par nébulisation semble, *a priori*, plus efficace (surface d'échange plus grande) que le système de bullage de l'air dans l'eau. Mais l'adjonction d'une solution acide permet de s'affranchir du phénomène de saturation de la solution en ammoniac : l'ammoniac est transformé intégralement en ion ammonium, en présence d'un acide fort en quantité suffisante.

2. Comparaison des méthodes micrométéorologiques de mesure des flux Méthode aérodynamique simplifiée - Méthode du bilan de masse

La méthode du bilan de masse et la méthode aérodynamique simplifiée reposent sur deux principes différents pour la mesure des flux : la première mesure le flux horizontal d'ammoniac transporté par le vent à travers un plan vertical, sur toute la hauteur de la couche limite; la seconde mesure le flux d'ammoniac diffusant verticalement de la surface d'émission vers l'atmosphère.

Les mesures ne sont pas effectuées dans des conditions identiques pour les deux méthodes : le fetch dans le cas du bilan de masse n'excède pas une quarantaine de mètres, alors qu'il est de plus de 60 m dans le cas de la méthode aérodynamique; de ce fait, les flux mesurés par la méthode du bilan de masse sont représentatifs des zones de bordure épandues en premier, alors que celui mesuré par la méthode aérodynamique intègre les flux émis par toutes les surfaces, des bordures épandues en début de journée aux zones épandues après la mi-journée. Les flux mesurés par le bilan de masse devraient donc être plus élevés en raison de l'advection locale. Mais l'épandage a été réalisé plus tôt et ces flux sont moins élevés que sur le reste de la parcelle. Il est difficile d'évaluer l'effet résultant sur les flux mesurés par la méthode du bilan de masse par rapport aux flux mesurés par la méthode aérodynamique simplifiée. Ils ne sont probablement pas très différents.

Tableau IV.B.1 : comparaison des flux mesurés par la méthode du bilan de masse (BM2 : équation quadratique de ln(z)) et par la méthode aérodynamique simplifiée (aéro)

	traitement non enfoui			traitement enfoui		
	flux (kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j)		écart sur le flux (%)	flux (kg de $N\text{-}NH_3$/ha/j)		écart sur le flux (%)
	BM2	aéro	BM2 / aéro	BM2	aéro	BM2 / aéro
1	32,3	-	-	22,4	-	-
2	41,0	-	-	22,3	-	-
3	56,3	-	-	19,1	-	-
4	43,4	-	-	11,3	-	-
5	29,2			5,4	-	-
6	23,7	-	-	5,5	-	-
7	22,7	-	-	2,1	2,3	-18,3
8	21,2	-	-	2,8	3,0	- 7,7
9	11,3	-	-	3,4	2,5	37,5
10	10,7	12,1	-11,4	3,9	2,9	32,9
11	9,6	10,2	- 6,2	5,2	4,1	26,3
12	6,6	8,7	-23,8	7,8	8,2	- 5,4
13				9,8	8,3	18,0
						-

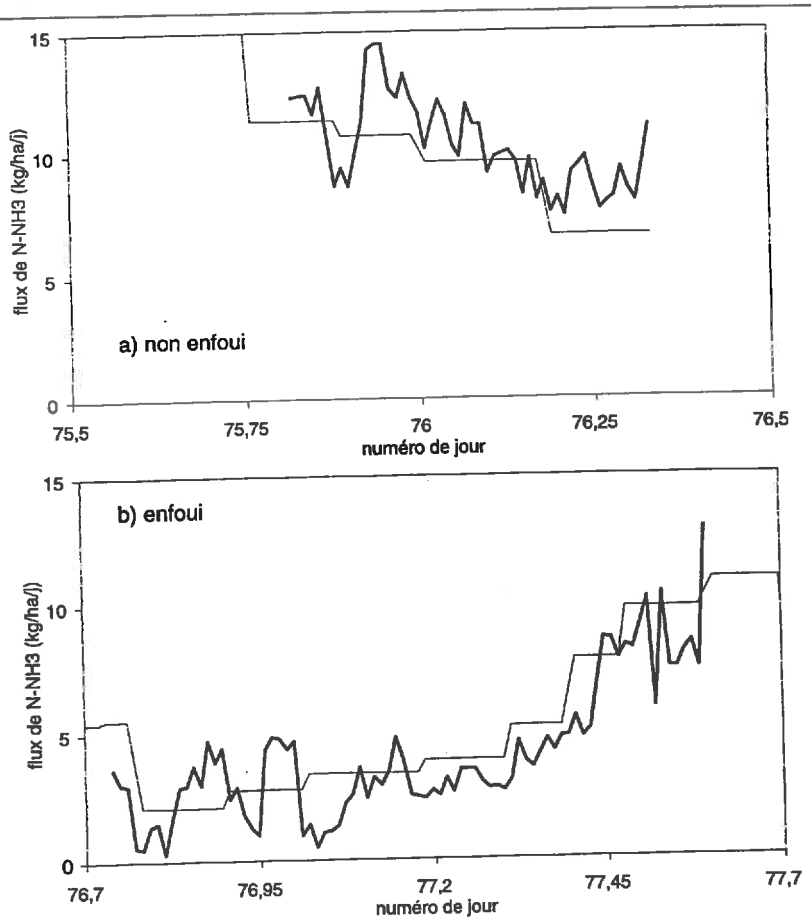


Figure IV.B.2 : comparaison des flux d'ammoniac mesurés en 1994 par les méthodes
——— aérodynamique simplifiée avec les analyseurs en chimiluminescence
——— du bilan de masse avec les barboteurs acides

a. Flux instantané

Les écarts entre les deux modes d'intégration et entre les deux méthodes de mesure sont sensiblement identiques (tableau IV.B.1). Ainsi, l'écart entre les deux méthodes de mesure n'est pas plus grand que l'incertitude sur les flux estimés par la méthode du bilan de masse liée à l'intégration des profils (chapitre III.A).

La comparaison des deux types de méthodes micrométéorologiques est à envisager non seulement sur le plan quantitatif, mais surtout sur le plan dynamique. Or les dynamiques des flux mesurés par les deux méthodes sur les mêmes périodes sont très proches (figure IV.B.2).

b. Conséquence sur le cumul

La différence sur les cumuls est très faible, notamment dans le cas du traitement non enfoui. L'écart entre les méthodes de mesure pour le traitement non enfoui est de 0,75 kg de $N\text{-}NH_3$/ha, soit environ 3,9% du bilan. Pour le traitement enfoui, l'écart n'est pas plus fort en quantité, mais en erreur relative sur le cumul, il est plus important, car les flux sont moins forts : -0,36 kg de $N\text{-}NH_3$/ha (BM2/aéro), soit -5% respectivement.

La meilleure concordance des résultats entre méthodes sur le traitement non enfoui résulte essentiellement de la meilleure précision de la méthode du bilan de masse pour des flux forts. La principale limite réside en effet dans l'analyse des concentrations en phase aqueuse, et si on conserve des pas de temps sensiblement égaux entre les deux traitements, les concentrations étant moins élevées sur le traitement enfoui, la précision de la mesure de concentration est moins bonne sur ce traitement. Cependant, les écarts entre méthodes restent inférieurs aux erreurs d'estimation du cumul liées aux erreurs sur les flux instantanés pour chacune des méthodes pour le traitement non enfoui, et du même ordre de grandeur pour le traitement enfoui, ce qui est tout à fait satisfaisant.

c. Conclusion

Les flux et les pertes estimées par les deux méthodes de mesure de flux concordent bien, et la dynamique horaire mise en évidence est la même, pour le premier jour après l'apport. Une première validation est ainsi réalisée par comparaison des résultats obtenus avec cette méthode utilisée pour la première fois pour mesurer des flux d'ammoniac ici, et une méthode classiquement utilisée, la méthode du bilan de masse.

La méthode aérodynamique présente pourtant des avantages par rapport à cette méthode. La méthode du bilan de masse ne permet pas un suivi horaire des flux sur des périodes de plus faibles flux. De plus, la méthode aérodynamique est très bien adaptée à un suivi en continu alors que la méthode du bilan de masse est difficilement automatisable. En raison du nombre de niveaux requis, elle n'est utile que pour les premières heures, quand la surface épandue est faible.

3. Exploitation de la complémentarité des deux méthodes micrométéorologiques présentées

Problématique

La méthode du bilan de masse est bien adaptée à la mesure des flux sur de petites surfaces où les émissions sont fortes, ou pour les premières heures après l'apport du lisier sur une parcelle de plusieurs hectares. Cependant, l'utilisation en routine de cette méthode est limitée en raison du nombre de niveaux de mesure. Il semble difficile d'automatiser les mesures en utilisant un analyseur tel que l'analyseur en chimiluminescence : en effet, pour un si grand nombre de mesures,

compte tenu des périodes de mise à l'équilibre entre chaque changement de niveau, seule une période de mesure de quelques minutes pourrait être prise en compte pour un niveau pour un cycle d'une demi-heure. De plus, la longueur de tuyau entre les niveaux les plus hauts et l'analyseur dépasserait la longueur maximale admise à cause de la réactivité de l'ammoniac sur ces conduits.

Nous avons donc essayé de mettre à profit la complémentarité des deux méthodes de mesure de flux d'ammoniac mises en oeuvre dans cette étude, pour proposer une méthode de mesure ayant les avantages de la méthode aérodynamique, mais pouvant être utilisée dès le début de l'épandage.

L'étude a été réalisée sur les données du traitement non enfoui, car le passage d'une méthode à l'autre a été effectivement rapide (quelques heures), alors que pour la traitement enfoui, le passage n'a réellement été fait que 4 jours après l'apport. On a vu en outre que les écarts relatifs entre méthodes étaient les plus faibles pour le traitement non enfoui.

Principe

Pour cela, nous avons simplifié la méthode du bilan de masse en n'utilisant que deux niveaux de mesure, comme dans le cas de la méthode aérodynamique simplifiée. Nous avons choisi les deux niveaux les plus proches de ceux de la méthode aérodynamique simplifiée (0,5 et 1,5 m), c'est-à-dire le niveau le plus bas (0,44 m) et le troisième niveau (1,5 m). Afin d'ajuster le profil de concentration par une fonction quadratique, nous avons dû considérer un troisième niveau. Nous avons choisi un niveau suffisamment haut pour qu'il soit en dehors de la zone d'influence de la parcelle, et pour lequel la concentration en ammoniac atmosphérique était nulle. Cette hauteur a été choisie égale à 15% du fetch, ce qui correspond à une hauteur de couche limite plus grande que la plupart des estimations qui en sont faites (Itier & Perrier, 1976). Pour le vent, la forme analytique est calculée par les procédures de calcul de la méthode aérodynamique classique.

Résultats

Les flux obtenus à l'aide de ces ajustements ont été comparés aux flux obtenus à l'aide de cinq points de mesure. Les résultats sont présentés dans quelques cas en figure IV.B.3 pour les profils de concentrations, les profils de vitesses du vent et le flux calculé. La figure IV.B.4 présente le même type de résultat, normalisés sur l'ensemble de la période de mesure. Aussi bien pour la concentration en ammoniac que pour les vitesses du vent, les deux manières de procéder concordent. La différence entre les flux calculés selon ces deux méthodes résulte essentiellement de la mauvaise estimation des deux profils de concentration et de vitesse du vent au-dessus de 1,5 m, qui reste cependant très légère.

L'écart entre les flux calculés à partir des profils à deux points ou à partir des profils à cinq points est faible (inférieur à 10%) (figure IV.B.4.c). Il est inférieur à celui que nous avons trouvé entre les deux estimations du flux par la méthode du bilan de masse, selon les deux modes d'intégration des profils présentés, et entre les estimations des flux par la méthode du bilan de masse et la méthode aérodynamique simplifiée.

Cet écart peut être annulé en prenant comme concentration au niveau haut non pas 0, mais une concentration proche de la concentration ambiante mesurée pour le profil à partir de deux points : 5 $\mu g/m^3$.

Notons aussi que les résultats des calculs ne sont pas très sensibles à la hauteur du niveau à concentration nulle : si on prend une hauteur égale à 20% du fetch, la modification du flux est de moins de 2% par rapport à un flux calculé avec une hauteur égale à 15% du fetch, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'erreur due au choix de la forme de l'équation du profil.

L'ajustement avec seulement deux points de mesure pour une équation du profil linéaire du logarithme de la hauteur est beaucoup moins précis, la concavité de la courbe est encore moins bien rendue que pour un profil à cinq points.

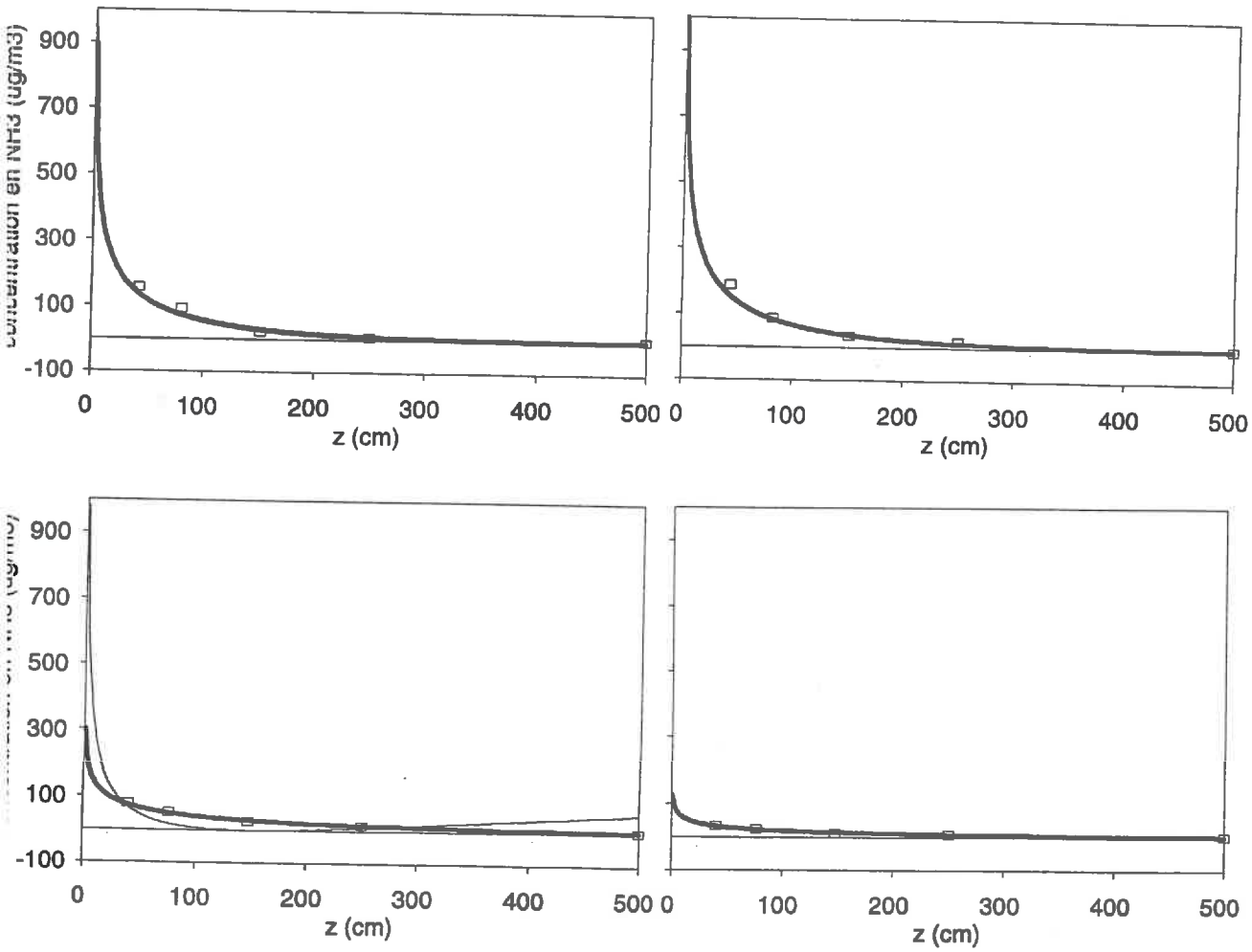


Figure IV.B.3 : comparaison sur quelques séries de mesures :
des concentrations en ammoniac mesurées (carrés vides)
et des profils ajustés —— avec 5 niveaux de mesure
▬▬ avec 2 niveaux de mesure

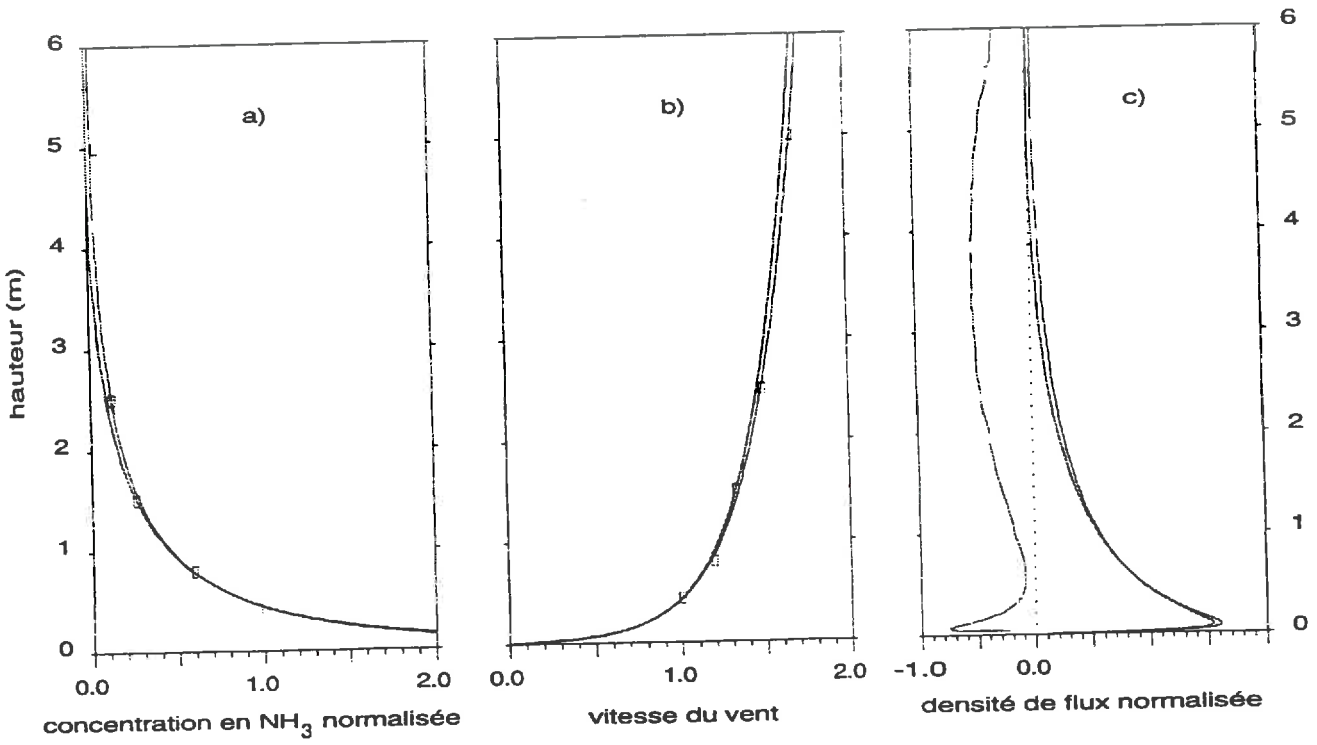


Figure IV.B.4 : comparaison des représentations normalisées sur l'ensemble de la période de mesure des :

a) concentrations en ammoniac mesurées (carrées vides)
et des profils ajustés —— avec 5 niveaux de mesure
—— avec 2 niveaux de mesure

b) vitesses de vent mesurées (carrées vides)
et des profils ajustés —— avec 5 niveaux de mesure
—— avec 2 niveaux de mesure

c) densités de flux de volatilisation calculées
—— avec 5 niveaux de mesure
—— avec 2 niveaux de mesure
—— écart multiplié par 10 (en négatif)

Conclusion

L'association de la méthode du bilan de masse avec seulement deux niveaux de mesure et de la méthode aérodynamique simplifiée constitue donc une méthode directe et précise de mesure des flux d'ammoniac. Elle est automatisable. Les flux sont suivis en continu et à un pas de temps horaire, dans les conditions de la pratique agricole, sur toute la période de volatilisation. L'écart dû à la sous-estimation de la concentration ambiante en ammoniac atmosphérique est faible, en regard de l'avantage que constitue la réduction du nombre de niveaux de mesure du bilan de masse.

En pratique, nous préconisons donc l'utilisation d'un seul mat de mesure, placé au centre de la parcelle avant l'épandage. L'épandage est effectué par bandes perpendiculaires à la direction du vent, alternativement d'un côté puis de l'autre du mat de mesure. La méthode du bilan de masse à deux niveaux est utilisée tant que le fetch est trop petit pour appliquer la méthode aérodynamique simplifiée; dès que le fetch est suffisant, la méthode aérodynamique simplifiée peut être utilisée.

4. Comparaison des types de méthodes de mesure des flux Méthodes micrométéorologiques - Méthode du bilan ^{15}N

Les mesures conjointes sur une grande partie de la période de volatilisation avec les deux types de méthodes (micrométéorologiques et bilan ^{15}N) permettent de comparer l'aptitude de ces méthodes à quantifier et décrire le processus de volatilisation d'ammoniac après apport de lisier. Nous avons vu que l'on retrouvait à peu près la même dynamique avec les méthodes micrométéorologiques et la méthode du bilan d'azote, aussi bien en 1993 qu'en 1994. La comparaison des pertes cumulées est aussi très importante pour la prise en compte des pertes par voies gazeuses dans les bilans azotés des parcelles.

Cette comparaison est rendue difficile en 1993 parce que les flux n'ont pas été mesurés le jour de l'épandage pour la parcelle non enfouie. La comparaison n'est faite pour cette année et cette parcelle qu'à partir du lendemain de l'apport (1er jour après l'apport), en début d'après-midi, ce qui limite son intérêt puisqu'il ne concerne qu'une partie des pertes. Pour le traitement enfoui, la comparaison concerne les 12 premiers jours après l'apport. En 1994, la comparaison est faite sur les 13 premiers jours suivant l'épandage.

Les doses de lisier sont différentes entre les placettes et les parcelles, et les concentrations sont plus fortes sur les placettes, en raison de l'enrichissement. En conséquence, les pertes cumulées sont exprimées en pourcentage de l'azote ammoniacal apporté pour chaque essai, respectivement. En 1994, c'est l'azote ammoniacal effectivement apporté au sol qui sert de référence; en 1993, les pertes pendant l'apport n'ont pas été mesurées, la référence est donc la quantité d'azote ammoniacal totale apportée par la tonne. Il serait en effet arbitraire d'affecter un coefficient de pertes pendant l'apport de 5 ou de 10%.

a. Cas de l'apport en surface

Comparaisons d'ordre méthodologique

L'incertitude sur le cumul calculé avec les méthodes micrométéorologiques évolue de 10 à 20% sur le traitement non enfoui, en 1994. Elle résulte principalement des erreurs sur la mesure des gradients de concentration. Pour la méthode du bilan ^{15}N, l'écart type varie entre 3 et 10% de l'azote ammoniacal apporté, ce qui correspond à des incertitudes relatives de 7 à 48% (figure IV.A.9). Il est dû essentiellement à la forte variabilité spatiale des formes minérales de l'azote (Lindemann, 1986). Nous avons expliqué en II.D que le bilan était plus précis quand la proportion d'azote minéral dans le bilan diminuait. Ainsi, le bilan avec l'azote 15 est moins précis juste après l'apport (Recous, comm. pers.), c'est-à-dire tant que l'azote ammoniacal reste en quantité

importante dans le sol. Les valeurs d'incertitude les plus élevées sont donc généralement observées en début d'expérience, comme c'est le cas ici (figure IV.A.9.b). Une erreur sur le stock total peut être à l'origine de la décroissance des pertes intermédiaires, comme c'est le cas entre le 1er et le 2ème jour après l'épandage en 1994. Les différences entre les deux méthodes de mesure des flux d'ammoniac tendent à confirmer aussi ce constat, puisqu'elles sont notables pour les premiers jours qui suivent l'apport (6 premiers jours) et les pertes cumulées mesurées par les deux types de méthodes sont proches pour la parcelle non enfouie dès le 13ème jour après l'épandage en 1994. Avec les méthodes micrométéorologiques, le cumul des pertes est beaucoup plus régulier, puisqu'il procède par cumul des flux. Les comparaisons entre ces deux méthodes ont donc plus de valeur si elles sont effectuées sur le bilan global des pertes, plutôt que sur des bilans entre périodes. Ainsi la fiabilité de la comparaison du bilan entre le 1er jour et le 6ème jour en 1993 dépend de la représentativité du bilan le lendemain de l'apport.

L'autre différence méthodologique résulte de ce que les deux types de méthodes ne mesurent pas exactement la même grandeur : les méthodes micrométéorologiques estiment directement le flux d'ammoniac, alors que le bilan ^{15}N estime indirectement les pertes gazeuses totales (NH_3 + NO_x + N_2O + N_2). Il serait donc légitime d'observer un bilan des pertes par voie gazeuse plus élevé par la méthode du bilan ^{15}N. Toutefois, les pertes en azote par dégagement d'oxydes d'azote et de protoxyde d'azote sont faibles, et ne représentent pas plus d'1% des quantités d'azote ammoniacal apporté. En 1994, les pertes au 12ème jour de volatilisation ne sont toutefois pas très différentes d'une méthode à l'autre, légèrement plus élevées pour les méthodes micrométéorologiques (60%) que pour la méthode agronomique (53%).

Incidence des modalités de mise en place des essais

Les différences des modalités d'épandage peuvent induire des différences sur les flux.

- Nous avons déjà évoqué la différence de concentration en azote ammoniacal et de quantités de lisier apportées : la concentration en azote ammoniacal est systématiquement plus forte en raison de l'enrichissement en ions ammonium marqués, ce qui devrait se traduire par des flux plus forts. C'est effectivement le cas en 1993.
- On a vu qu'il pouvait y avoir des pertes d'ammoniac au cours de l'apport par aspersion, alors que lors de l'apport avec un arrosoir, ces pertes sont très limitées. On explique ainsi en partie que les pertes par volatilisation d'ammoniac sur les placettes sont supérieures à celles de la parcelle en 1993. Cependant l'épandage par aspersion s'accompagne aussi de la volatilisation d'une partie du dioxyde de carbone dissous dans le lisier. L'alcalinisation du lisier qui en résulte pourrait favoriser la volatilisation d'ammoniac après l'apport sur les grandes parcelles. Le pH mesuré après épandage est effectivement supérieur à celui des placettes (jusqu'à 0,5 unités pH) (figure IV.A.7.a). Jarvis et Pain (1990) ont observé des augmentations de volatilisation de 25% pour de tels écarts. Ce mécanisme pourrait expliquer en partie les pertes plus fortes mesurées sur la parcelle par la méthode aérodynamique, malgré les différences de teneur en azote ammoniacal.
- De plus, le lisier est homogénéisé puis réparti uniformément sur les placettes, alors que sur la grande parcelle on observe des zones où le lisier s'accumule par ruissellement local, et où la volatilisation est donc susceptible de se poursuivre plus longtemps.

b. Cas de l'enfouissement

Pour ce qui est des traitements enfouis, les cinétiques décrites sont aussi des cinétiques du premier ordre, mais la volatilisation au début est plus forte pour les placettes que pour les parcelles. Les bilans à 12 ou 13 jours ne concordent pas. Avec les méthodes micrométéorologiques, nous avons mis en évidence un fort effet de l'enfouissement au cultivateur sur les flux de volatilisation, aussi bien en 1993 qu'en 1994. En revanche, la méthode du bilan ^{15}N ne différencie pas les deux modalités. En 1993, il était possible d'incriminer la méthode utilisée pour l'enfouissement, qui ne

résultait qu'en un simple raclage de surface non comparable au travail du cultivateur. Ce n'est pas le cas en 1994, puisqu'il a été pratiqué avec le cultivateur, dans les mêmes conditions que sur les parcelles. Etant donnée la bonne concordance des résultats sur la parcelle non enfouie, il est difficile d'expliquer cette différence par un biais méthodologique. Nous n'avons trouvé aucune explication à cette différence entre les deux méthodes, ou les deux types d'essais, même en tenant compte des autres processus consommateurs ou producteurs d'azote ammoniacal.

Nous avons montré que les pertes mesurées sur la parcelle non enfouie par les deux méthodes donnaient les mêmes résultats en 1994. Si on suppose que c'était le cas en 1993, il est possible d'estimer l'effet de l'enfouissement en 1993, en comparant les pertes mesurées par la méthode aérodynamique simplifiée sur la parcelle enfouie aux pertes mesurées sur la placette non enfouie par la méthode du bilan ^{15}N. La réduction de la volatilisation par enfouissement calculée ainsi est égale à 80%, ce qui paraît relativement fort, par rapport aux 60% en 1994. Elle est probablement inférieure, les pertes devant être plus fortes sur les placettes que sur les parcelles.

c. Conclusions

Nous venons de souligner l'intérêt de mesurer la volatilisation dans les conditions réelles de la pratique agricole, c'est-à-dire à l'échelle de la parcelle et avec les outils conventionnels d'épandage et d'enfouissement, si on s'intéresse aux pertes en azote.

La méthode indirecte qu'est le bilan ^{15}N présente l'avantage de quantifier les pertes totales d'azote par voie gazeuse. Le choix des placettes requiert une procédure d'échantillonnage préalable; l'épandage manuel se fait en plusieurs étapes, avec un prélèvement de lisier, un enrichissement en azote 15, un apport à l'arrosoir et éventuellement une simulation d'enfouissement avec des outils adaptés à la taille de la placette, généralement différents de ceux utilisés par les agriculteurs.

Les méthodes directes permettent de différencier les composés azotés perdus par voie gazeuse, et de mieux comprendre les modalités d'action des facteurs sur les processus conduisant au dégagement de ces composés. La méthode aérodynamique simplifiée répond à ces critères et présente l'avantage supplémentaire d'être entièrement automatisable. La mise en place de l'essai ne demande pas plus d'investissement en terme de technique culturale qu'un épandage classique. Cette méthode demande cependant un suivi continu, et toute défaillance d'un capteur se traduit par des valeurs manquantes de flux, dont il faut quand même tenir compte dans le calcul des pertes. Son intérêt dépend donc en partie de la fiabilité des capteurs. Sur l'ensemble des capteurs utilisés pour mesurer les variables nécessaires au calcul des flux par cette méthode, l'analyseur NH30M est le moins bien adapté aux conditions de mesure. Les capteurs des variables micrométéorologiques peuvent fonctionner plusieurs semaines sans intervention particulière, quelles que soient les conditions climatiques. Au contraire, l'analyseur NH30M est peu adapté aux conditions de terrain. De plus, la dérive rapide de son rendement impose des étalonnages fréquents (tous les 2 jours) et longs (2 à 4 h). La mise en pratique de cette méthode pourrait être faite dans des conditions optimales en utilisant des analyseurs de type "wet-denuder". Nous l'avons fait dans le cadre d'un suivi des émissions d'ammoniac après une fertilisation azotée, avec une solution urée-ammonitrate, d'une parcelle de colza, avec l'analyseur Amanda (Anasys B.V., Albergen, Pays Bas).

Une autre limite réside dans l'impossibilité de mesurer les tous premiers flux lorsque la surface épandue est trop petite. On a montré comment il était possible de remédier à ce problème en utilisant la relation entre les profils de concentration et le flux dans une zone soumise à des phénomènes d'advection locale, avec la méthode du bilan de masse.

C. Déterminisme de la dynamique de la volatilisation d'ammoniac

1. Rôle des techniques culturales et relation avec les conditions pédo-climatiques

La variabilité interannuelle des concentrations en ammoniac atmosphérique et des flux mesurés sur la parcelle non enfouie trouve son explication dans la différence de potentiel de volatilisation du complexe sol-lisier et dans la différence des conditions environnementales déterminant, à partir de ce potentiel de volatilisation, l'intensité des flux.

a. Potentiel de volatilisation du lisier

La quantité de lisier apportée est deux fois plus élevée en 1994 comparée à l'année 1993, car la concentration en azote ammoniacale est très différente d'une année à l'autre : en 1993, elle est de 1,43 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$ alors qu'elle n'est que d'un peu plus de la moitié en 1994, avec 0,86 kg de $N\text{-}NH_3/m^3$. Ainsi les quantités d'azote ammoniacal apportées sont identiques. Les pH des lisiers sont sensiblement identiques en 1993 et en 1994, légèrement plus basique en 1993. La teneur en matière sèche du lisier est plus forte en 1993 qu'en 1994, sa capacité à s'infiltrer est donc *a priori* plus faible. Le potentiel de volatilisation en ammoniac est donc beaucoup plus élevé en 1993 qu'en 1994.

b. Effet des conditions de sol

L'humidité initiale du sol était plus forte en 1994 qu'en 1993, et elle a dû diminuer par dilution la concentration en azote ammoniacal en surface. Le potentiel de volatilisation s'est donc trouvé encore réduit en 1994 par rapport à 1993.

Les résultats trouvés par le suivi direct en continu sur les grandes parcelles en condition de pratique agricole réelle et par le calcul indirect des pertes sur les placettes à des pas de temps plus espacés avec la méthode du bilan ^{15}N sont apparemment contradictoires. Nous pouvons cependant dire que nous avons mis en évidence un effet très fort de réduction de la volatilisation par un travail du sol après l'apport. Il a été de 60% dans le cas d'un passage du cultivateur à 15 cm, sur une terre à la capacité au champ, pour une capacité d'échange cationique pourtant relativement faible. Il confirme les résultats trouvés en laboratoire. L'effet est plus fort que celui que nous attendions, d'après les données trouvées en bibliographie à partir d'expérimentations menées au champ, puisque le travail du cultivateur n'est pas un retournement totalement efficace, et qu'une proportion non négligeable du lisier reste en contact direct avec l'atmosphère. L'effet de l'enfouissement seul est en fait probablement moins fort que celui mis en évidence, puisque les conditions de rayonnement du jour de l'épandage, et donc de température de surface, sont très différentes entre les deux traitements : les conditions sont beaucoup moins favorables pour le traitement enfoui. Or, la différence entre les deux traitements résulte pour moitié des différences du jour de l'apport et pour moitié des différences sur les autres jours.

Nous pouvons en outre remarquer que l'enfouissement est particulièrement efficace pour l'ammoniac, alors qu'il ne l'est pas réellement pour le dioxyde de carbone. Pour ce dernier en effet, les pertes sur les deux traitements sont semblables après 24 h d'émission, dont on pense qu'elles représentent l'ensemble de la période de volatilisation du dioxyde de carbone du lisier. Pour l'ammoniac, les pertes totales sont supérieures pour le traitement non enfoui. En effet, le dioxyde de carbone est 200 fois plus volatil que l'ammoniac. En conséquence, tout le carbone disponible sous forme de bicarbonates, carbonates et dioxyde de carbone dissous est probablement volatilisé en quelques heures, quelque soit le mode d'apport.

c. Effet des conditions environnementales sur l'intensité des flux

Le rayonnement global est plus fort en 1993 qu'en 1994, et les températures aussi. Les vitesses du vent sont en revanche plus faibles : l'effet attendu est alors double, puisque de faibles vitesses de vent favorisent une augmentation de la température lors de rayonnements forts. C'est ce qu'on observe ici : les températures maximales sont plus élevées. Mais les vitesses de vent faibles limitent aussi la diffusion atmosphérique. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'isoler l'effet des différents facteurs météorologiques et des conditions environnementales sur l'intensité des flux.

Il est intéressant de remarquer que Harper *et al.* (1983 b) trouvent le même type de résultat, sur un système très différent, puisqu'il s'agit d'un apport d'urée sur pâturage en milieu tropical.

La période de rémanence des flux est particulièrement longue en 1994 par rapport aux résultats rapportés habituellement. Cela peut être expliqué par la faible quantité d'ammoniac volatilisée en tout début de période de volatilisation. Plus d'azote ammoniacal reste donc disponible pour la volatilisation. Cet effet s'est probablement combiné à celui de l'humidité initiale du sol plus forte qui a dilué le lisier, et ainsi diminué la concentration en surface, et limité l'infiltration du lisier dans le sol, tout en maintenant la couche de surface humide. Il est probable que ce dernier effet ait été entretenu, notamment sur la parcelle non enfouie, par de petites averses qui ont maintenu la couche superficielle du sol humide en 1994, et ont limité la formation d'une croûte sur le lisier, ce qui n'a pas été le cas en 1993.

d. Effet des conditions de mesure sur la cinétique de volatilisation

Cependant, même en 1993, les émissions se poursuivent sur des périodes plus longues que celles que l'on retrouve dans la littérature (tableau I.B.3). Dans le cas des expérimentations en tunnels de ventilation, elles ne dépassent pas les six premiers jours après l'apport (Thompson *et al.*, 1990 a et b; Sommer *et al.*, 1991; Moal, 1995). En outre, les pertes des 6 premières heure, et même des 24 premières heures, ne représentent pas la majorité des pertes totales, comme cela a été observé pour des expérimentations en laboratoire et en tunnel de ventilation (Thompson *et al.*, 1990 a et b; Sommer *et al.*, 1991; Moal *et al.*, 1994). Une des raisons de cette particularité pourrait être liée à la taille de la parcelle. Les surfaces expérimentales pour les expérimentations au laboratoire sont de quelques cm^2. Les parcelles expérimentales pour les tunnels de ventilation ont des fetchs de 2 m, alors qu'ils sont de quelques dizaines de mètres pour la méthode du bilan de masse, et de près de 100 m pour la méthode aérodynamique. Or les flux sont plus forts sur les petites parcelles en raison des phénomènes d'advection locale (Itier & Perrier, 1976). Ils sont ainsi plus forts au début, et diminuent plus rapidement du fait de l'épuisement de la quantité d'azote ammoniacal disponible pour la volatilisation. Il est donc concevable que les émissions sur une parcelle agricole de taille normale soient ainsi moins intenses au début, et durent plus longtemps.

e. Conclusions

Ces différents points soulignent la complexité de l'influences des facteurs climatiques sur la volatilisation. Jusqu'ici, ce type d'analyse avait été fait sur des intervalles de temps plus longs, de plusieurs heures à plusieurs jours (Thompson *et al.*, 1990 a et b; Sommer *et al.*, 1991). Or les paramètres climatiques évoluent rapidement, et nous avons montré que leur variabilité horaire n'était pas sans influence sur la variabilité horaire des flux d'ammoniac.

Cette analyse fait aussi ressortir l'intérêt de mesurer la volatilisation à l'échelle de la parcelle agricole, à un pas de temps horaire et sur l'ensemble de la période de volatilisation de l'ammoniac. Or seules les méthodes micrométéorologiques, telles que la méthode aérodynamique simplifiée, permettent actuellement de le faire.

2. Relation avec les émissions de dioxyde de carbone et les évolutions de pH

a. pH du sol, du lisier et pH initial du complexe sol - lisier

Les pH du sol et du lisier sont relativement acides. Le pH du lisier avant l'épandage est de 7,2 en 1993 et de 7,1 en 1994. Après épandage, le pH de surface (lisier + sol) est de 7,3 pour la parcelle non enfouie et de 7,2 pour la parcelle enfouie, en 1994. Le pH du lisier avant apport et du complexe sol - lisier après l'apport est donc peu différent, alors que le pH du sol est plus acide que celui du lisier. Deux hypothèses peuvent être avancées, pour expliquer que le mélange d'une solution à pH 6,5 (solution de sol) et d'une solution à pH légèrement supérieur à 7 puisse avoir un pH égal au pH de la solution la plus basique.

La première, la plus simple, serait que le lisier est apporté en quantité supérieure à la quantité de solution de sol avec laquelle il se mélange, et qu'il impose ainsi son pH. Cela suppose que le pouvoir tampon du lisier soit aussi dominant par rapport au pouvoir tampon du sol.

La deuxième serait que le pH du lisier ait augmenté au cours de l'apport en raison de l'aération créée par ce mode d'épandage. Cette hypothèse résulte des observations de Safley *et al.* (1992) : le pH d'un effluent d'élevage de porcs augmente au cours d'une irrigation par aspersion, soit avec un pivot central (le pH passe de 7,4 à 8,2), soit avec un canon (le pH passe de 7,4 à 8,0). Cette hypothèse est d'autant plus plausible que le dioxyde de carbone a une plus grande capacité que l'ammoniac à être volatilisé. Or nous avons montré que de l'ammoniac se volatilisait au cours d'un apport par aspersion et que le dioxyde de carbone se volatilisait après l'apport : il est donc logique de penser que le dioxyde de carbone se volatilise effectivement pendant l'apport. Ces pertes sont d'autant plus fortes que la surface d'échange avec l'air est plus grande pour les gouttelettes de lisier que pour le lisier épandu en surface.

Il aurait été intéressant de pouvoir confirmer ou infirmer une de ces deux hypothèses, ou les deux, et de pouvoir estimer le pH du complexe sol - lisier en connaissant le pH des deux solutions, éventuellement leur pouvoir tampon à partir de leur composition. Nous n'avons cependant pas eu l'occasion de le faire.

b. Après l'épandage

Nous avons montré que les flux de dioxyde de carbone s'arrêtaient environ 5 h après l'apport de lisier au champ. Les flux d'ammoniac quant à eux décroissent moins rapidement le premier jour, et se stabilisent seulement après la douzième heure après épandage. Cette stabilisation ne correspond en fait qu'à la baisse du flux due à la tombée de la nuit. A cet instant, les flux d'ammoniac n'ont en effet pas rejoint le flux mesuré avant épandage, et les pertes d'ammoniac par volatilisation se poursuivent les jours suivants. En ce qui concerne le pH, une augmentation est à noter sur les deux parcelles. Sa dynamique n'est pas tout à fait la même d'une parcelle à l'autre. Dans les deux cas, l'augmentation du pH se ralentit, après 12 ou 16 h après épandage, ce qui coïncide avec la nuit, et la stabilisation vers des valeurs basses des flux de NH_3.

Sur la parcelle enfouie, le pH atteint un maximum après que le flux de CO_2 a été maximal, puis il rediminue légèrement, ce qui irait dans le sens d'une confirmation de l'hypothèse de départ.

Cependant, contrairement aux résultats trouvés dans la littérature (Ferguson *et al.*, 1984; Vertregt & Rutgers, 1988; Sommer *et al.*, 1991), le pH continue à augmenter pendant une période relativement longue, et la diminution apparaît assez tardivement, alors que la volatilisation d'ammoniac devrait conduire à une diminution du pH rapidement. Il est donc difficile de relier directement l'augmentation du pH en surface aux pertes de dioxyde de carbone du lisier, étant

donné que les émissions du dioxyde de carbone originaire du lisier semblent s'arrêter très rapidement. De plus l'évolution du pH diffère selon le traitement, alors qu'on a montré que les pertes sur 24 h étaient semblables.

Or l'évolution du pH peut aussi être liée aux réactions de nitrification et de dénitrification, dont le déroulement dans le temps pourraient expliquer une diminution du pH tardive par rapport aux résultats de la bibliographiques.

Il est aussi possible que des carbonates, bicarbonates et du dioxyde de carbone soient produits par l'activité biologique de la microflore du sol et modifient le pouvoir tampon du sol. Pour valider cette hypothèse, il faudrait mettre en place des expérimentations beaucoup plus longues et plus complètes, avec un marquage du carbone, pour discriminer avec certitude l'origine du carbone : il peut en effet provenir des formes du CO_2 dissous et des solutés dérivés présents au moment de l'apport dans le lisier, des matières organiques du lisier dégradées par la microflore du sol après l'apport, ou de l'activité microbienne utilisant le carbone endogène ou le dioxyde de carbone atmosphérique. Le suivi devrait être fait à un pas de temps plus fin et les propriétés chimiques du sol mieux caractérisées, dans le cadre d'expérimentations en laboratoire.

c. Conclusion

Cette expérimentation avait été mise en place dans le but d'illustrer l'hypothèse que la volatilisation du dioxyde de carbone était à l'origine de l'augmentation du pH les premiers jours après épandage, qui a son tour favorisait la volatilisation d'ammoniac. Même si elle semble confirmer que, dans le cas de la parcelle non enfouie, cette augmentation de pH favorise effectivement la volatilisation d'ammoniac, on ne peut pas l'imputer totalement aux pertes de dioxyde de carbone par le lisier.

Cette expérimentation confirme cependant que l'émission de dioxyde de carbone a lieu immédiatement après l'épandage et est beaucoup plus rapide que celle de l'ammoniac.

Elle montre surtout que, quelqu'en soient les effets, le pH du sol, les flux (entrants ou sortants) d'acides volatils et les flux de bases volatiles sont liés, par l'intermédiaire du déplacement des équilibres chimiques dans la solution aqueuse du sol. Une émission ou une absorption d'un gaz par le sol peut donc se traduire par une modification relativement importante des caractéristiques du sol. On comprend donc le rôle que peuvent avoir les dépôts de composés basiques comme l'ammoniac sur les sols des parcelles avoisinantes (dépôts secs) ou acides comme les ions ammonium sur les écosystèmes naturels (dépôts acides) situés à plusieurs centaines de kilomètres du lieu d'émission.

D. Conclusion

Ces expérimentations avaient été conçues dans le but de fournir des jeux de données pour la validation du modèle de volatilisation d'ammoniac, dans les conditions réelles de la pratique agricole.

Elles se sont accompagnées d'une mise au point méthodologique : nous avons montré que la méthode aérodynamique simplifiée était adaptée au suivi horaire de la volatilisation d'ammoniac après un apport de lisier sur une parcelle agricole. Pour la période de l'épandage, nous avons montré comment il était possible d'utiliser la méthode du bilan de masse avec le même dispositif que pour la méthode aérodynamique simplifiée : le flux peut être calculé à partir de deux hauteurs de mesure bien choisis.

Etant donnée la fiabilité de la méthode utilisée pour mesurer les flux au champ, nous pourrons donc considérer que la validation aura effectivement été faite en conditions réelles (voir chapitre suivant). Cependant, malgré toutes les précautions prises, l'erreur sur la mesure des flux n'est pas négligeable : il n'est donc pas concevable de contraindre le modèle à être plus précis que les méthodes d'estimation des flux de volatilisation d'ammoniac au champ.

Ces expérimentations ont en outre permis de vérifier des résultats de la littérature trouvés au laboratoire ou en tunnels de ventilation. Nous avons aussi affiné des résultats bibliographiques qui avaient été mis en évidence sur des pas de temps de plusieurs heures.

Ainsi, nous avons relativisé l'importance des premier flux après l'apport : elle n'est pas aussi prépondérante au champ qu'en tunnels de ventilation. Nous avons aussi montré qu'elle dépendait de l'heure de la journée à laquelle était effectué l'épandage.

Les mesures simultanées de pH de surface, de volatilisation de dioxyde de carbone et d'ammoniac ont confirmé au champ le rôle des composés acido-basiques et du pouvoir tampon sur la volatilisation d'ammoniac. Cet effet n'avait été étudié jusqu'à présent qu'en incubations ou en tunnels de ventilation.

Nous avons aussi souligner la complexité de l'action combinée des conditions de lisier, de sol, des techniques culturales utilisées et des conditions météorologiques sur la volatilisation d'ammoniac. Nous insistons une nouvelle fois sur la nécessité de ne pas négliger *a priori* un des facteurs dans un modèle de volatilisation.

Nous avons en outre vérifié certaines des hypothèses formulées lors de l'élaboration du modèle. Nous avons ainsi confirmé que les processus consommateurs d'azote ammoniacal n'étaient pas, ou peu, dans le cas de l'immobilisation, concurrentiels de la volatilisation d'ammoniac.

Le chapitre suivant est consacré à l'analyse et à l'utilisation du modèle de volatilisation.

CHAPITRE V

ANALYSE DE SENSIBILITE ET VALIDATION DU MODELE

DISCUSSION

A. Données et variables d'entrée utilisées

Les données acquises pendant l'expérimentation de 1994 sur le traitement non enfoui ont été utilisées pour l'analyse de sensibilité du modèle dans un premier temps, puis pour son calage. La validation a été réalisée sur ces données expérimentales, sur les traitements non enfoui et enfoui.

Une partie des données et variables d'entrée est décrite dans le chapitre III. Nous présentons ici les paramètres pour lesquels il y avait une certaine proportion d'indétermination et pour lesquels nous avons été amenés à faire des choix. Au cours du chapitre IV, nous avons pu vérifier, dans certains cas, que ces choix étaient justifiés, à l'aide de validations expérimentales. Nous les évoquons dans ce paragraphe, et justifions les autres choix que nous n'avons pu valider expérimentalement.

1. Le lisier

La densité de la matière sèche n'a pas été mesurée, alors qu'elle entre dans le calcul du volume de solution de lisier apporté. Nous estimons, d'après des observations que nous avons pu faire au cours d'autres expérimentations, qu'elle est comprise entre 0,2 et 0,4 : nous avons retenu en conséquence la valeur moyenne de 0,3. L'erreur introduite par cette approximation est négligeable.

2. Description pédo-chimique du sol

a. Fonctions de pédotransfert

Le sol est de texture argilo-limoneuse, appartenant à la catégorie "4" de la classification présentée dans le chapitre II (tableau II.B.2). La teneur en eau à saturation retenue par le modèle, et donc sa porosité, est de 0,485 m^3/m^3, ce qui est supérieur à la porosité calculée d'après les densités apparentes mesurées, pour les traitements non enfouis. L'humidité volumique à la capacité au champ donnée pour la catégorie de sol 4 est de 25,5% : elle est inférieure à celle qui a été estimée initialement, et reste aussi inférieure à celle qui a été estimée d'après les mesures d'humidité avant l'apport.

L'humidité initiale a été prise égale à 31,5% pour tous les horizons en 1994, et correspond à l'humidité effectivement mesurée avant l'apport.

b. Isotherme d'adsorption

Nous avions à notre disposition les coefficients de l'isotherme d'adsorption d'un seul sol, donnés par Darrah *et al.* (1983) et Rachhpal-Singh & Nye (1984 a), relativement différent du sol sur lequel ont été menées les expérimentations. L'isotherme est un isotherme de Freundlich :

$$(NH_4^+ s) = 4 \times (NH_4^+ aq)^{0,602} \qquad \text{(V.A.1)}$$

avec NH_4^+ s en µmol/g de sol sec et NH_4^+ aq en µmol/l de solution de sol.

Or la capacité d'échange cationique de ce sol est relativement faible : 6,5 méq/100g de sol. La capacité maximale d'adsorption de cations par les argiles du sol est de 83 éq/m^3, soit 83 mol/m^3 de cations monovalents comme les ions ammonium. La quantité d'azote ammoniacal apportée est telle

que, si l'azote ammoniacal ne se répartit que sur 1 cm de profondeur, la concentration en azote ammoniacal de cette couche de sol est de 82 mol/m^3 de sol, c'est-à-dire égale à la capacité maximale d'adsorption. Si la répartition se fait sur 2 cm, elle en est encore très proche. En conséquence, l'adsorption des ions ammonium est probablement non négligeable dans la couche de surface, et les échanges entre la phase aqueuse et la fraction adsorbée sont immédiats (Calvet, comm. pers.; Hinsinger, comm. pers.). En revanche, elle sera négligeable pour les autres couches. Nous avons donc modélisé l'adsorption uniquement pour la couche de surface avec cet isotherme, pour alléger les calculs.

c. pH de la solution du complexe sol + lisier

Une des entrées du modèle est le pH initial du complexe sol - lisier. Dans le cadre d'une utilisation opérationnelle du modèle, il aurait été intéressant de pouvoir estimer le pH de ce complexe à partir du pH du lisier et du pH du sol, et de leurs compositions respectives. Ceci n'a pas pu être fait dans le cadre de ce travail, et aucun résultat bibliographique ne nous permet de le faire.

Nous avons donc utilisé les pH mesurés pour la couche de surface que nous avons extrapolés aux couches de sol plus profondes. Nous avons en effet montré que le pH de l'ensemble des couches superficielles du sol évolue d'une manière relativement uniforme. Nous avons extrapolé entre les mesures linéairement pour les périodes sans mesure relativement courtes (2-3 heures). Pour des périodes plus longues, nous avons fait une extrapolation graphique, en tenant compte de l'évolution du pH avant et après la période sans mesure. Etant donnée la mauvaise représentativité probable de ces mesures par rapport à la valeur réelle du pH (chapitre III.C.1), nous avons aussi utilisé, pour certaines simulations, des valeurs fixes de pH sur l'ensemble de la période de simulation : pH compris entre 7,5 (pH le lendemain de l'apport) et 7,8 (valeur légèrement supérieure).

d. Paramètres de description de la surface du sol

Nous avons montré que l'albédo des parcelles non enfouies (0,22) était légèrement supérieur à celui qui est choisi dans le modèle (0,2), et inversement, pour les parcelles enfouies (0,17).

Avec les profils de vitesse du vent mesurés pour la méthode du bilan de masse, nous avons vérifié que la hauteur de rugosité était bien de l'ordre du centimètre pour les deux traitements.

3. Technique d'enfouissement

La simulation de l'enfouissement du lisier par un cultivateur considère que l'enfouissement n'est que partiel (chapitre II.B.8). Nous avons vérifié avec les profils d'azote ammoniacal des couches superficielles du sol (chapitre IV.A.2.c), que la répartition du lisier n'était pas homogène sur l'ensemble de la profondeur d'enfouissement, ce qui confirme qu'une partie du lisier reste en surface.

Dans le cas d'un mélange plus uniforme du lisier avec le sol sur la profondeur d'enfouissement, il est facile, dans ce modèle, de simuler un enfouissement. Comme Hoffman & Ritchie (1993) dans le modèle CERES, l'enfouissement correspondrait à une simple homogénéisation de la concentration en azote ammoniacal et de l'humidité volumique des couches de sol jusqu'à la profondeur d'enfouissement. En revanche, dans le modèle CERES, il n'est pas possible de réellement l'adapter à un enfouissement partiel comme il est réalisé avec un cultivateur.

4. Données micrométéorologiques

Pour l'analyse de sensibilité et le calage, les températures de surface et du sol sont les températures effectivement mesurées. Le flux de chaleur sensible est estimé par la méthode aérodynamique simplifiée à partir des mesures de température de l'air et du vent à deux niveaux. Pour la validation, ces paramètres sont soit des variables d'entrée, soit simulés grâce aux modules du bilan d'énergie et des transferts de chaleur dans le sol. Ces deux modules rendent le modèle opérationnel, et ne sont pas indispensables pour son utilisation dans un objectif d'application.

Les flux d'ammoniac à partir de la concentration en ammoniac gazeux à l'interface, sont en revanche systématiquement estimés par le modèle d'advection qui fait partie intégrante du modèle.

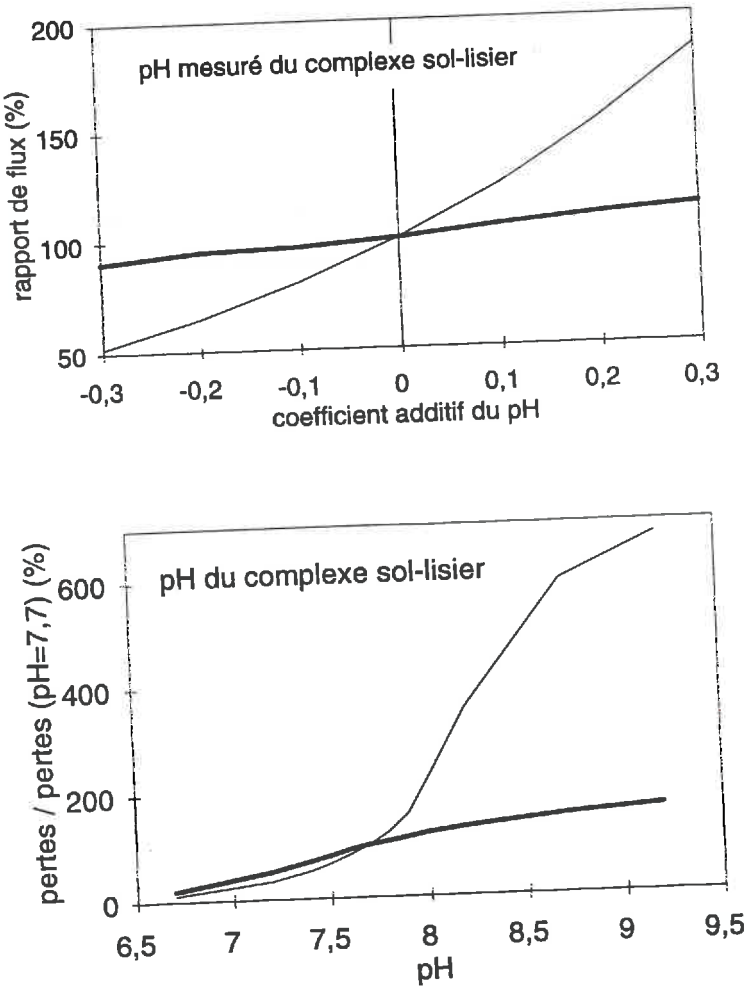


Figure V.B.1 : sensibilité du modèle de volatilisation au pH
—— sur 24 h —— sur 10 jours
a) pH mesuré
b) pH constant pendant toute la période de simulation

B. Analyse de sensibilité du modèle

L'analyse de sensibilité a été réalisée dans le but de savoir quelles étaient les grandeurs qu'il était important de mesurer ou d'estimer avec précision. Elle a donc consisté à faire varier les données d'entrée, les variables d'entrée et les paramètres du modèle pour analyser l'impact d'une imprécision sur leur mesure, ou dans leur estimation, dans le cas d'utilisation de valeurs tabulées ou de sorties d'autres modules du modèle. Cette étude a aussi permis d'estimer les incertitudes liées à la variabilité du milieu, les simulations recouvrant aussi les gammes de variation que l'on peut rencontrer entre les différents systèmes "sol - lisier - techniques culturales - climat".

Les variations sont de type multiplicatif ou additif, selon les grandeurs étudiées, et restent identiques sur toute la période de simulation. Les résultats de l'analyse de sensibilité sont présentés sous forme de rapport entre le cumul des pertes calculées avec les conditions modifiées, et le cumul des pertes calculées pour des conditions normales ou mesurées.

L'analyse de sensibilité a été faite sur deux périodes. Nous avons étudié l'effet instantané, immédiat sur le flux, grâce au cumul sur une journée. En présentant les résultats des mêmes simulations, mais obtenus sur 10 jours, nous avons voulu montrer l'interaction entre l'effet instantané et l'effet à plus long terme sur la disponibilité en azote ammoniacal. Par exemple, si les pertes sur 1 jour sont faibles, plus d'azote ammoniacal peut rester disponible pour la volatilisation le lendemain de l'apport et les jours suivants. Les effets forts sur une journée sont ainsi atténués sur l'ensemble de la période de volatilisation; les effets obtenus sur 10 jours peuvent même être contraires aux effets mis en évidence sur une journée. Ce décalage entre les résultats à 24 h et à 10 jours ne sont que le reflet de la complexité des modalités d'action d'une donnée, d'une variable ou d'un paramètre sur le cumul des pertes, qui correspond à une réalité observée : dans le cas d'une étude sur la réduction de la volatilisation par séparation de phase de lisier bovin, Thompson *et al.* (1990 a) ont ainsi montré que l'effet notable observé après 4 h de volatilisation s'annulait au bout de 6 jours.

1. Equilibres physico-chimiques

a. pH du complexe sol + lisier

Questions posées

Nous avons insisté précédemment sur le biais introduit par la méthode de mesure du pH du lisier et du sol. Or l'étude de l'influence des différents facteurs sur la volatilisation a mis en évidence l'importance de ce facteur (chapitres I.B et I.C). Nous avons en outre montré que ce paramètre évoluait au cours de la volatilisation. Enfin, nous avons expliqué pourquoi il était difficile de modéliser cette évolution. Il était donc indispensable de vérifier l'intérêt de prendre en compte l'évolution du pH mesuré, par rapport à un pH fixe pendant toute la période de volatilisation. Nous avons aussi quantifié l'effet d'une erreur sur l'estimation de ce pH variable et l'indétermination sur les flux liée au choix de sa valeur lorsqu'on considérait un pH constant sur toute la période de volatilisation.

Analyse de sensibilité

Elle a été faite de deux manières. Nous avons tout d'abord estimé que l'erreur sur la mesure était identique du début à la fin de la période, et qu'elle était comprise dans un intervalle d'une unité

pH autour de la valeur mesurée. Nous avons ensuite affecté des valeurs de pH fixes pendant toute la période d'analyse de sensibilité, comprises entre 6,7 et 9,2.

Résultats

Cette analyse (figure V.B.1) montre en tout premier lieu que les flux instantanés sont extrêmement sensibles au pH. Ce résultat va dans le sens de l'ensemble des résultats de la bibliographie. En conséquence, le cumul sur 10 jours est aussi très sensible au pH, bien que l'effet soit fortement atténué. Une augmentation de pH conduit systématiquement à une augmentation des pertes en azote par volatilisation d'ammoniac.

Le choix d'une valeur constante pendant toute la période de volatilisation (figure V.B.1.b) montre que, pour des pH du complexe sol-lisier inférieurs à 7,7, et supérieurs à 8,7, l'augmentation est sensiblement moins forte que lorsque le pH est compris entre 7,7 et 8,7. On retrouve l'allure de la courbe de la proportion d'ammoniac en solution aqueuse en fonction du pH (figure I.B.1). Le point remarquable de la courbe (point d'inflexion) est cependant décalé d'une unité vers les pH plus faibles. L'action du pH sur la volatilisation d'ammoniac est directement liée à l'augmentation de la concentration en ammoniac aqueux par rapport aux ions ammonium dans la solution (équilibre acido-basique). Cependant, les autres facteurs semblent influer sur les valeurs de pH auxquelles ce mécanisme est le plus sensible. Ceci est probablement le fait de la température, par l'intermédiaire des constantes d'acidité et de la loi de Henry, qui agissent en synergie. Bussink *et al.* (1994) ont aussi montré que l'action du pH du complexe sol-lisier différait en fonction des conditions climatiques, notamment de températures et d'humidité (chapitre I.C.5.c).

La courbe de la figure V.B.1.a semble correspondre à une portion de la courbe de la figure V.B.1.b, pour des pH de 7,5-8, c'est-à-dire pour les pH effectivement mesurés.

Le pH détermine non seulement le cumul des pertes, mais aussi la dynamique des flux : pour les pH acides, les flux sont faibles, mais significatifs sur toute la période de mesure. En revanche, pour les pH basiques, les flux sont très forts les tous premiers jours, et s'annulent très rapidement, en raison de l'épuisement du sol en azote ammoniacal.

Discussion

L'analyse de sensibilité de Rachhpal-Singh & Nye (1986 c) (figure II.A.9 : analyse sur 7 jours) montrait aussi le rôle prépondérant joué par le pH initial sur la volatilisation d'ammoniac, dans le cas d'un apport d'urée. Cependant, la comparaison avec nos résultats n'est pas directe : le modèle de Rachhpal-Singh & Nye (1986 b) prend en compte l'évolution du pH, en conséquence de l'hydrolyse de l'urée, alors qu'ici l'azote est directement apporté sous forme ammoniacale.

Les résultats de cette analyse de sensibilité vont dans le sens de l'une des hypothèses formulées pour expliquer la surestimation apparente des cumuls par les méthodes micrométéorologiques par rapport à la méthode du bilan ^{15}N (figure IV.A.9.b) : cette dernière pourrait en effet être en partie due aux différences mesurées de pH, liées aux différences de modalités de mise en place des essais (chapitre IV.B.4.a). Or, les différences des cumuls mesurés (13%) sont effectivement du même ordre de grandeur que celles qui sont simulées ici aux alentours de pH=7,5 (20% pour 3 unités pH), donc pour des conditions agro-pédo-climatiques très proches de celles dans lesquelles ont été effectuées les mesures.

Grâce à ce modèle, nous confirmons la nécessité de respecter les modalités d'apport de la pratique agricole pour estimer les pertes réelles d'azote par volatilisation d'ammoniac d'une parcelle agricole : nous avons montré que les méthodes micrométéorologiques étaient celles qui répondaient le mieux à ce critère (annexe 1.A).

b. Equilibres de solubilité de l'ammoniac

Objectifs

Nous avons vu dans la partie I.B.1. qu'il existait plusieurs expressions des constantes d'acidité et de la loi de Henry en fonction de la température (figure I.B.2). Nous avons cherché à estimer la conséquence de privilégier une expression par rapport à une autre. Les différences entre les deux estimations de K_{A_N} sont faibles, *a priori* négligeables pour des températures inférieures à 35°C (écart d'environ 1%). Pour des températures supérieures, elles sont légèrement plus élevées, mais les différences restent inférieures à 2%. Pour l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, les différences entre K_{H_N} et RT/H_N sont plus marquées, et elles augmentent avec la température. K_{H_N} est beaucoup plus élevé que RT/H_N dès 20°C (tableau V.B.1).

De plus, nous avons expliqué que les équations utilisées pour décrire les équilibres en phase aqueuse et entre la phase aqueuse et la phase gazeuse n'étaient en toute rigueur valables que pour des solutions aqueuses idéales, c'est-à-dire ne contenant que de l'azote ammoniacal et en très faible concentration. Or le lisier est une solution très riche. La force ionique de cette solution est élevée, et, en conséquence, l'activité des solutés peut être très différente de leur concentration. Nous avons vu dans la partie I.B.1 que la force ionique de la solution pouvait réduire l'activité de l'ammoniac aqueux de moins de 6% et l'activité des ions ammonium de plus de 25%. Sa composition est en outre très complexe et les équilibres peuvent être déplacés. Nous avons montré le rôle particulièrement important que pouvaient jouer les composés du dioxyde de carbone dissous sur ces équilibres.

Simulation de ces effets

Nous avons multiplié les constantes d'équilibre par des facteurs allant de $1 \pm 0{,}1$ à $1 \pm 0{,}5$, couvrant les gammes de variation des constantes d'équilibre et des modifications des équilibres du fait de la présence d'autres solutés.

Résultats

La figure V.B.2 montre que l'effet résultant sur les pertes en ammoniac est identique pour les deux constantes. Cependant, dans le cas de la constante d'acidité, la gamme de variation représentée dépasse largement l'incertitude liée au choix de la paramétrisation en fonction de la température : ce choix n'a que peu effet sur les pertes estimées, notamment sur le cumul à 10 jours. En revanche, dans le cas de la constante de la loi de Henry, la gamme de variation représentée n'est que le double de l'incertitude effective : le choix de l'une ou de l'autre paramétrisation induit une incertitude sur les pertes d'environ 30% sur 1 jour; l'incertitude est cependant faible sur 10 jours.

Si on utilise simultanément la constante d'acidité de Bates & Pinching (1950) et la constante de la loi d'Henry de Hales & Drewes (1979), à la place de celles de Beutier & Renon (1978), la sous-estimation des pertes est de 10% sur 1 jour. Sur 10 jours, elle n'est que de 3%.

La simulation sur la constante d'acidité permet de dire que le fait de négliger la force ionique, dans le cas où elle serait très élevée, peut conduire à une sous-estimation des pertes de l'ordre de 25% sur 1 jour, mais de quelques % seulement sur 10 jours (figure V.B.2.a).

Conclusion

Cette analyse montre que le fait d'appliquer les lois thermochimiques, en toute rigueur strictement valables en solution aqueuse idéale, à une solution de lisier très riche et très complexe, altère peu la validité du modèle.

Tableau V.B.1 : écart des valeurs prises par la constante de la loi d'Henry pour différentes températures selon Beutier & Renon (1978) et Hales & Drewes (1979)

T (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
écart (%)	6	10	13	16	19	21	22	23	25	27	28

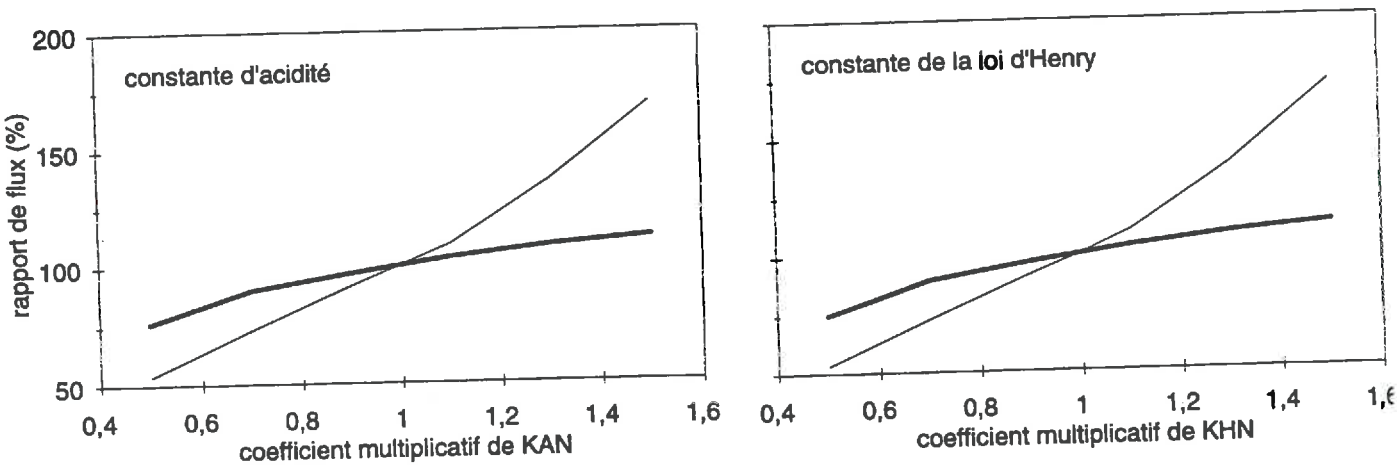


Figure V.B.2 : sensibilité du modèle de volatilisation aux équilibres :
—— sur 24 h —— sur 10 jours
a) de dissociation en phase aqueuse de l'azote ammoniacal
b) de dilution en phase aqueuse de l'ammoniac gazeux

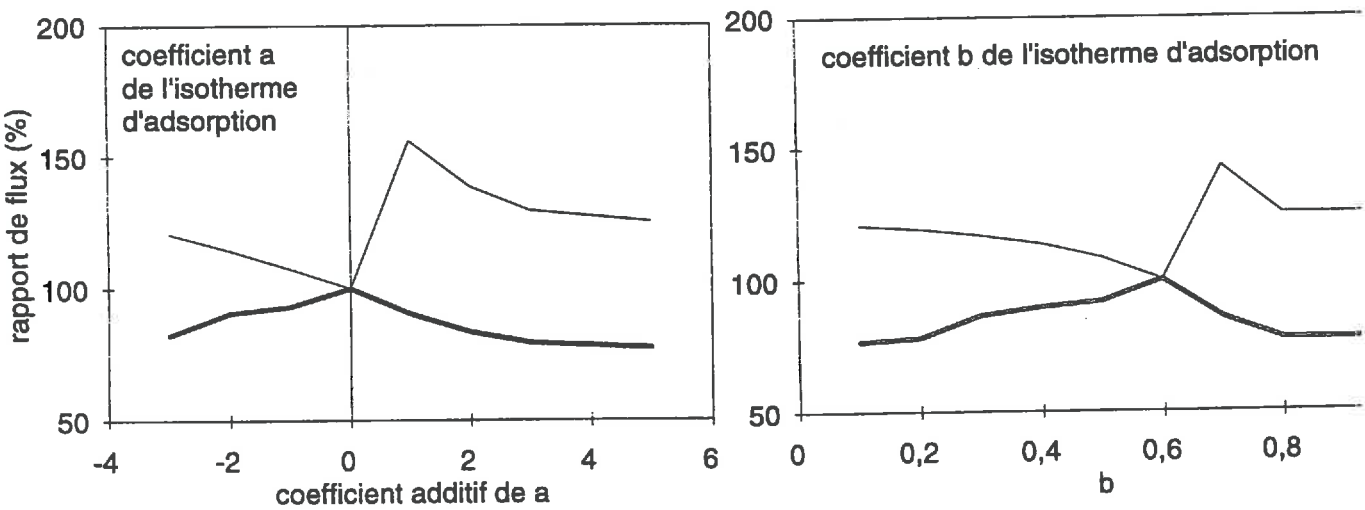


Figure V.B.3 : sensibilité du modèle de volatilisation à l'équilibres de rétention de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique
—— sur 24 h —— sur 10 jours
a) coefficient *a* de l'isotherme de Freundlich
b) coefficient *b* de l'isotherme de Freundlich

c. Equilibre d'adsorption de l'azote ammoniacal par le complexe argilo-humique du sol

Objectifs

Il n'existe pas à l'heure actuelle de relation directe entre la capacité d'échange cationique d'un sol, et/ou tout autre paramètre issu de l'analyse du sol et les isothermes de description de l'équilibre d'adsorption des ions ammonium par la fraction solide du sol. Les coefficients des isothermes d'adsorption ne sont mesurés que pour des applications de recherche bien précises. Les conditions de mesure ne sont de toute manière pas représentatives des conditions réelles moyennes : les mesures sont effectuées alors que le sol est désagrégé artificiellement, et est humecté plus qu'à la saturation. Dans l'optique d'une utilisation opérationnelle du modèle, nous avons quantifié le biais introduit si l'adsorption n'est pas prise en compte ou si elle est mal estimée.

Modalités

Les équilibres ont été simulés avec un isotherme de Freundlich, en faisant varier le coefficient *a* entre 0 (capacité d'adsorption nulle : $[NH_4^+ s] = 0$) et 5, et le coefficient *b* entre 0,1 et 1 (isotherme linéaire)

Résultats

L'effet résultant sur les pertes en azote ammoniacal est similaire si les modifications portent sur *a* ou *b*. Pour les gammes de variation choisies, *a* semble légèrement plus déterminant que *b* (figure V.B.3).

Les courbes obtenues suggèrent que l'isotherme retenu conduit au maximum de réduction de la volatilisation sur 24 h, et, à l'inverse, au minimum de réduction sur 10 jours.

Pour des capacités d'adsorption faibles, le résultat trouvé correspond bien à ce que nous attendions : la volatilisation est plus forte au début, en raison de la disponibilité de l'azote ammoniacal en surface; l'infiltration plus forte entraîne ensuite l'azote ammoniacal dans les horizons plus profonds, les flux sont plus faibles sur 10 jours.

Nous nous serions en revanche attendu à ce que l'infiltration de l'azote ammoniacal du sol soit limitée pour des capacités d'adsorption plus fortes. Dans ce cas en effet, même si la volatilisation est réduite le premier jour, le pool d'azote ammoniacal disponible reste dans les horizons de surface. La volatilisation serait alors plus faible mais se poursuivrait plus longtemps. Nous observons le contraire ici. La forme de la courbe est en outre relativement surprenante pour les capacités d'adsorption supérieure à celle simulée. Il est probable que le formalisme retenu reproduise mal la réalité. Ceci peut être dû à la différence des conditions d'humidité de sol lors de la détermination de l'isotherme et lors de l'application.

d. Conclusion

L'influence des paramètres d'entrée du module des équilibres physico-chimiques sur la volatilisation d'ammoniac est loin d'être négligeable. Cependant les effets forts sur une journée sont atténués sur l'ensemble de la période de volatilisation.

Les effets des déplacements d'équilibre liés au choix de la paramétrisation des constantes, à l'application des relations valables en solutions aqueuses idéales aux lisiers restent faibles par rapport à celui du pH.

L'influence de la présence d'autres ions dans la solution n'a cependant pas été complètement cernée. Ils ont en effet une action sur le pouvoir tampon du complexe sol-lisier. Or, cette analyse montre le rôle prédominant du pH sur le déterminisme chimique de la volatilisation d'ammoniac.

La modélisation de l'adsorption n'est en outre pas tout à fait satisfaisante.

Tableau V.B.2 : gamme de variation pour l'analyse de sensibilité des caractéristiques hydrauliques des couches de sol d'après la paramétrisation de Clapp & Hornberger (1978)

	Humidité à saturation	abs(h_{wsat}) (m)	K_{wksat} (10^{-6} m/s)	b
minimum	0,385	0,090	1,0	4,05
maximum	0,485	0,786	176,0	11,4
rapport max / min	1,3	0,9	176	2,8
rapports simulés	0,5 - 1,5	0,5 - 1,5	0,05 - 14	0,3 - 2,8

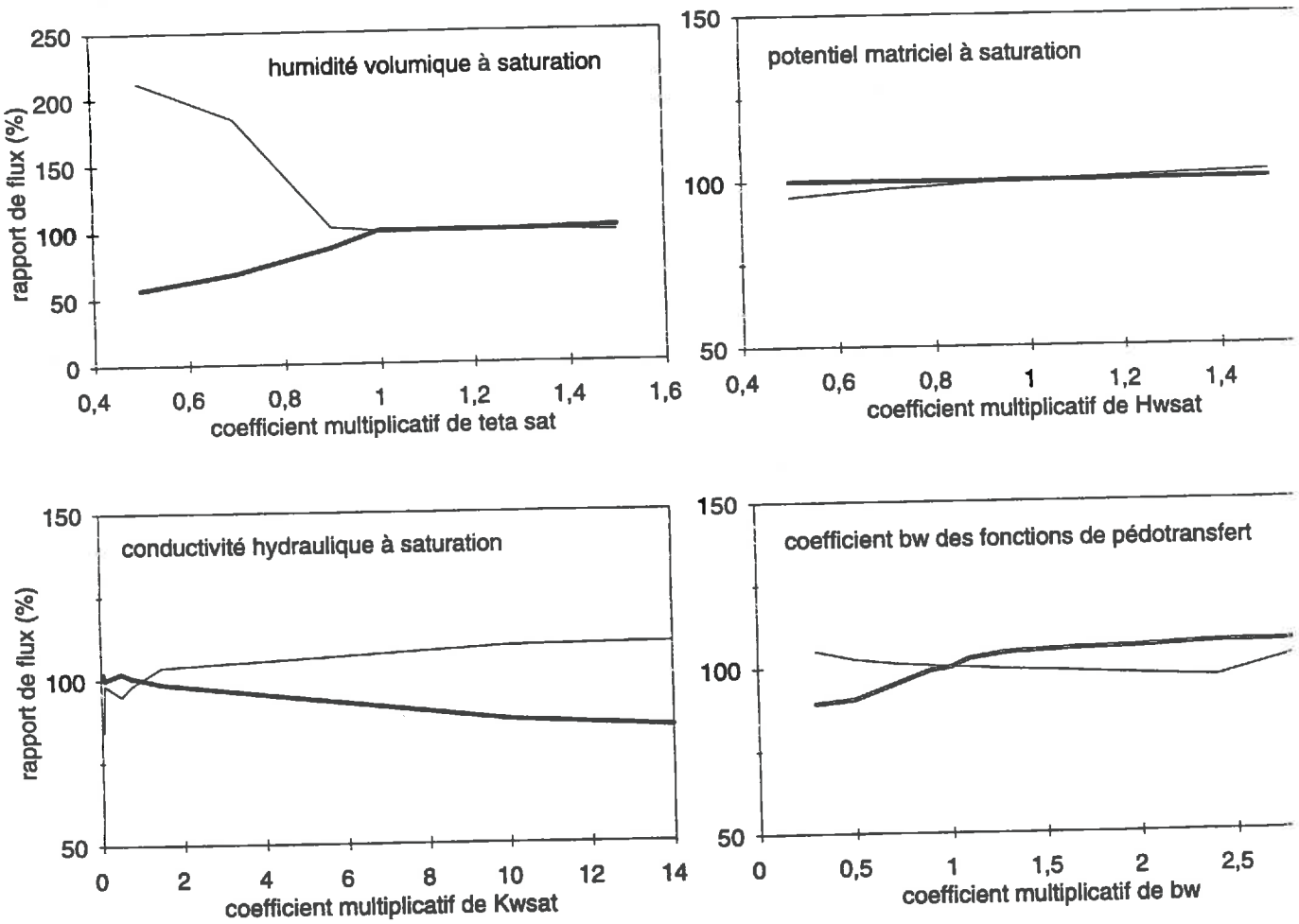


Figure V.B.4 : sensibilité du modèle de volatilisation aux propriétés hydrauliques du sol
—— sur 24 h —— sur 10 jours
a) humidité volumique à saturation
b) potentiel matriciel à saturation
c) conductivité hydraulique à saturation
d) coefficient b_w des équations de pédotransfert

2. *Transferts d'eau dans le sol*

Objectifs

Ici, nous avons voulu vérifier deux choses.

La description des transferts hydriques dans le sol est relativement rustique, puisqu'elle repose sur de simples fonctions de pédotransfert. Ces fonctions sont en effet généralement utilisées après une phase de calage sur les sols étudiés. Il était donc important de voir dans quelle mesure le type de description choisi influait sur les pertes d'azote simulées.

Nous avons en outre choisi une valeur fixe pour la profondeur de la couche de surface, c'est-à-dire de la couche de sol concernée par la volatilisation. Elle est égale à 2 cm. Nous avons cherché à savoir dans quelle mesure ce choix pouvait influer sur les flux simulés.

Modalités suivies

C'est pourquoi nous avons fait varier les caractéristiques hydrauliques du sol dans les gammes de rapports possibles de ces caractéristiques entre les différents types de sol (tableau V.B.2), et l'épaisseur de la couche de surface.

Résultats

Le rôle des caractéristiques hydrauliques du sol est varié (figure V.B.4).

L'humidité volumique à saturation est un paramètre déterminant pour l'estimation des pertes. Si elle est sous-estimée, elle conduit à une surestimation des pertes sur 24 h et à une sous-estimation sur 10 jours. Or, nous avons vu que l'estimation de cette caractéristique à l'aide des fonctions de pédotransfert de Clapp & Hornberger (1978) conduisait effectivement à une sous-estimation de l'ordre de 10%. Une surestimation, pour les conditions retenues pour les simulations, est sans effet sur les flux. En outre, l'indétermination sur cette valeur n'est que de l'ordre de 15% (tableau II.B.2), et l'influence sur la volatilisation relativement faible.

L'incidence d'une mauvaise estimation du potentiel matriciel à saturation sur les estimations des flux est négligeable : inférieure à 6% sur 24 h et 1% sur 10 jours. Etant donnée la très forte indétermination sur ce facteur (tableau II.B.2), ce résultat est important pour justifier l'utilisation de ces fonctions de pédotransfert pour simuler les transferts hydriques.

La conductivité hydraulique à saturation a un effet faible sur les flux, de moins de 15% sur 1 ou 10 jours. Comme les valeurs pour chaque catégorie de sol sont très différentes, en particulier sur les sols sableux, elle peut jouer un rôle déterminant dans certains cas.

Le coefficient b_w des fonctions de pédotransfert (équations II.B.8 et II.B.9) influence relativement peu les pertes par volatilisation : l'effet est faible sur 24 h (< 6%) et inversé sur 10 jours (< 11%). En réalité, il joue sur la capacité au champ du sol : pour des valeurs plus élevées de b_w, l'humidité volumique après ressuyage du lisier est plus élevée. Une sous-estimation de ce paramètre serait dans le cas présent plus préjudiciable qu'une surestimation.

L'épaisseur de la première couche de sol influe sur la quantité d'azote volatilisé (figure V.B.5) : ce choix est donc important pour le modèle. Pour des épaisseurs plus fines, l'infiltration est plus lente au début : les flux sont plus forts le premier jour. Ensuite, la surface se dessèche rapidement en raison des transferts de lisier, et de l'évaporation : la volatilisation d'ammoniac est réduite car moins d'azote ammoniacal est disponible en surface. Pour des épaisseurs plus importantes, le contact entre l'azote ammoniacal et la phase solide est favorisé : l'adsorption limite la volatilisation.

Notons que ces 5 paramètres agissent sur la disponibilité de l'azote ammoniacal en surface : l'effet induit sur les pertes à 24 h et à 10 jours est opposé.

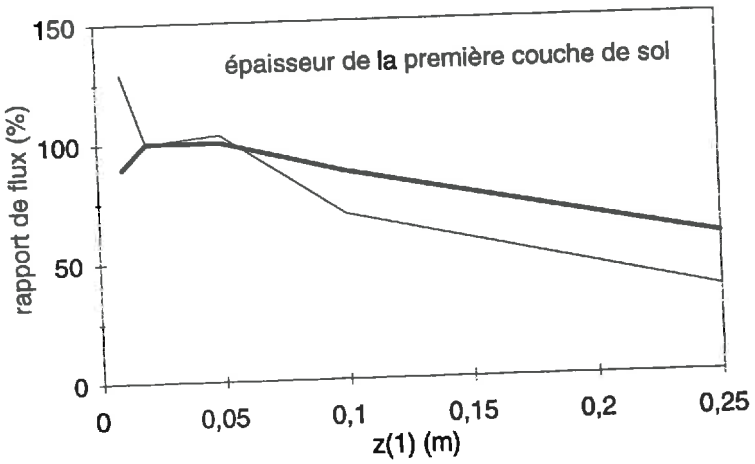


Figure V.B.5 : sensibilité du modèle de volatilisation à l'épaisseur de la couche de surface
—— sur 24 h —— sur 10 jours

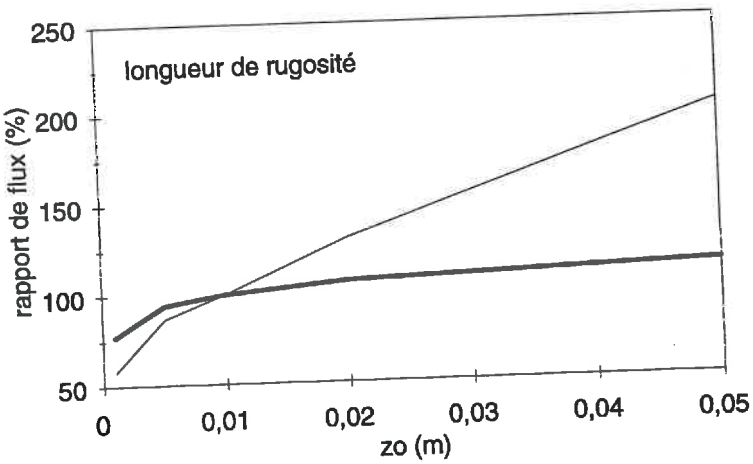


Figure V.B.6 : sensibilité du modèle de volatilisation à la longueur de rugosité dynamique
—— sur 24 h —— sur 10 jours

Discussion

Cette analyse de sensibilité nous a permis de vérifier que l'utilisation des fonctions de pédotransfert simples de Clapp & Hornberger (1978) suffisait pour estimer la conductivité hydraulique et le potentiel matriciel dans le cas particulier de ce modèle.

Nous avons en outre montré que les différences de granulométrie entre les sols conduisaient à des modifications des transferts hydriques essentiellement par le biais de l'humidité volumique à saturation, et par la conductivité hydraulique à saturation. Dans une optique de réduction des émissions d'ammoniac, les techniques culturales conduisant à une augmentation de l'un ou l'autre de ces paramètre seront donc à privilégier par rapport aux autres, avant un épandage de lisier.

Cette analyse de sensibilité n'est pas une analyse du rôle global de la texture du sol sur les pertes, qui pourrait être menée dans le cadre de l'utilisation de ce modèle dans un objectif d'application.

3. Transferts d'azote ammoniacal dans le sol

Question posée

Certains modèles simulant le lessivage des nitrates sous des cultures de maïs (Kengny, 1993) ou de colza (Leviel *et al.*, à paraître) considèrent que la diffusion est négligeable en regard de la convection, en phase aqueuse. Or, le coefficient de diffusion dans l'eau des ions nitrates et des ions ammonium est très proche : nous avons voulu vérifier le bien fondé de cette simulation par un modèle de type piston, dans ce cas précis. Dans le cas des pesticides, la diffusion est le processus majeur de transport dans les sols, en phase aqueuse et en phase gazeuse : certains modèles ne prennent pas en compte la convection (Jury *et al.*, 1983).

Modalité

Nous avons comparé une simulation normale et une simulation avec un coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal nul en phase aqueuse uniquement, puis nul en phase aqueuse et gazeuse.

Résultat

La réduction de l'infiltration de l'azote ammoniacal est très faible, et conduit à une augmentation de 3% des pertes sur 24 h, et de moins d'1% sur 10 jours. Elle est en outre identique que l'on tienne compte de la diffusion en phase gazeuse ou non. Ainsi, dans le cas de l'azote ammoniacal, les transferts par diffusion peuvent être négligés par rapport aux transferts par convection dans le sol, à l'inverse des pesticides.

Cette conclusion est cependant difficilement extrapolable aux modèles de simulation du lessivage des nitrates. La nature des puits et des sources est en effet différente : pour les nitrates, la nitrification et la dénitrification sont des réactions biologiques alors que pour l'azote ammoniacal la volatilisation est une réaction physico-chimique, la nitrification étant négligeable en début de période de volatilisation.

4. Transfert convectif de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère

a. Longueur de rugosité

Problématique

Nous avons vu, lors de la description du modèle, que la longueur de rugosité était choisie parmi des valeurs tabulées. Dans le cas présent, nous avons montré que la longueur de rugosité

choisie correspondait bien à celle que nous avions estimée lors des expérimentations au champ (1 cm) (chapitre IV.A.1..b). Mais il est probable que ce ne sera pas toujours vrai.

Nous avions en outre expliqué que cette hauteur n'était pas réellement celle où la vitesse du vent s'annulait, le profil des vitesses n'étant pas strictement logarithmique à proximité de la surface.

Nous avons cherché à vérifier que l'influence de ce paramètre sur les flux était négligeable.

Simulations

Nous avons simulé les pertes pour différentes longueurs de rugosité, dans des gammes proches de celles que l'on peut observer au champ : entre 1 mm et 5 cm.

Résultats

L'influence de la longueur de rugosité est sensible sur les flux d'une journée (figure V.B.7) : plus elle grande, plus les flux sont forts. Au-dessus de 5 mm, elle reste négligeable pour les cumuls sur 10 jours. En réalité, la gamme choisie représente différents types de surface, mais pas strictement l'erreur faite sur le choix de la longueur de rugosité : pour un sol nu, elle est comprise entre 5 mm et 2 cm : l'erreur associée est alors négligeable sur 10 jours, et reste faible sur 24 h pour des sous-estimations; elle est de 30% entre 1 cm et de 2 cm sur une journée.

b. Concentration ambiante en ammoniac atmosphérique

Question posée

Dans le modèle, la concentration ambiante est prise égale à zéro. Or, la concentration ambiante réelle est généralement de quelques $\mu g/m^3$ (tableau I.A.1). Elle peut être plus élevée, notamment dans les régions d'élevage intensif où sont réalisés les amendements organiques.

Simulations

Nous avons utilisé le modèle en considérant une concentration atmosphérique non nulle, dans la gamme des concentrations ambiantes mesurées : entre 5 et 50 $\mu g/m^3$.

Résultats

Les résultats montrent que les flux calculés sont peu influencés par la valeur de la concentration atmosphérique : les sous-estimation sur 24 h ou sur 10 jours sont de moins de 3%. Ceci autorise l'utilisation de ce modèle pour les simulations des émissions d'ammoniac dans des régions d'élevage intensif, même à proximité des exploitations et lors de l'épandage sur des champs relativement voisins.

5. Enfouissement

Questions posées

Nous avons montré dans le premier chapitre de ce travail, que l'enfouissement avait été plus souvent abordé en terme de profondeur d'apport, qu'en terme de proportion de lisier enfoui.

Modalités

Nous avons utilisé le modèle avec des simulations d'enfouissement, avec des proportions de lisier enfoui croissantes pour une profondeur d'enfouissement de 15 cm. Ensuite, pour différentes proportions d'enfouissement, nous avons fait varier les profondeurs d'enfouissement, entre 11 cm et 50 cm.

Résultats

La figure V.B.7 montre que l'enfouissement résulte bien en une diminution des pertes.

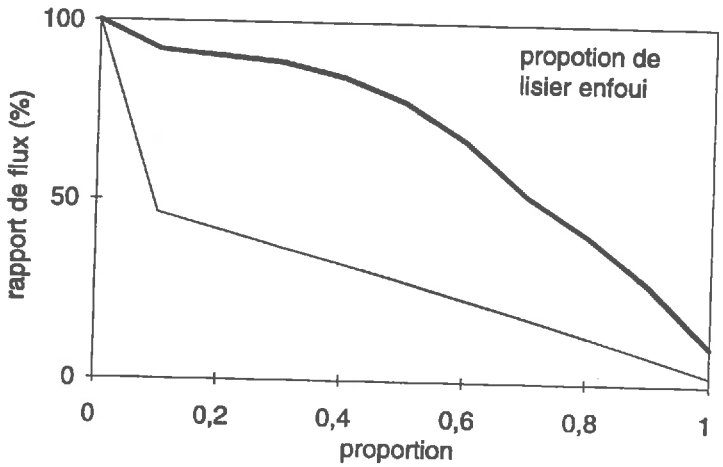


Figure V.B.7 : sensibilité du modèle à la proportion de lisier enfoui
—— sur 24 h —— sur 10 jours

Sur 24 h, la diminution entre un apport en surface et un enfouissement est très forte (plus de 50%). Mais ensuite, les pertes sont inversement proportionnelles à la proportion de lisier enfoui. Le décrochage reflète probablement le fait que la hauteur à laquelle la concentration atmosphérique devient uniforme est mal simulée : nous estimons en effet que l'air situé au-dessus des portions de parcelle enfouie (concentration en ammoniac faible) et l'air situé au-dessus des portions de parcelle non enfouie (concentration en ammoniac élevée) n'est parfaitement mélangé qu'au niveaux supérieur de la couche limite. Or, pour des portions de quelques centimètres carrés de surface, le mélange est probablement obtenu bien avant.

Sur 10 jours, cet effet est moins sensible. Les pertes sont semblables, pour des proportions de lisier enfoui inférieures à 50%. Elles sont inversement proportionnelles à la proportion de lisier enfoui si elle est supérieure à 50%. Les remontées à la surface expliquent en partie la forme de la courbe. On retrouve aussi l'effet de la disponibilité de l'azote ammoniacal sur le cumul des pertes sur des périodes de plusieurs jours.

Pour un enfouissement total (proportion de lisier enfoui = 1), la volatilisation n'est pas nulle, mais elle est très faible. La contribution des portions de parcelle enfouie aux flux est faible, notamment pour des proportions de lisier enfoui inférieures à 50%.

La faible contribution des proportions enfouies aux flux et l'effet d'atténuation des différences sur les cumuls de la disponibilité de l'azote ammoniacal, expliquent pourquoi nous trouvons que la profondeur d'enfouissement a peu d'effet (moins de 5%) sur les pertes par volatilisation, quelles que soient les proportions d'enfouissement, même supérieures à 50%.

Conclusion

Au vu de ces résultats, il apparaît que les investigations sur les techniques d'enfouissement doivent être reprises, et que les techniques d'enfouissement doivent être analysées autant en terme de profondeur d'enfouissement que de proportion de lisier effectivement enfoui.

Ces résultats montrent aussi qu'il sera nécessaire d'affiner la façon de prendre en compte un enfouissement partiel par ce modèle. La hauteur au-dessus de la parcelle à laquelle les concentrations deviennent uniformes devra être déterminée, en fonction des caractéristiques aérodynamiques de la surface, et des conditions de vent. Il faudra aussi être capable de moduler la simulation de l'enfouissement en fonction des techniques utilisées.

Tableau V.C.1 : paramètres de calage du modèle pour l'humidité après ressuyage

n° de couche	profondeur	K_{wfc} recherchée	coefficient multiplicatif de b_w	valeur de b_w résultante pour le modèle	correspondance
1	0 - 2 cm	0,338	1,20	6,36	intermédiaires entre un limon et un sable limono-argileux
2	2 - 5 cm	0,337	1,19	6,31	
3	5 - 10 cm	0,316	1,01	5,35	intermédiaire entre une argile limoneuse et un limon
	> 10 cm	non modifiée	1	5,3	

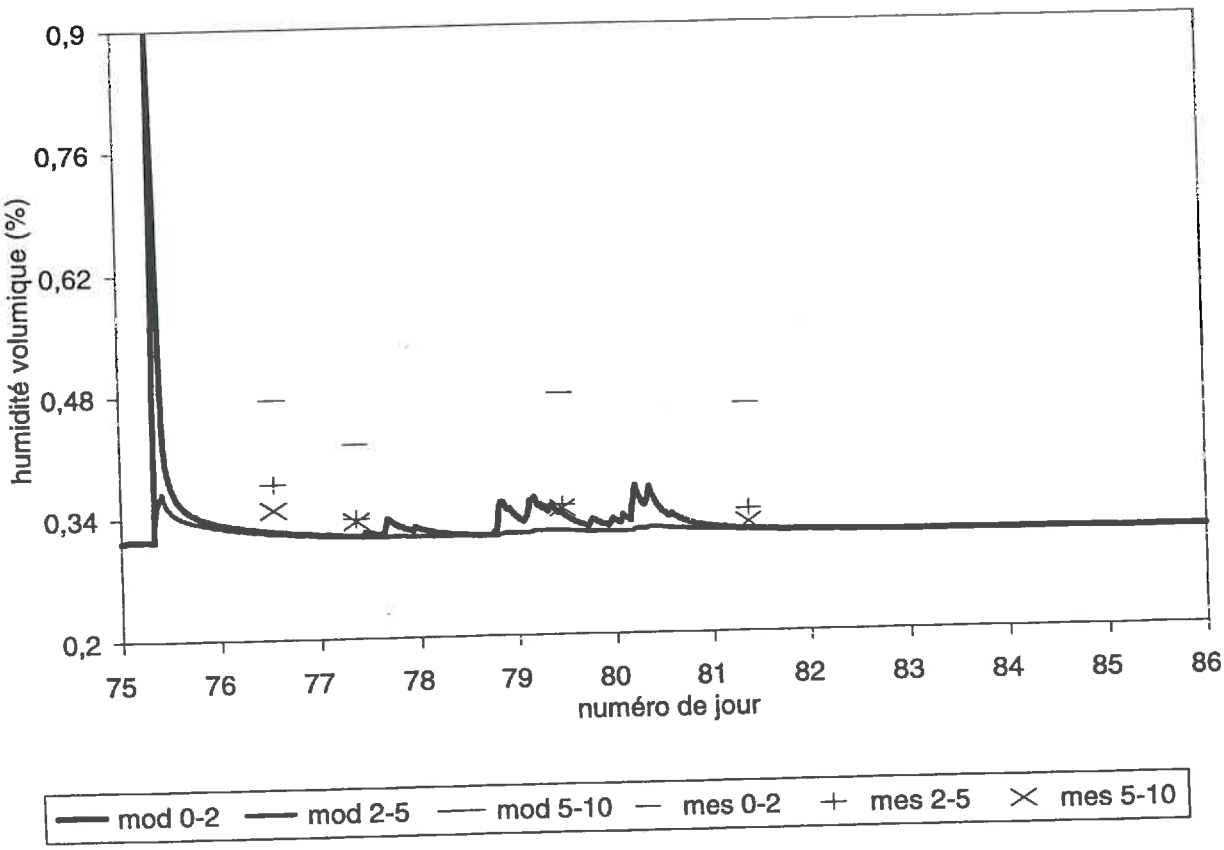


Figure V.C.1 : comparaison des profils d'humidité du sol mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation après un apport de lisier en surface

C. Calage et validation

L'analyse de sensibilité a montré que la détermination des caractéristiques hydrauliques à l'aide des fonctions de pédotransfert pouvait introduire certains biais sur l'estimation des flux. Les fonctions de pédotransfert utilisées sont en effet valables pour une large gamme de sol, elles ne sont donc pas forcément très précises pour un sol particulier. En outre, le lisier est plus visqueux que l'eau, et sa matière sèche peut augmenter la capacité au champ du fait des liaisons électrostatiques entre l'eau et la matière organique du lisier. De plus, la simulation des transferts hydriques telle qu'elle est décrite ne prend pas en compte l'effet d'un apport massif et très rapide d'eau tel qu'il a lieu lors d'un épandage de lisier.

L'analyse de sensibilité a en outre fait ressortir le rôle du pH et de son évolution sur le cumul et la dynamique journalière des pertes. La modélisation de l'adsorption de l'azote ammoniacal par la fraction solide du sol, et la modélisation et la mesure du pH présentent des lacunes.

Pour ces différentes raisons, nous avons calé le modèle pour le sol et le lisier considérés. La procédure de calage a été réalisée en trois étapes indépendantes : seule la dernière étape a été réalisée sur les flux. Les périodes de calage variables (3 à 10 jours) dépendaient des processus calés, et des périodes où les mesures étaient disponibles pour ce calage.

I. Calage des modules de description du compartiment sol

a. Première étape de calage : infiltration de l'eau, sur les profils d'humidité du sol

Humidité après ressuyage

Nous avons montré précédemment que le paramètre des fonctions de pédotransfert qui influe sur l'humidité après ressuyage est le coefficient b_w des équations II.B.8 et II.B.9. Une augmentation de ce coefficient conduit à une augmentation de la quantité d'eau contenue dans une couche après ressuyage. Nous avons considéré deux périodes de ressuyage pour caler ce paramètre : après l'apport du lisier et avant la pluie du jour 77, et après cette légère pluie et avant celle du jour 79. Les humidités recherchées et les coefficients multiplicatifs du paramètre b_w permettant de les obtenir sont présentés dans le tableau V.C.1.

En réalité, les humidités du sol descendent à 0,335 et 0,334 pour les deux couches de surface en fin de période de simulation de 10 jours, mais la simulation de l'infiltration doit être bien simulée plus spécialement en début de période de volatilisation. C'est en effet à ce moment que les quantités transportées sont les plus importantes.

Vitesse d'infiltration de l'eau du lisier ou de pluie

Nous avons expliqué dans le chapitre de description du modèle, qu'il n'existait pas à notre connaissance de modèle mécaniste permettant de décrire l'effet de flaquage consécutif à un apport massif d'eau. English *et al.* (1980) sont d'ailleurs les seuls à considérer une période pendant laquelle le lisier ne s'infiltre pas. Elle est déterminée empiriquement. Mais elle est plus mise en liaison avec l'évolution du pH en surface plutôt qu'avec un phénomène hydrique. L'effet de la matière sèche sur la viscosité du lisier n'est pas connue non plus. C'est pourquoi nous n'avons pas pu modéliser ces effets directement.

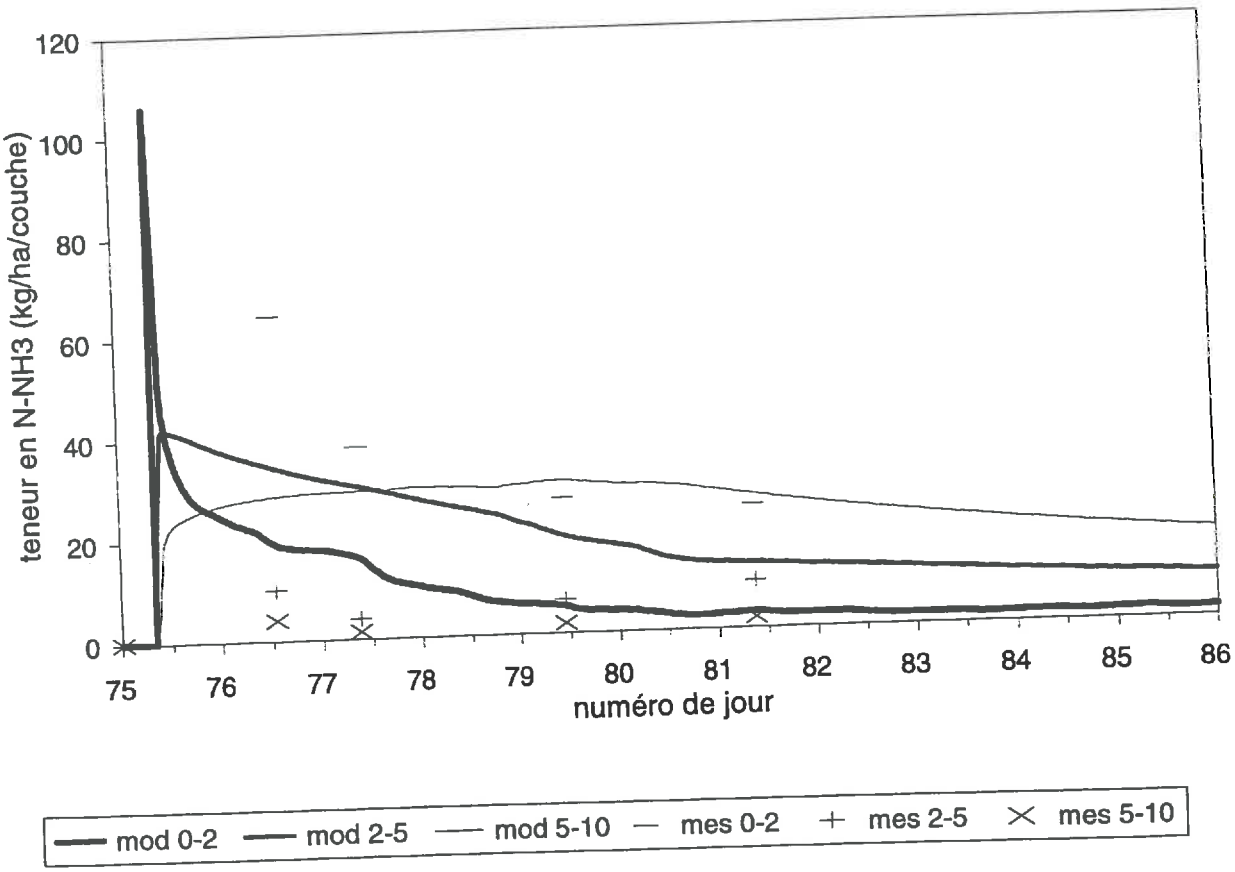


Figure V.C.2 : comparaison des profils de teneur en azote ammoniacal du sol mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation après un apport de lisier en surface

Le calage a consisté à faire varier le flux d'eau dans le sol en introduisant un coefficient multiplicatif de la conductivité hydraulique, appelé "infiltrabilité". Ce calage n'a été réalisé que sur la première couche de sol, de sorte que la teneur en eau des couches de surface rejoigne celle mesurée le jour 80, peu après les pluies ayant commencé le jour 79. En effet, l'introduction de ce simple coefficient n'a pas permis de reproduire entièrement la période de flaquage après l'apport de lisier : le calage n'est pas fait sur la teneur en eau au lendemain de l'apport.

Le coefficient d'infiltrabilité retenu est de 0,02 : les transferts d'eau de la couche de surface sont réduits à 2% de ceux qu'ils sont en réalité. Cette valeur est cohérente avec les résultats trouvés dans la littérature (Fiès & Panini, 1995; Richard, comm. pers.), pour un sol très battant, comme c'est le cas ici. Nous avons vérifié que l'introduction de cette infiltrabilité, pour ces teneurs en eau proches de la capacité au champ, ne produisait qu'un ralentissement de l'infiltration et ne modifiait pas la teneur en eau après ressuyage.

Résultats

Les résultats sur les profils d'humidité du sol sont représentés sur la figure V.C.1 : nous avons expliqué précédemment pourquoi les mesures d'humidité de la couche de surface semblaient toujours surestimées par rapport aux humidités des autres couches et par rapport au modèle. Les simulations ne sont satisfaisantes qu'à partir du lendemain de l'épandage : la période de flaquage n'est donc pas bien rendue par ce modèle.

b. Deuxième étape de calage : infiltration de l'azote ammoniacal, sur les profils de teneur en azote ammoniacal

La rétention par le complexe argilo-humique conduit à la diminution des transferts d'azote ammoniacal de la couche de surface vers les horizons plus profonds du sol. Le calage a donc consisté à faire varier les coefficients a et b de l'isotherme d'adsorption, de sorte que, du fait du ralentissement de l'infiltration de l'azote ammoniacal, la concentration en surface modélisée corresponde à celle mesurée. Cependant, comme la période de flaquage n'a pas été réellement modélisée, le calage n'est pas fait sur la première mesure, le lendemain de l'apport, pour laquelle la quantité modélisée est plus forte. L'isotherme qui en résulte ne correspond donc pas strictement à l'isotherme qui aurait pu être mesuré sur des échantillons de ce sol.

Nous avons donc retenu les coefficients correspondant à une infiltration minimale, et à une réduction des flux maximale : $a = 0,3$ et $b = 0,6$.

Résultat

Les profils de teneur en azote ammoniacal simulés sont comparés aux profils mesurés sur la figure I.C.2. Le modèle simule une infiltration trop rapide du lisier, essentiellement due au fait que la période de flaquage est mal reproduite; elle peut également être liée aux processus d'organisation-minéralisation, qui retiennent l'azote ammoniacal en surface sous forme organique avant de le relibérer. La simple utilisation d'une rétention probablement supérieure à la capacité réelle de ce sol ne permet pas de compenser l'effet de l'infiltration trop rapide de la solution de lisier.

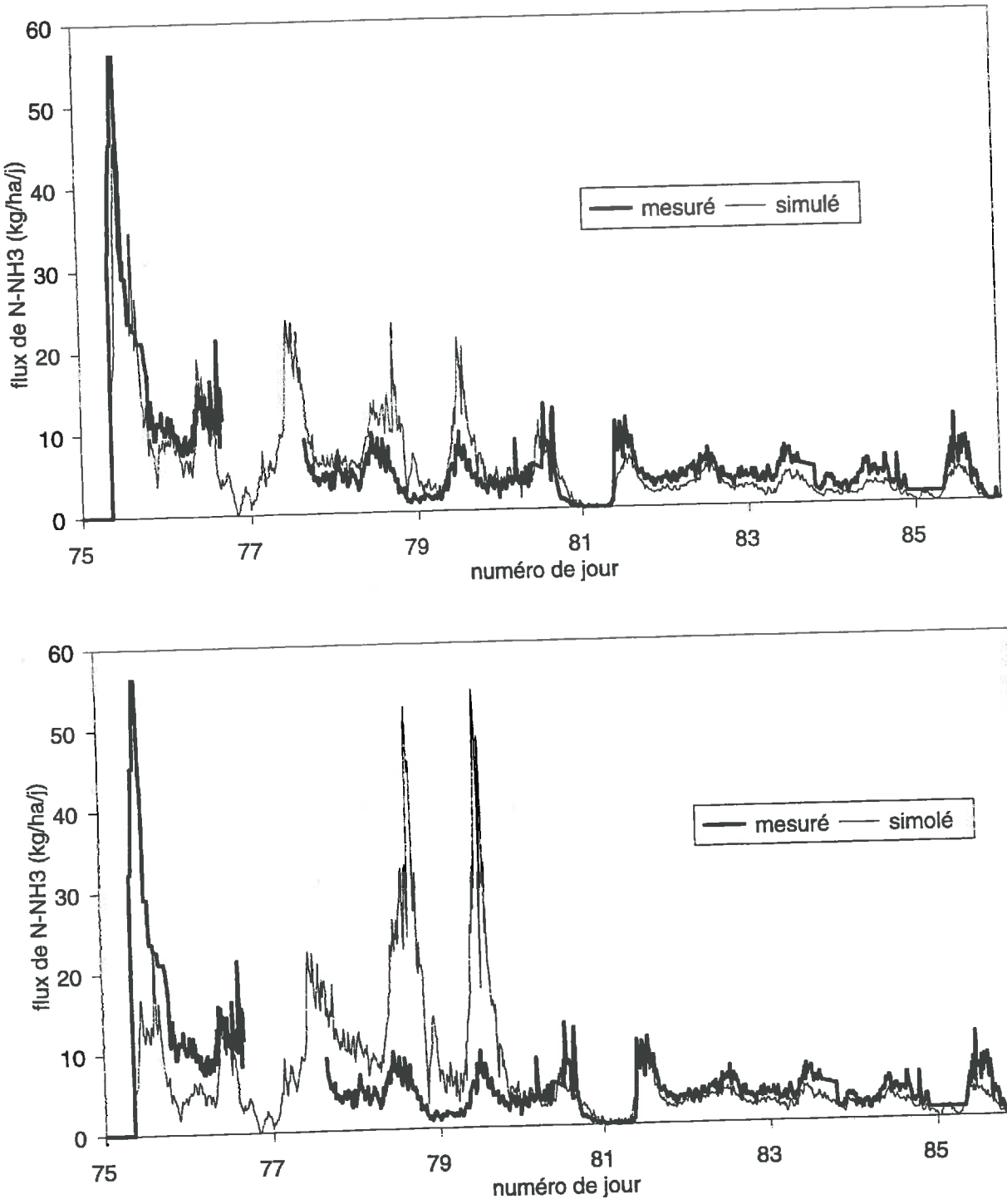


Figure V.C.3 : comparaison des flux mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation sans les modules du bilan d'énergie et du transfert de chaleur, après un apport de lisier en surface

a) avec un pH constant sur toute la période de simulation : pH = 7,8

b) avec le pH mesuré

2. Validation

Les simulations ont été faites sur 10 jours, sur les données des expérimentations conduites en 1994, sur les traitements non enfoui et enfoui.

a. Sur le traitement non enfoui

Simulations

Dans un premier temps nous avons simulé les émissions avec le modèle comprenant les modules des équilibres chimiques, des transferts d'eau et d'azote ammoniacal dans le sol, et du transfert d'ammoniac gazeux dans l'atmosphère. Les températures de surface et du sol sont alors les températures effectivement mesurées. Le flux de chaleur sensible est estimé par la méthode aérodynamique simplifiée à partir des mesures de température de l'air et du vent à deux niveaux. Les simulations ont été faites avec le pH mesuré, et avec un pH constant sur toute la période de simulation : nous avons choisi la valeur de pH correspondant à la moyenne des pH sur le début de la période de volatilisation, période où il est le plus déterminant.

Dans un deuxième temps, nous avons simulé les émissions pour le modèle opérationnel, c'est-à-dire en intégrant les modules du bilan d'énergie et de transfert de chaleur dans le sol.

Résultats

Le cumul mesuré sur cette période avec un pH constant égal à 7,8 est alors de 49 kg/ha, contre 56 kg/ha mesurés. La sous-estimation est due à une sous-estimation des flux le premier jour, et les quatre derniers jours. Elle est cependant de l'ordre de grandeur de l'erreur sur la mesure des flux : elle est de 12,5%. La dynamique de la décroissance des pertes est bien reproduite en revanche, ainsi que les flux instantanés (figure V.C.3.a).

La sous-estimation en début de période est probablement liée à la surestimation de l'infiltration du lisier. En fin de période de volatilisation, le pH est sous-estimé par rapport au pH réel du complexe sol-lisier : nous avons vu qu'il est à ce moment supérieur à 8. C'est pourquoi les flux modélisés sont plus faibles que les flux mesurés.

Les estimations des flux en utilisant le pH mesuré est moins bonne (figure V.C.3.b). Les flux simulés sont trop faibles le jour de l'apport et le lendemain. L'explication est la même que précédemment. Dans ce cas, le pH mesuré est plus faible (7,5), et ne permet pas de compenser la réduction de la teneur en azote ammoniacal en surface, liée à l'infiltration trop rapide de la solution du lisier, comme dans le cas du pH imposé à 7,8. En raison de ces faibles pertes, plus d'azote reste disponible, dans le cas du modèle, et la volatilisation est beaucoup plus forte le 2ème, 3ème et 4ème jours après l'apport. En fin de période de volatilisation, pour la même raison que précédemment, les flux simulés sont plus faibles que les flux mesurés.

Le modèle "opérationnel" simule mal les pertes du jour de l'apport. Sinon, les flux modélisés et mesurés sont relativement proches (figure V.C.4). Le cumul simulé concorde bien avec le cumul mesuré : il est de 57 kg/ha.

Conclusion

Nous considérons donc que le fait de choisir un pH constant sur toute la période de simulation consiste en la dernière étape de calage du modèle. Mais notons que ce seul ajustement des équilibres acido-basiques avec le pH sur les cumuls sur 10 jours permet de décrire d'une manière satisfaisante l'ensemble de la dynamique de la volatilisation d'ammoniac, journalière et horaire.

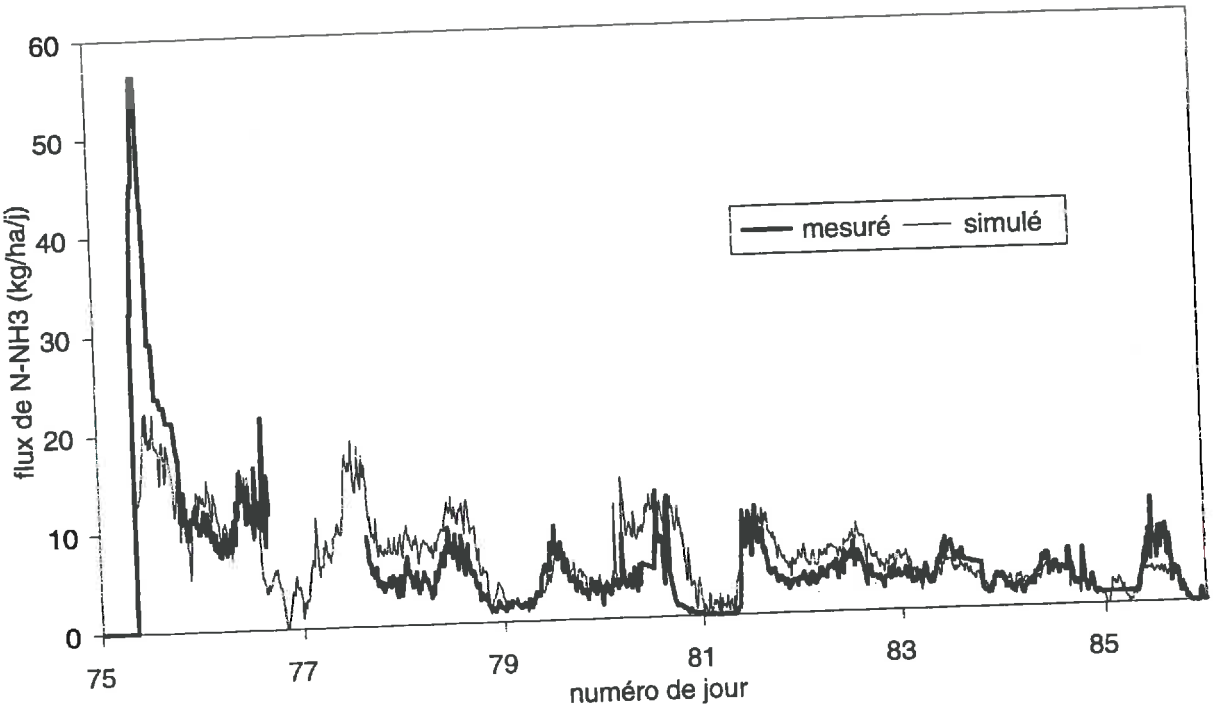


Figure V.C.4 : comparaison des flux mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation opérationnel après un apport de lisier en surface

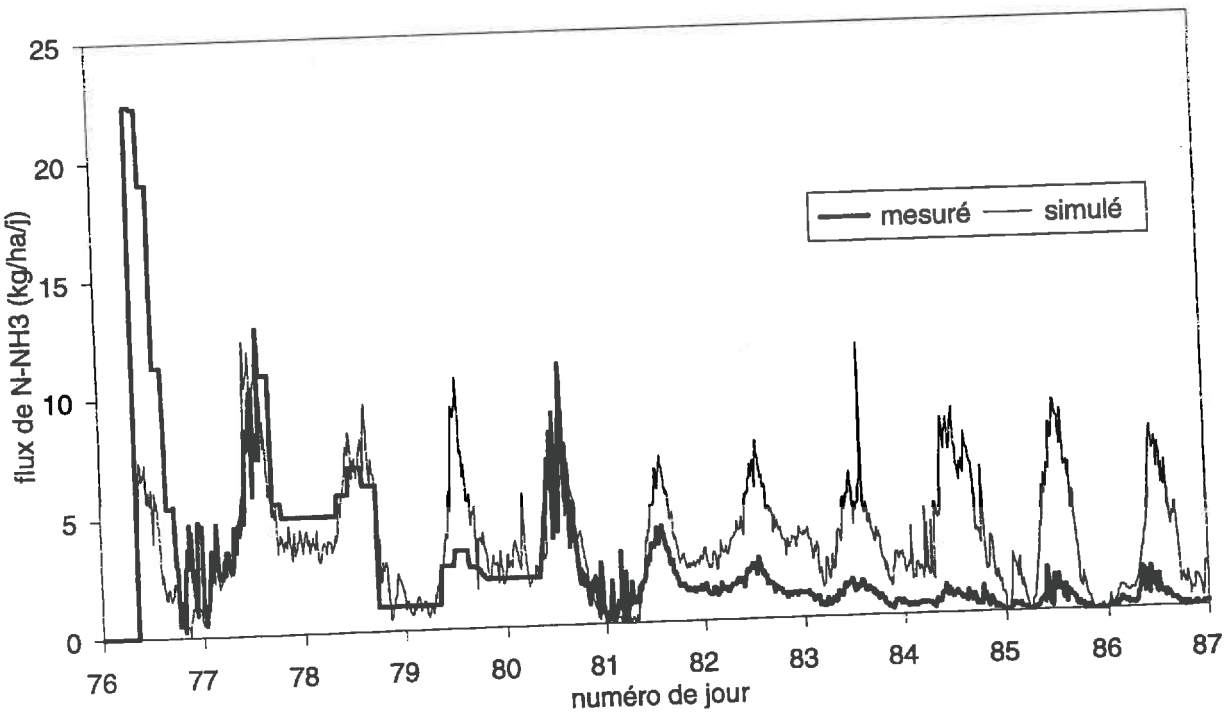


Figure V.C.5 : comparaison des flux mesurés et estimés avec le modèle de volatilisation sans les modules du bilan d'énergie et du transfert de chaleur, après un apport de lisier en surface suivi d'un enfouissement, avec un pH constant sur toute la période (pH=7,8)

b. Sur le traitement enfoui

Sur le traitement enfoui, les résultats sont moins satisfaisants (figure V.C.5). La quantité volatilisée calculée (24 kg/ha) est inférieure à celle qui est modélisée (30 kg/ha). La différence entre les deux est deux fois plus grande que pour le traitement non enfoui (25%); elle reste cependant aussi de l'ordre de grandeur de l'erreur maximale sur l'estimation du cumul avec les méthodes micrométéorologiques.

La dynamique journalière des flux est bien reproduite, sauf pour quelques jours en début de période. L'estimation des flux le jour de l'apport notamment est beaucoup trop faible. C'est probablement pour cette raison que les flux simulés restent très forts sur toute la période de volatilisation, et sont très nettement supérieurs aux flux mesurés du 5ème au 10ème jour après l'apport.

Nous avons évoqué dans l'analyse de sensibilité, les raisons pour lesquelles la simulation d'un enfouissement pouvait conduire à une mauvaise estimation des flux.

La dynamique horaire des flux est en revanche bien simulée.

3. Conclusions

Nous avons montré qu'il était possible de mieux tenir compte de l'effet d'un apport massif d'eau sur l'infiltration du lisier, grâce au calage. Ce dernier n'est cependant pas suffisant et une amélioration substantielle du modèle pourra être obtenue en simulant une période de flaquage. Il est probable que cette dernière pourra être obtenue en considérant que le lisier n'est pas contenu dans la couche de surface dès l'apport, mais qu'il est épandu au-dessus de cette couche de surface. La simulation des transferts prendra en compte une couche supplémentaire (lisier) effectivement observée après un apport. L'effet de battance, inclus de manière systématique par une réduction de l'infiltrabilité, sera ainsi mieux pris en compte dans le modèle, et réduira probablement plus efficacement les transferts hydriques de cette couche de lisier vers la première couche de sol, que dans le cas du transfert entre la couche de surface, saturée par la fraction liquide du lisier, et la couche de sol située immédiatement en-dessous. La difficulté réside dans la simulation d'une hauteur variable de cette couche de lisier, et de la capacité de rétention de l'eau par la fraction solide du lisier.

Le modèle décrit de manière satisfaisante les flux à un pas de temps horaire. Dans le cas d'un apport en surface la description à un pas de temps journalier est relativement bonne. En revanche, l'intensité des flux n'est pas toujours bien reproduite : ce biais semble dû au fait que la période de flaquage et l'évolution du pH ne sont pas simulés.

La validation n'est que partielle. D'autres validations sont envisagées, sur des jeux de données existants. Bien qu'ils soient moins complets, il sera possible d'utiliser des données acquises lors d'expérimentations en tunnels de ventilation par Sommer *et al.* (1991) et Sommer & Olesen (1991). Ces données sont déjà exploitées par Hutchings *et al.* (1996) pour valider un module "volatilisation après apport au champ" inclus dans un modèle d'estimation des pertes sur toute la conduite du troupeau et la valorisation des effluents d'élevage. Vertregt & Rutgers (1988) et Menzi *et al.* (1996) disposent aussi de données d'émissions d'ammoniac en tunnels de ventilation.

Cependant, nous pouvons déjà utiliser ce modèle pour simuler les pertes pour différentes conditions d'émission. En raison de la manière dont sont pris en compte tous les mécanismes d'action des facteurs sur la volatilisation d'ammoniac, nous pouvons d'ores et déjà l'utiliser dans un objectif d'application.

D. Utilisation du modèle dans un objectif d'application

Dans le cadre de ce travail, l'étude des modalités d'action des facteurs agronomiques et environnementaux sur la volatilisation n'a été réalisée qu'à partir des données acquises lors des expérimentations présentées. Elle a été faite sur les données de l'année 1994 selon les mêmes périodes que pour l'analyse de sensibilité : sur une journée et sur 10 jours.

1. Simulation des effets des techniques culturales sur la volatilisation

a. Heure d'apport

Question posée

Klarenbeck et Bruins (1991) conseillent d'apporter le lisier à l'aube, c'est-à-dire pour les températures les plus faibles de la journée, pour limiter la volatilisation. Cette période de la journée ne semble pourtant pas, *a priori*, la plus judicieuse, étant donné qu'elle est suivie rapidement par une période favorable à la volatilisation d'ammoniac. Nous avons cherché à caractériser la période de la journée la plus judicieuse pour réduire effectivement les pertes.

Simulations

Nous avons simulé les pertes d'azote par volatilisation pour diverses heures d'application, le jour 75. Cette simulation correspond donc à une journée relativement belle, suivie d'une journée peu favorable à la volatilisation.

Résultats

La figure V.D.1 montre que les pertes sur une journée sont effectivement plus faibles si l'apport est pratiqué vers 6 h, plutôt que vers 9 h. Elles sont cependant plus faibles encore, si le lisier est épandu après 15 h. Ce résultat est facilement compréhensible. La loi d'action de la température étant exponentielle, il n'est pas besoin d'atteindre des températures très basses pour réduire significativement les flux instantanés. Ainsi, en fin de journée, la volatilisation est aussi faible qu'en tout début de journée. Or, en début de journée, les conditions environnementales deviennent rapidement favorables à la volatilisation : les vitesses de vent et les températures augmentent. Le maximum n'est atteint que quelques heures après l'apport (tout au plus 6 h en cette saison sous nos latitudes). Après un apport au coucher du soleil, les vitesses de vent et les températures restent faibles plus longtemps. Elles n'atteignent leur valeur maximale que plus de 18 h après l'apport.

L'efficacité réelle sur les pertes totales d'un apport en fin de journée dépend ensuite de l'infiltration de l'azote ammoniacal du lisier dans le sol, et des réactions biologiques consommatrices de cet azote ammoniacal. Si la concentration en surface n'est pas significativement réduite pendant la nuit, les cumuls sont peu influencés : c'est le cas ici, pour les conditions de sol, de lisier et de climat considérées. Ce résultat n'est cependant pas extrapolable à l'ensemble des conditions pédo-climatiques, et ne pourrait être éventuellement généralisé qu'après des simulations recouvrant une large gamme de conditions agro-pédo-climatiques.

Il serait en outre intéressant de mener le même type d'étude sur des séries climatiques différentes pour juger de l'efficacité de privilégier une saison par rapport à une autre.

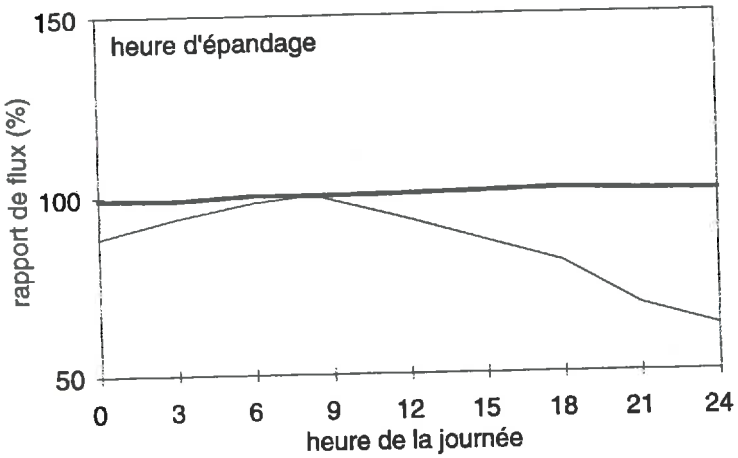


Figure V.D.1 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de l'heure d'épandage sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac
—— sur 24 h —— sur 10 jours

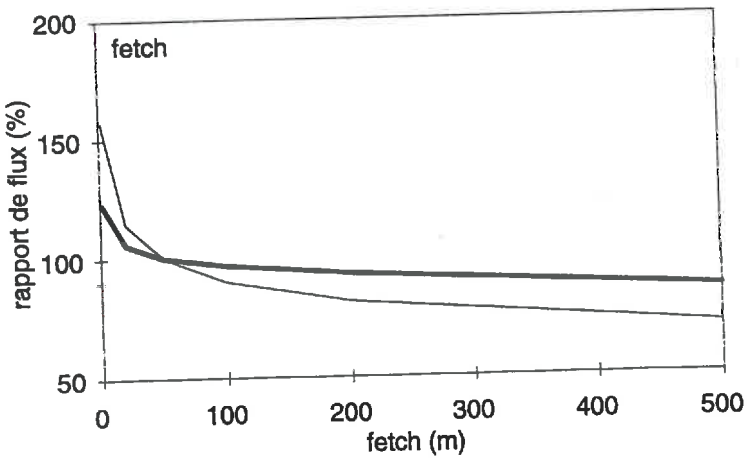


Figure V.D.2 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de la taille de la parcelle (fetch) sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac
—— sur 24 h —— sur 10 jours

b. Taille de la parcelle

Objectifs

Nous avons souvent évoqué au cours de ce travail, l'importance de la taille de la parcelle sur les flux mesurés. Outre la différence des outils utilisés, les flux sont amplifiés en raison de l'advection locale par rapport à ceux d'une parcelle de taille agricole. Nous avons quantifié ce phénomène.

Simulation

Nous avons utilisé des fetchs compris entre 2 m et 500 m. Les fetchs de 2 m correspondent à ceux des tunnels de ventilation, technique souvent utilisée pour mesurer les flux (annexe 1). Les fetchs compris entre quelques mètres et 30 m correspondent à ceux qui sont utilisés lors de la mesure des flux avec la méthode du bilan de masse ou la méthode Zinst (annexe 1). Les fetchs supérieurs se rapprochent plus des fetchs des parcelles agricoles réelles, et correspondent aux fetchs nécessaires à la mise en oeuvre des méthodes micrométéorologiques (annexe 1).

Résultats

Grâce à ce modèle, nous pouvons individualiser l'effet particulier des phénomènes d'advection sur les flux d'ammoniac, lors de la mise en place de placettes et de petites parcelles d'étude (figure V.D.2). Les flux sont effectivement surestimés de près de 60% le premier jour lors de l'utilisation de tunnels de volatilisation; sur 10 jours, cet effet est un peu atténué, et la surestimation est réduite de plus de moitié. Dans le cas de l'utilisation de la méthode du bilan de masse, la surestimation est beaucoup moins forte, mais n'est pas nulle.

Les flux mesurés le premier jour représentent respectivement 31, 26, 24, 22, 21 et 19% des pertes sur 10 jours. La différence n'est pas très importante pour les conditions de cette expérimentation où les flux ont été relativement faibles, mais elle n'est pas négligeable.

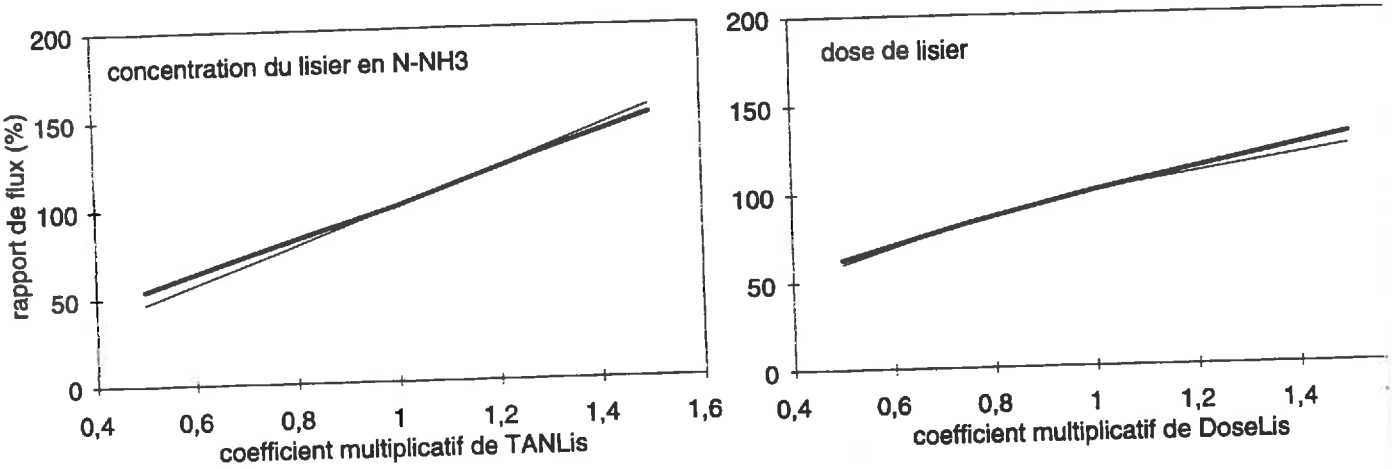
Discussion

Or, jusqu'à présent, les flux d'ammoniac après fertilisation organique ont essentiellement été mesurés avec la méthode du bilan de masse ou avec des tunnels de ventilation.

Ces résultats indiquent que l'interprétation des données bibliographique est à reconsidérer, selon les méthodes de mesure utilisées. En particulier, les pertes mesurées sur de petites parcelles isolées au milieu de surfaces "propres" ne peuvent pas être extrapolées directement aux pertes d'une parcelle agricole de taille réelle, qu'elles sous-estiment.

Ces résultats confirment en outre une hypothèse formulée dans le chapitre précédent. Nous avons en effet mesuré des flux de volatilisation notables sur une période plus longue que ce qui est habituellement rapporté : les résultats trouvés en bibliographie pour des parcelles plus petites font état de flux plus forts pendant les heures qui suivent l'apport, puisqu'ils peuvent représenter plus de la moitié des pertes totales, et des périodes de volatilisation en conséquence plus courtes, de quelques jours seulement. L'hypothèse que cette différence était liée à la différence de la taille des parcelles semble validée par les résultats de ces simulations (chapitre IV.C.1.d).

Ces simulations sur la taille de la parcelle montrent ainsi que les modalités de mise en place des essais, différentes selon les méthodes de mesure, influent non seulement sur le total des pertes mesurées, mais aussi sur la dynamique globale de la volatilisation d'ammoniac.



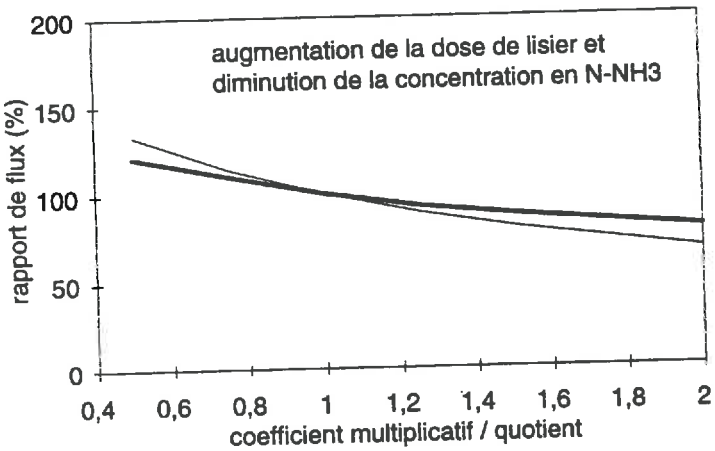


Figure V.D.3 : simulation par le modèle de volatilisation des effets des doses de lisier et d'azote ammoniacal sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

—— sur 24 h —— sur 10 jours

a) concentration en azote ammoniacal du lisier croissante et dose constante

b) dose de lisier croissante et concentration du lisier constante

c) dose de lisier croissante et concentrationazote ammoniacal décroissante

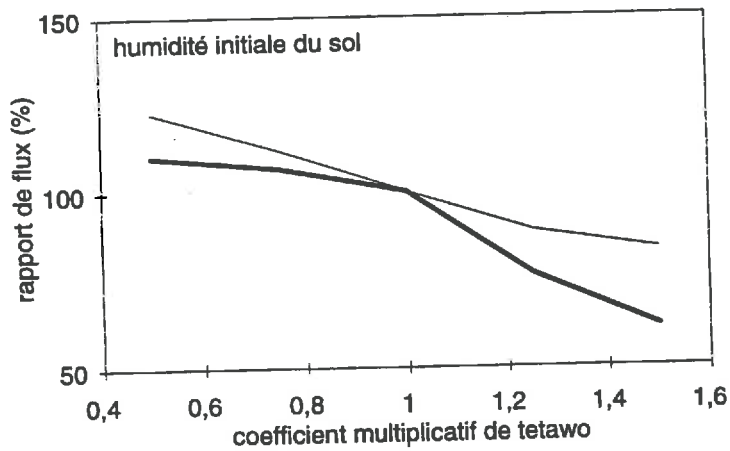


Figure V.D.4 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de l'humidité du sol initiale su les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

—— sur 24 h —— sur 10 jours

c. Dose de lisier et quantité d'azote ammoniacal

Constat

Dans l'étude bibliographique, nous avions montré que les résultats à ce propos divergeaient. Ils tendaient cependant à montrer que la volatilisation était plus forte pour des lisiers à forte teneur en azote ammoniacal, et que les pertes étaient plus liées à la proportion de surface de sol couverte par le lisier qu'à l'épaisseur de lisier après l'apport.

Simulation

Nous avons fait varier la concentration en azote ammoniacal du lisier sans modifier la quantité de lisier apportée, et, inversement, la quantité de lisier apportée sans modifier sa concentration. Nous avons ensuite simulé des apports de quantités croissantes de lisier, mais à des concentrations telles que la dose d'azote ammoniacale reste inchangée.

Résultats

Nous montrons que, si seule la concentration en azote ammoniacal du lisier est modifiée, les pertes par volatilisation d'ammoniac sont proportionnelles à la concentration initiale du lisier (figure V.D.3 a). La différence entre les cumuls sur 24 h et sur 10 jours est très faible : dans ce cas, il n'y a pas d'effet lié à la disponibilité de l'azote ammoniacal. Ce résultat est conforme aux résultats attendus, en raison de la forme des équations I.B.5 et I.B.8.

Les pertes augmentent aussi avec la quantité de lisier apportée (figure V.D.3.b). Cependant, les simulations du modèle ne confirment pas les résultats mis en évidence par Thompson *et al.* (1990 b) (figure I.C.18). Ils ne reflètent pas bien l'effet de la quantité croissante de surface couverte par le lisier, lors de l'augmentation des quantités de lisier apportées (chapitre I.C). Cette modalité d'action du facteur dose de lisier n'est en effet pas reproduite par le modèle.

Sur la figure V.D.3.c, nous voyons que l'augmentation de la quantité de lisier apportée ne compense pas complètement la diminution de la concentration en azote ammoniacal du lisier, et inversement. L'effet de réduction de la disponibilité en azote ammoniacal en raison de l'infiltration pour des doses croissantes de lisier est bien reproduit sur le cumul. Il devrait être moins fort sur 24 h. Etant donnés les résultats de la bibliographie, nous nous attendions effectivement à un effet dominant de la concentration sur le premier jour, qui aurait entraîné une diminution des pertes pour de faibles concentrations, et une augmentation pour de plus fortes concentrations.

Discussion

Ces résultats sont en contradiction avec ceux trouvés par Katz (1996) et Menzi *et al.* (1996) à l'aide d'un modèle empirique (chapitre I.C.5.b) : ils concluent en effet que la seule diminution de la concentration en azote ammoniacal, pour une dose d'azote ammoniacal constante (correspondant au cas 3, figure V.D.3.c) est plus efficace à réduire les pertes que la diminution de la concentration pour une quantité de lisier constante (correspondant au cas 1, figure V.D.3.a).

Les différences de conception des modèles peuvent être à l'origine d'une telle divergence, mais ces dernières peuvent aussi être liées aux différences de conditions d'étude, environnementales et méthodologiques. C'est pourquoi nous ne pouvons dire que les résultats mis en évidence par les simulations avec des modèles, sont généralisables, tant qu'elles n'ont pas été appliquées à tout un ensemble de conditions agro-pédo-climatiques.

2. Simulation des effets des conditions pédo-climatiques sur la volatilisation

a. Humidité initiale du sol

Simulations

Nous avons fait varier l'humidité initiale du sol en la multipliant par 0,25, 0,5 et 1,25, et en choisissant une humidité égale à l'humidité à saturation.

Résultats - Discussion

Les résultats trouvés sont opposés à ceux que nous attendions (chapitre I). La figure V.D.4 montre que les flux sont plus forts lorsque l'humidité initiale du sol est faible. L'infiltration est plus rapide pourtant dans ce cas. Il est possible que la dilution du lisier par l'eau du sol, telle qu'elle est décrite par le modèle, conduise à ce résultat. La rétention par le complexe argilo-humique est en outre plus forte lorsque l'humidité est plus forte, car le contact entre les particules solides du sol et la solution de sol riche en azote ammoniacal est meilleur.

La simulation d'un apport de lisier considère qu'il est directement infiltré dans la couche de surface. Le remplissage de la porosité du sol par le lisier peut être à l'origine d'une diminution des échanges gazeux simulés, et donc une réduction de la volatilisation d'ammoniac par rapport à un apport où le lisier resterait effectivement en surface pendant la période de flaquage. Cette remarque confirme la nécessité de considérer une couche de lisier distincte du sol après l'apport.

D'autres simulations ont montré que si le sol était initialement sec, la réduction de l'infiltration du lisier par un coefficient d'infiltrabilité de quelques % entraînait un dessèchement de la couche de surface : la réduction de la remontée capillaire est suivie d'une réduction de la volatilisation en fin de période de simulation.

b. Rayonnement global, température et vitesse du vent

Constat, objectif

Les conditions climatiques agissent à plusieurs niveaux sur les mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac (chapitre I). La température, en particulier, est autant impliquée dans le déterminisme de la concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le sol et l'atmosphère, que dans celui de la diffusion turbulente de cet ammoniac gazeux dans l'atmosphère. Les conditions de vent influent sur l'état hydrique des couches superficielles du sol, et donc sur la concentration en ammoniac gazeux, et surtout sur l'intensité des échanges convectifs.

Les simulations permettent de quantifier l'incidence d'une faible ou d'une forte variation de ces variables, l'une par rapport à l'autre, sur les pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac.

Simulations

Dans le cas des températures, nous avons ajouté ou enlevé 2 et 4°C aux températures de l'air, de surface et du sol. Pour les autres variables climatiques, nous les avons fait varier en les multipliant par 0,25, 0,5, 1,25 et 1,5.

Résultats

Les résultats des simulations sur le rayonnement global, les températures et les vitesses du vent sont conformes aux résultats attendus (figure V.D.5) : toute augmentation de l'un de ces facteurs entraîne une augmentation des pertes, et inversement.

Les effets, dans le cas des températures et des vitesses de vent, sont notables, bien que les gammes de variation restent limitées. Ces résultats confirment donc le rôle majeur de ces deux

variables sur l'intensité des flux, et peuvent être directement utilisés dans un objectif d'application : le simple fait de pratiquer les apports en période froide et peu ventée permet effectivement de réduire les émissions d'ammoniac.

Dans le cas du rayonnement, les effets sont très faibles. Or, de forts rayonnements conduisent à une augmentation de température en surface du sol, et aurait dû conduire à une nette augmentation des flux au moins sur 24 h. Il est probable que l'humidité de surface liée à l'apport de lisier, limite cette action du rayonnement global.

Discussion

Nous avons vu que les variables climatiques étaient souvent mal prises en compte dans les modèles de volatilisation d'ammoniac, que ce soit des modèles empiriques, semi-mécanistes ou mécanistes (chapitre II.A). Ce critère a été déterminant dans notre choix de proposer un autre modèle de volatilisation : cette étude permet d'insister sur le fait qu'il est nécessaire de prendre en compte l'effet des variables climatiques sur la volatilisation d'ammoniac.

La simulation par les modèles existants des échanges convectifs conduisant au transfert de l'ammoniac gazeux dans l'atmosphère est sommaire, sauf dans le cas de celui de van der Molen *et al.* (1990 b). Il faudrait par la suite séparer l'action de la température et des vitesses du vent sur le déterminisme de la concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le sol et l'atmosphère et leur action sur la diffusion atmosphérique, pour vérifier que le module des transferts atmosphériques est indispensable à une bonne estimation des flux.

Dans le cas de la vitesse du vent, il serait intéressant de pouvoir confirmer les relations de dominance entre la résistance chimique à la volatilisation d'ammoniac et la résistance à la diffusion de l'ammoniac gazeux (chapitre I.C.4.). Des simulations avec des conditions de vent et de physico-chimie du complexe sol-lisier variées, il serait peut-être possible de déterminer la ou les valeurs critiques de vitesse de vent, qui serait alors indépendante des méthodes de mesure utilisées.

c. Pluviométrie le jour de l'apport

Constat

L'étude bibliographique a montré que l'état hydrique des couches superficielles du sol influençait la volatilisation d'ammoniac. Mais son action est aussi beaucoup liée à ses variations, expliquées, pour une large part, par les précipitations. Or ces dernières ne sont généralement pas inclues dans les protocoles expérimentaux (annexe 1.A.2) et ne sont pas toujours prises en compte dans les modèles, notamment empiriques (chapitre II.A).

Simulations

Nous avons simulé une pluie le jour de l'apport uniquement : la pluie commence immédiatement après l'apport et elle est régulière pendant tout le reste de la journée. Les autres jours, nous n'avons pas modifié les conditions climatiques. Les intensités simulées sont représentatives de pluies "faibles" (0,01 à 0,05 mm/15 mn c'est-à-dire 0,04 à 0,20 mm/h) et de pluies "fortes" (0,1 à 0,5 mm/15 mn c'est-à-dire 0,40 à 2,00 mm/h), similaires à des irrigations, comme certains auteurs ont conseillé de pratiquer pour réduire les pertes. Nous avons simulé des pluies faibles sur le traitement non enfoui et sur le traitement enfoui.

Résultats

L'incidence d'une pluie fine le premier jour de l'apport n'est pas aussi forte que ce que nous aurions attendu, d'après l'analyse bibliographique. Elle est pratiquement sans effet sur le cumul après 10 jours de volatilisation, que ce soit sur le traitement non enfoui ou sur le traitement enfoui. Il faut cependant souligner que le sol est initialement à la capacité au champ, ce qui tend à réduire l'effet d'une pluie faible.

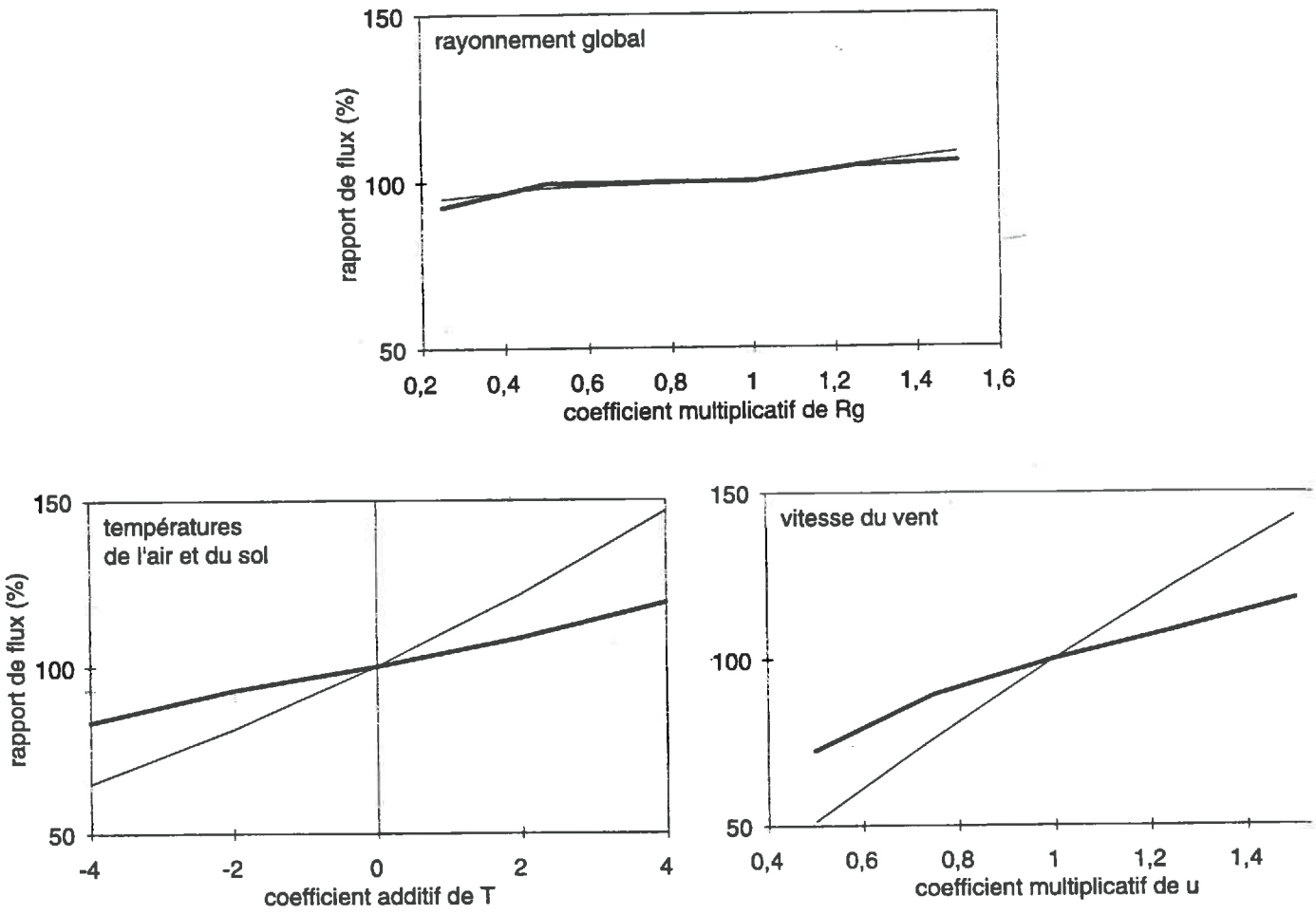


Figure V.D.5 : simulation par le modèle de volatilisation des effets des conditions climatiques sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

—— sur 24 h —— sur 10 jours

a) rayonnement global b) températures c) vitesse du vent

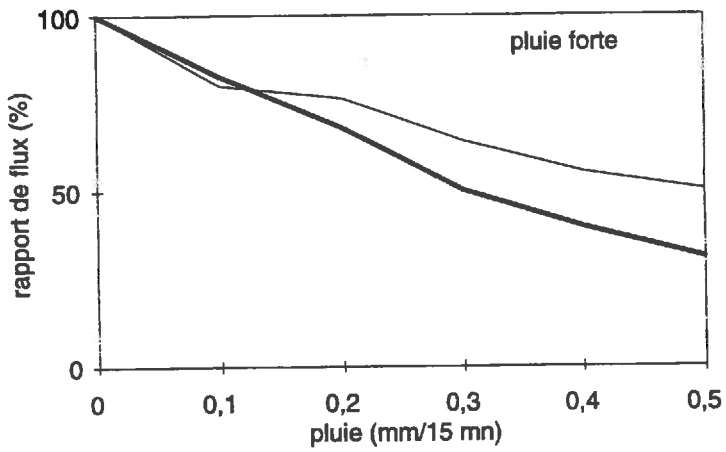


Figure V.D.6 : simulation par le modèle de volatilisation des effets de la pluviométrie le jour de l'apport sur les pertes en azote par volatilisation d'ammoniac

—— sur 24 h —— sur 10 jours

En revanche, pour des pluies fortes, les pertes sont significativement diminuées (figure V.D.6).

Discussion

Dans un objectif de réduction des pertes, cette étude devrait être généralisée à des conditions de pluviométrie diverses et à des irrigations pratiquées après apport. Les résultats confrontés aux résultats de simulations de dilution du lisier avant l'apport, et combinés à des considérations technico-économiques, permettraient de faire un choix entre ces deux techniques de réduction des pertes. Il sera cependant raisonnable de vérifier que cette dilution ou irrigation ne porte pas préjudice, au sol (érosion, battance), et ne conduise pas à des pertes d'azote par d'autres voies (émissions de monoxyde et de protoxyde d'azote lors de la dénitrification).

3. Conclusion

Ce type de simulation peut être multiplié, et il est possible de combiner l'action de plusieurs facteurs, pour en étudier les effets résultants, et mieux les comprendre.

Nous avons montré ici que, grâce à la prédiction de l'influence d'un facteur sur la volatilisation, il est possible d'évaluer l'efficacité, dans les conditions de la pratique agricole et en fonction des conditions environnementales, des techniques proposées pour réduire les pertes d'azote par volatilisation.

Rappelons cependant que les résultats mis en évidence à l'aide de ce modèle en cours de cette étude ne sont pas généralisables. C'est pourquoi il est difficile, actuellement, de classer par ordre d'importance les données d'entrée, les variables d'entrée et les paramètres du modèle qui déterminent ce processus de volatilisation d'ammoniac : les simulations ont porté sur un seul jeu de données. Une généralisation ne pourra être obtenue qu'avec des simulations sur un grand nombre de jeux de données, recouvrant une large gamme de conditions agro-pédo-climatiques. Une telle étude, envisageable dès à présent, répondra donc aux objectifs qui ont justifié l'élaboration de ce modèle.

Cette analyse du modèle confirme que les différences des modalités de mise en place des essais, selon les méthodes de mesure des flux utilisées lors des expérimentations, conduisent à des différences sur les flux mesurés. En conséquence, les pertes d'azote, ainsi que la dynamique de la volatilisation d'ammoniac, dépendent des méthodes utilisées. Nous soulignons donc ici encore une fois l'importance du choix de la méthode de mesure en fonction des objectifs fixés, et des conclusions qu'il est possible de tirer des résultats mis en évidence.

E. Conclusion

1. Intérêt et limite de ce modèle

La construction modulaire de ce modèle donne accès aux sorties intermédiaires du modèle, qui permettent d'expliquer les modalités précises de l'action du facteur étudié sur la volatilisation d'ammoniac. Le pas de temps permet en outre une analyse fine de ces modalités d'action, car la dynamique horaire des flux est très bien reproduite.

Ce modèle simule bien les pertes, bien qu'il ne tienne pas compte des autres puits et sources de l'azote ammoniacal. Dans les conditions de sol et de climat pour lesquelles les données expérimentales ont été acquises, les autres processus de consommation ou de libération d'azote ammoniacal sont restés sans influence sur la volatilisation.

Une limite à son application à d'autres systèmes agro-pédo-climatiques est que la simulation de l'infiltration le jour de l'apport n'est pas très bonne. La prise en compte de l'adsorption et de l'enfouissement ne sont pas entièrement satisfaisants non plus.

La principale limite de ce modèle est qu'il ne permet pas de simuler l'évolution du pH des couches superficielles du sol. Or l'analyse de sensibilité a montré le rôle déterminant de ce facteur sur la volatilisation d'ammoniac. Il joue sur le cumul des pertes : une augmentation du pH conduit à une augmentation des pertes. Il joue aussi sur la dynamique journalière des flux. Les expérimentations ont permis de confirmer le rôle des composantes essentielles du pouvoir tampon du complexe sol-lisier : les composés dissous du dioxyde de carbone déterminent en partie l'évolution de ce pH.

2. Améliorations souhaitables

Une des améliorations possibles passe par la simulation d'une période de flaquage, lors de l'apport du lisier. L'individualisation de la couche de lisier par rapport au sol, comme l'ont fait Sherlock & Goh (1984) sera probablement suffisante : l'infiltration sera ralentie lorsque la quantité apportée instituera un régime plus rapide que la vitesse d'infiltration. Cette configuration permettra en outre de prendre en compte la capacité de cette couche de lisier à retenir l'humidité en surface ou au contraire à former une croûte limitant les échanges avec l'atmosphère. Pour atteindre cet objectif, il sera cependant nécessaire de cerner ce rôle particulier de la matière sèche du lisier, grâce à des expérimentations sur sol non remanié, avec des lisiers de divers taux de matière sèche.

Pour que ce modèle soit plus opérationnel, il faudrait disposer de valeurs tabulées ou des relations permettant de connaître la capacité de rétention de l'azote ammoniacal par le sol d'après son analyse texturale et chimique, et son humidité. Mais l'incertitude reste grande, quant à la mise en évidence de relations simples, en raison des problèmes posés par le passage des mesures effectuées en milieu désagrégé, à l'application aux systèmes agrégés tels qu'on les rencontre.

Pour tenir compte de l'évolution du pH, il sera probablement nécessaire de simuler parallèlement à la volatilisation d'ammoniac, la volatilisation de dioxyde de carbone. L'évolution du pH sera alors calculée au fur et à mesure de la formation d'ammoniac aqueux à partir d'ions ammonium (libération d'un proton), et de la formation de dioxyde de carbone à partir des carbonates (consommation de deux protons) et des bicarbonates (consommation d'un proton). Il est facile de simuler la progression dans les couches de sol des ions ammonium, de l'ammoniac, des bicarbonates, des carbonates, du dioxyde de carbone dissous et des protons, comme pour l'azote ammoniacal. Il sera aussi facile de le faire pour les composés du dioxyde de carbone dissous, et

pour les protons, indépendamment les uns des autres. Pour cela il faudrait tenir compte de la conservation de la neutralité électrique du milieu, et du produit ionique de l'eau (K_E) pour chacune des couches de sol. Il faudrait en toute rigueur faire intervenir les autres ions de la solution. Dans une première approximation, ils seraient tous négligeables, sauf les ions hydroxydes.

La prise en compte du pouvoir tampon global est possible, comme le proposent Avnimelech & Lahrer (1977). De même que précédemment, la simulation du transfert dans le sol des différentes espèces chimiques est facile, la limite d'application est liée à l'écriture de la conservation de la neutralité électrique et de la conservation du produit ionique de l'eau. Dans ce cas comme pour la rétention par le complexe argilo-humique, le modèle ne pourra être considéré opérationnel que si des relations simples entre la composition du sol, la composition du lisier, leur pH et leur pouvoir tampon respectifs sont mises en évidence. Dans le cas du lisier, des études récentes (Moal *et al.*, 1994; Sommer & Husted, 1995 a et b) sont un premier pas vers l'élaboration de ce type de relations. Mais, dans le cas du sol, les mêmes interrogations que pour l'adsorption peuvent être formulées, quant au passage des résultats trouvés pour certaines conditions de mesure aux conditions réelles *in situ* (agrégation).

Il sera en outre nécessaire de prendre en compte l'activité biologique des micro-organismes, sous certaines conditions pédo-climatiques, dans le cas où elle affecterait significativement le pool d'azote ammoniacal des couches superficielles du sol dès les premiers jours après l'apport. Van der Molen *et al.* (1990 b) a modélisé, de manière empirique, ce type d'activité.

Ces diverses améliorations n'ont pas été apportées dans le cadre de cette thèse. Elles représentent chacune un travail suffisamment conséquent pour qu'il fasse l'objet d'une étude à part entière, qui ne pourra être menée que dans le cadre de collaborations avec des équipes d'Agronomie et de Science du Sol.

3. Perspectives d'utilisation

Lorsque ces améliorations auront été faites, la validation en conditions réelles permettra l'utilisation de ce modèle pour la prédiction opérationnelle des émissions et des pertes. Il pourra être combiné à des modèles de minéralisation et organisation de l'azote, tels que Fluaz. Pour cela, il sera nécessaire de vérifier que la prédiction au pas de temps journalier est suffisamment précise pour ce type de modèle. Nous n'avons pas été jusqu'à la dégradation du modèle, pour le faire tourner sur des pas de temps journaliers, mais ce travail est envisagé.

L'intégration des modules de consommation d'ions ammonium par les plantes permettrait son utilisation pour la prédiction de l'efficience des apports pratiqués sur prairies et sur cultures. Les mécanismes mis en jeu sont cependant compliqués, et il serait peut-être nécessaire de tenir compte d'une dimension supplémentaire, en raison des gradients horizontaux de concentration en ions ammonium créés par l'assimilation par les racines.

Si ce modèle de prédiction de la volatilisation après des épandages de lisier est complété par des modules d'émissions dans les bâtiments (Souloumiac, 1995), pendant le stockage et pendant l'épandage, il sera possible de comparer l'effet global des différentes mesures préconisées pour réduire la contribution d'une exploitation ou d'une région aux émissions d'ammoniac. Ceci a été fait par Hutchings *et al.* (1996), mais à partir du modèle empirique de Sommer *et al.* (1991), dont nous avons montré les limites (chapitre II.B). Il sera ainsi possible de connaître le taux effectif de réduction des émissions des nouveaux systèmes de production, des régimes alimentaires des animaux, des types de bâtiments d'élevage, des modes de conduite des troupeaux, des formes de stockage et de transformation des effluents avant leur apport au champ.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons tenté de présenter une analyse complète du processus de volatilisation d'ammoniac après un apport de lisier sur parcelle agricole, afin d'appréhender sa modélisation avec objectivité. L'étude bibliographique nous a permis de faire le point sur ce qui était établi à propos des mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac, et qui nous ont servi pour l'élaboration du modèle. L'analyse de sensibilité, le calage et la validation du modèle ont été faits sur des données très complètes acquises lors d'expérimentations mises en place aux printemps 1993 et 1994.

Nous avons mis au point un **modèle mécaniste de la volatilisation d'ammoniac**, prenant en compte, d'une manière simple mais réaliste, tous les mécanismes conduisant à la volatilisation d'ammoniac, ou l'influençant directement. Nous nous sommes efforcés de décrire chacun de ces mécanismes avec le **même degré de précision**, pour que ce modèle, bien que constitués de **six modules** distincts, conserve une cohérence.

Deux compartiments sont individualisés. Dans le premier, le **compartiment sol**, la description des équilibres entre les différentes formes de l'azote ammoniacal du sol, et des transferts d'eau, de chaleur et d'azote ammoniacal permettent de calculer la concentration en ammoniac gazeux à l'interface entre le sol et l'atmosphère. Dans le second, le **compartiment atmosphérique**, le transfert de l'ammoniac gazeux est calculé à partir de cette concentration, grâce à un modèle d'advection. Un module bilan d'énergie permet de calculer l'évaporation de la surface du sol et la température de surface, données d'entrée des autres modules qui ne sont pas facilement disponibles.

Les **données et variables d'entrée, et les paramètres** de ce modèle sont **simples d'acquisition**. Ce sont les données issues des analyses de sol et des analyses de lisier habituelles. Les propriétés hydrauliques du sol sont obtenues grâce à des fonctions de pédotransfert. Pour les conditions climatiques, les variables sont toutes mesurées sur des stations météorologiques classiques. Certaines informations sont disponibles dans la littérature, comme celles qui sont tabulées en fonction des conditions rencontrées. Seules une donnée (isotherme d'adsorption par le complexe argilo-humique) et une variable (pH du complexe sol-lisier en surface) sont à déterminer spécifiquement.

La conception modulaire de ce modèle facilite son évolution et son amélioration, qui pourront être effectuées ultérieurement module par module, et son adaptation à d'autres domaines d'application. Elle permet aussi de décomposer les actions et les interactions des facteurs influençant la volatilisation d'ammoniac : les caractéristiques physico-chimiques du **lisier** et du **sol**, les **techniques culturales**, et les **conditions climatiques.** La description réaliste de la dynamique **horaire** et la possibilité d'avoir accès aux sorties intermédiaires de chacun des modules sont utiles à une meilleure compréhension des modalités d'action de ces facteurs sur ce processus, pendant l'ensemble de la période de volatilisation.

Ce modèle peut donc être considéré comme **opérationnel** en raison de la facilité d'acquisition de ses données d'entrée, variables d'entrée et paramètres, et dans le sens où il peut être utilisé dans un **objectif d'application** : les simulations obtenues avec ce modèle, pour différentes conditions de sol, de lisier, de techniques culturales, et pour différentes conditions climatiques permettront de prédire les **potentiels de volatilisation**, et de proposer les modalités à suivre pour réduire les émissions d'ammoniac atmosphérique. L'objectif de réduction des pertes d'azote des agrosystèmes par volatilisation d'ammoniac, et de limitation des préjudices écologiques liés aux dépôts d'azote ammoniacal, pourra ainsi être atteints.

Les besoins de données pour cette analyse du modèle ont été l'occasion de mettre en place des **expérimentations** dans les **conditions de la pratique agricole**, c'est-à-dire sur une parcelle de taille réelle (2 ha).

Nous avons ainsi été amenés à adapter à la mesure des flux d'ammoniac une méthode micrométéorologique compatible avec la taille de la parcelle expérimentale, la **méthode aérodynamique**. Nous avons montré que cette méthode était fiable et précise, et permettait un suivi **continu** et à un **pas de temps horaire** des émissions d'ammoniac, **sans perturber les conditions environnementales**.

Dans le cas d'un apport de lisier, qui prend plusieurs heures pour de telles surfaces, cette méthode n'est cependant pas applicable dès le début de l'épandage, lorsque la surface épandue est trop petite. Nous proposons de combiner la méthode aérodynamique avec une autre méthode micrométéorologique, la **méthode du bilan de masse**, adaptée à de plus petites surfaces. Nous avons montré que la simplification de cette dernière, en ramenant le nombre de niveaux de mesure de 5 à 2, comme cela a déjà été fait pour la méthode aérodynamique, allégeait le système de mesure, sans altérer la fiabilité de l'estimation des flux d'ammoniac.

Cette combinaison de méthodes micrométéorologiques permet ainsi de suivre avec précision et à un pas de temps horaire les émissions d'ammoniac sur **toute la période de volatilisation**. Le coût de manutention est raisonnable, par rapport aux objectifs.

Lors de ces expérimentations, nous avons mis en évidence l'intérêt d'un **suivi horaire** des flux d'ammoniac, pour une meilleure appréhension des modalités d'action des facteurs agro-pédo-climatiques sur la volatilisation d'ammoniac.

Lorsque l'on désire caractériser ce processus dans les conditions réelles d'application, il est en outre nécessaire d'utiliser une méthode à la fois :

- **directe**,
- qui **n'altère pas les conditions d'émission**,
- qui s'applique à une **parcelle de plusieurs hectares**,
- pour laquelle les techniques de travail du sol, d'épandage et éventuellement d'enfouissement correspondent à celles utilisées dans la **pratique agricole**.

Les résultats de ces expérimentations ont en effet permis de confirmer, d'affiner ou d'infirmer certains résultats généralement admis dans la littérature.

Ils ont ainsi montré que la dynamique de la volatilisation telle qu'elle avait été décrite jusqu'à présent, lors d'expérimentations en laboratoire, en tunnels de ventilation, ou même avec la méthode du bilan de masse pour de petites parcelles, ne correspondait pas à la dynamique observée sur une parcelle agricole de taille réelle. Sur les placettes et les petites parcelles, les phénomènes d'advection locale conduisent en effet à une surestimation des flux des premières heures après l'épandage, par rapport à une parcelle de plusieurs hectares. En conséquence, la volatilisation est plus forte au début, et s'arrête plus rapidement que sur une parcelle agricole réelle. Ce constat a été confirmé grâce aux résultats obtenus lors des simulations du modèle.

Avant d'utiliser ce modèle dans un objectif de prédiction des émissions d'ammoniac après un apport de lisier, certaines **améliorations** sont envisagées.

La modélisation relativement rustique des caractéristiques hydrauliques du sol pour les transferts d'eau et d'azote est suffisante dans le cas particulier des conditions de sol et de lisier dans lesquelles le modèle a été validé. Pour l'appliquer à d'autres systèmes sol-lisier-technique culturale-climat, il sera probablement nécessaire d'utiliser des fonctions de pédotransfert plus élaborées, voire décrire plus finement les transferts hydriques.

Il faudrait intégrer d'une manière plus systématique les effets de l'apport massif d'eau par le lisier. L'effet de **battance** sera traduit par une diminution de la conductivité hydraulique de la couche de surface du sol. La période de **flaquage** observée après l'apport pourra être simulée si l'on individualise la couche de lisier par rapport au sol.

Il ne sera pas aisé de simuler d'une manière plus satisfaisante la **rétention de l'azote ammoniacal du lisier par le complexe argilo-humique du sol**, en raison de la difficulté de quantifier la capacité d'échange d'ions ammonium par la fraction solide du sol et du lisier, en fonction d'informations facilement disponibles.

Une meilleure prise en compte des propriétés chimiques du sol et du lisier passe aussi par la **simulation de l'évolution du pH du complexe sol-lisier**. La principale limite de ce modèle est en effet qu'il ne permet pas de simuler l'évolution du pH des couches superficielles du sol au cours de la volatilisation d'ammoniac. Comme dans le cas précédent, il n'est pas facile de caractériser le **pouvoir tampon** du complexe sol-lisier. On pourra cependant tenir compte, dans le modèle, du rôle joué sur le pouvoir tampon par les composés dissous du dioxyde de carbone.

Ces deux types de développements ne pourront se faire que dans le cadre de collaborations avec des équipes d'Agronomie et de Science du sol.

Il reste en outre un important travail de **validation** à poursuivre. Cette dernière doit être réalisée de deux manières.

Elle n'a pour l'instant été effectuée que sur un sol particulier, pour un climat donné, et pour un type et une quantité de lisier précis. Il est indispensable de vérifier que le modèle est capable de simuler correctement les flux d'ammoniac pour de **larges gammes de conditions agro-pédo-climatiques**. Pour cela, il faudra mettre en place des expérimentations dans des conditions variées. Il sera aussi possible d'utiliser les résultats d'autres équipes européennes travaillant sur ce sujet, dans le cadre de collaborations.

Un autre type de validation est en cours : nous commençons à mettre en place des expérimentations, où les conditions d'émission sont semi-contrôlées pour vérifier, **facteur par facteur**, ou **module par module**, la concordance des effets simulés par le modèle, avec les effets réellement observés.

Ces deux types de validation étant complémentaires, ils devront être menés en parallèle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADAMSEN, F.J., SABEY, B.R., 1987. Ammonia volatilization from liquid digested sewage sludge as affected by placement in soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 1080-1082.

ADRIANO, D.C., CHANG, A.C., SHARPLESS, R., 1974. Nitrogen loss from manure as influenced by moisture and temperature. J. Environ. Qual., 3 (3), 258-261.

AL-KANANI, T., McKENZIE, A.F., 1992. Effect of tillage practices and hay straw on ammonia volatilization from nitrogen fertilizer solutions. Can. J. Soil Sci., 72, 145-157.

AL-KANANI, T., McKENZIE, A.F., BARTHAKUR, N.N., 1991. Soil water and ammonia volatilization relationships with surface-applied nitrogen fertilizer solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 1761-1766.

ALLEN, A.G., HARRISON, R.M., WAKE, M.T., 1988. A meso-scale study of the behaviour of atmospheric ammonia and ammonium. Atmos. Environ., 22 (7), 1347-1353.

ALTMAN, P.L., DITTMER, D.S., 1968. Metabolism. Fed. Am. Soc. Exp. Biol., Betheseda, Md.

AMBERGER, A., HUBER, J., RANK, M., 1987. Gulleausbringung : Vorsicht, Ammoniakerverluste. DLG-Miteilungen, 20, 1084-1086.

APSIMON, H.M., KRUSE, M., BELL, J.N.B., 1987. Ammonia emissions and their role in acid deposition. Atmos. Environ., 21 (9), 1939-1946.

ARKIVOS, J., PASCHALIDIS, C., CHRISTIDOU, S., 1991. Liquid piggery wastes application on cotton cultivation. Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes, P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, Barking, England, 459-463.

ARRHENIUS, O., 1922. The potential acidity of soils. Soil Sci., 14, 223p.

ASMAN, W.A.H., 1987. Atmospheric behaviour of ammonia and ammonium. Thesis, Landbouw-universiteit, Wageningen.

ASMAN, W.A.H., 1992. Ammonia emission in Europe : Updated emission and emission variations. RIVM, report n0228471008, Roskilde, Danemark, 88 p.

ASMAN, W.A.H., 1995. Parameterization of below-cloud scavenging of highly soluble gases under convective conditions. Atmos. Environ., 29 (12), 1359-1368.

ASMAN, W.A.H., JANSEN, A.J., 1987. A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe. Atmos. Environ., 21 (10), 2099-2119.

AVNIMELECH, Y., LAHER, M., 1977. Ammonia volatilization from soils : equilibrium considerations. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1080-1084.

BALL P.R., KEENEY, D.R., THEOBALD, T.W., NES, P., 1979. Nitrogen balance in urine-affected areas of a New Zealand pasture. Agron. J., 71, 309-314.

BALL, P.R., RYDEN, J.C., 1984. Nitrogen relationships in intensively managed temperate grasslands. Plant Soil, 76, 23-33.

BARSHAD, I., 1954. Cation exchange in micaceous minerals: II. Replaceability of ammonium and potassium from vermiculite, biotite, and montmorillonite. Soil Science, 78, 57-76.

BATES, R.G., PINCHING, G.D., 1950. Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50 from E.M.F. studies of the ammonium salt of a weak acid. Am. Chem. Soc. J., 72, 1393-1396.

BAYENS, J., 1967. Nutrition des plantes de culture : les engrais organiques. E. Nauwelerts, Louvain (B), 335-367.

BEAR, J., 1972. Dynamics of fluids in porous media. Elsevier, New York.

BEAUCHAMP, E.G., 1983. Nitrogen loss from sewage sludges and manures applied to agricultural lands. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems, J.R. Freney and J.R. Simpson (eds.), Martinus Nijhof, The Hague, 181-194.

BEAUCHAMP, E.G., KIDD, G.E., THURTELL, G., 1978. Ammonia volatilization from sewage sludge applied in the field. J. Environ. Qual., 7 (1), 141-146.

BEAUCHAMP, E.G., KIDD, G.E., THURTELL, G., 1982. Ammonia volatilization from liquid dairy cattle manure in the field. Can. J. Soil Sci., 62, 11-19.

BERENDSE, F., LAURIJSEN, C., OKKERMAN, P., 1988. The acidifying effect of ammonia volatilized from farm-manure on forest soils. Ecol. Bull., 39, 136--138.

BERTHELOT, M., 1859. Violet d'aniline. Repert. Chim. Appl., 58, 284.

BESSON, J.-M., LEHMANN, V., ROULET, M., 1986. Nitrogen losses due to the spreading of cattle and pig slurries after storage, aeration or anaerobic digestion. Proceedings of "Efficient land use of sludge and manure", Broerup-Askov, Denmark, 25-27 june 1985, A. Dam Kofoed, J.H. Williams and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, 37-46.

BETHENOD, O., KATERJI, N., CELLIER, P., QUETIN, P., 1991. Determination du bilan de carbone d'une culture de pomme de terre (*Solanum tuberosum* L.) par la methode aerodynamique simplifiee. Photosynthetica, 25 (2), 231-239.

BEUTIER, D., RENON, H., 1978. Representation of NH3-H2S-H2O, NH3-CO2-H2O, and NH3-SO2-H2O vapor-liquid equilibria. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (3), 220-230.

BEYROUTY, C.A., SOMMERS, L.E., NELSON, D.W., 1988. Ammonia volatilization from surface-applied urea as affected by several phosphoroamide compounds. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1173-1178.

BLACK, A.S., SHERLOCK, R.R., SMITH, N.P., 1987. Effect of timing of simulated rainfall on ammonia volatilization from urea, applied to soil of varying moisture content. J. Soil Sci., 38, 679-687.

BLESS, H.G., 1990. Ammoniak-Emissionen nach der Ausbringung von Flüssigmist. Studie im Auftrag des Ministers fur Ernährung, Landwirtschaft, Forsten and Fischerei und der Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein.

BLESS, H.G., BEINHAUER, R., SATTLEMACHER, B., 1991. Ammonia emission from slurry applied to wheat stubble and rape in North Germany. J. Agric. Sci., Cambridge, 117, 225-231.

BLUE, W.G., ENO, C.F., 1954. Distribution and retention of anhydrous ammonia in sandy soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 18, 420-424.

BOLT, G.H., 1976. Transport and accumulation of soluble soil components. Soil chemistry. A. Basic elements, G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert (eds.), Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 126-140.

BOUWMEESTER, R.J.B., VLEK, P.L.G., 1981. Wind-tunnel simulation and assesment of ammonia volatilization from ponded water. Agron. J., 73, 546-552.

BOUWMEESTER, R.J.B., VLEK, P.L.G., STUMPE, J.M., 1985. Effect of environmental factors on ammonia volatilization from urea-fertilized soil. Soil. Sci. Soc. Am. J., 49, 376-381.

BRASSEUR, G.P., CHARTFIELD, R.B., 1991. The fate of biogenic trace gases in the atmosphere. Trace gas emissions by plants, T.D. Sharkey, E.A. Holland and H.A. Mooney (eds.), Academic Press Inc., San Diego, 1-28.

BREMNER, J.M., DOUGLAS, L.A., 1971. Inhibition of urease activity in soils. Soil Biol. Biochem., 3, 297-307.

BREMNER, J.M., MULVANEY, R.L., 1978. Urease activity in soils. Soils Enzymes, R.G. Burns (eds.), Academic Press, London, 149-196.

BRIL, J., SALOMONS, 1990. Chemical composition of animal manure : a modelling approach. Neth. J. Agric. Sci., 38, 333-351.

BRISTOW, A.W., WHITEHEAD, D.C., COCKBURN, J.E., 1992. Nitrogenous constituents in the urine of cattle, sheep and goats. J. Sci. Food Agric., 59, 387-394.

BROADBRIDGE, P., 1990. Infiltration in saturated swelling soils and slurries : exact solutions for constant supply rate. Soil Sci., 149 (1), 13-22.

BROADBRIDGE, P., WHITE, I., 1987. Time to ponding : comparison of analytic, quasi-analytic and approximate predictions. Water Resources Res., 23 (12), 2302-2310.

BROADBRIDGE, P., WHITE, I., 1988. Constant rate rainfall infiltration : a versatile nonlinear model. 1. Analytic solution. Water Resources Res., 24 (1), 145-154.

BRUCKLER, L., BALL, B.C., RENAULT, P., 1989. Laboratory estimaion of gaz diffusion coefficient and effective porosity in soils. Soil Sci., 147 (1), 1-10.

BRUNKE, R.R, ALVO, P., SCHUEPP, P., GORDON, R., 1988. Effect of meteorological parameters on ammonia loss from manure in the field. J. Environ. Qual., 17, 431-436.

BRUTSAERT, W., 1982. Evaporation into the atmosphere. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 299 p.

BUIJSMAN, E., MAAS, H.F.M., ASMAN, W.A.H., 1986. Anthropogenic ammonia emissions in Europe. IMOU (Institute for Meteorology and Oceanography), Report R-86-17, State University, Utrecht.

BUIJSMAN, E., MAAS, F.M., ASMAN, W.A.H., 1987. Antrhopogenic NH_3 emissions in Europe. Atmos. Environ., 21 (5), 1009-1022.

BUSSINK, D.W, HUIJSMANS, J.F.M., KETELAARS, J.J.M.H., 1994. Ammonia volatilization from nitric-acid-treated cattle slurry surface applied to grassland. Neth. J. Agric. Sci., 42 (2), 293-309.

CABRERA, M.L., KELLEY, T.R., PANCORBO, O.C., MERKA, W.C., THOMPSON, S.A., 1994. Ammonia volatilization and carbon dioxide emission from poultry litter: Effect of fractionation and storage time. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 25 (13&14), 2341-2353.

CACHIER, H., DUCRET, J., 1991. Influence of biomass burning on equatorial African rains. Nature, 352, 228-230.

CAMPBELL, G.S., 1974. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. Soil Sci., 117, 311-314.

CARRAN, R.A., BALL, P.R., THEOBALD, P.W., COLLINS, M.E.G., 1982. Soil nitrogen balances in urine-affected areas under two moisture regimes in Southland. NZ J. Exp. Agric., 10, 377-381.

CARTER, J.N., ALLISON, F.E., 1961. The effect of rates of application of ammonium sulfate on gaseous losses of nitrogen from soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc, 25, 484-486.

CATCHPOOLE, V.R., OXENHAM, D.J., HARPER, L.A., 1983. Transformation and recovery of urea applied to a grass pasture in south-eastern Queensland. Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb., 23, 80-86.

CELLIER, P., GENERMONT, S., LAVILLE, P. 1996 a. Concepts de base dans l'étude des émissions de gaz-traces et de pepticides. Actes de l'Ecole Chercheurs INRA en Bioclimatologie, Le Croisic, 3-7 avril 1995, Tome 1 : de la Plante au Couvert Végétal. P. Cruziat et J.-P. Lagouarde (eds.), France, 567-591.

CELLIER, P., RICHARD, G., ROBIN, P., 1996 b. Partition of sensible heat fluxes into bare soil and the atmosphere. Agric. For. Meteorol., in press.

CHAO, T.T., KROONTJE, W., 1964. Relationship between ammonia volatilisation, ammonia concentration and water evaporation. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 393-395.

CHAPMAN, H.D., LIEBIG, G.F., RAYNER, D.S., 1949. A lysimeter investigation of nitrogen gains and losses under various systems of cover-cropping and fertilization, and a discussion of error sources. Hilgardia, 19, 57-128.

CHRISTENSEN, B.T., 1988. Ammonia loss from surface-applied animal slurry under sustained drying conditions in autumn. in Volatile emissions from livestock farming and Sewage operations. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg and P. L'Hermite, Elsevier Applied Science Publishers, London, 92-101.

CHARLTON, J., 1924. The buffer action of some Burma soils. Mem. Dept. Agr. India (Chem. Ser.), 7, 101.

CITEPA, 1994. CORINAIR France 1990. Estimation des émissions de polluants atmosphériques (SO_2 - NO_X - COVNM - CH_4 - CO - CO_2 - N_2O - NH_3). Rapport technique, Ministère de l'Environnement.

CITEPA, 1990. CORINAIR France 1990. Estimation des émissions de polluants atmosphériques (SO_2 - NO_X - COVNM - CH_4 - CO - CO_2 - N_2O - NH_3). Rapport technique, Ministère de l'Environnement, mise à jour 1944.

CLAPP, R.B., HORNBERGER, G.M., 1978. Empirical equations for some soil hydraulic properties. Water Resources Res., 14 (4), 601-604.

CLARKSON, WARNER, 1979. Relationship between root temperature and the transport of ammonium and nitrate ions by Italian and perennial ryegrass. Plant Physiol., 64, 557-561.

CLEVENGER, C.B., WILLIS, L.G., 1935. Immediate effects of fertilization upon soil reaction. J. Am. Soc. Agron., 27, 833-846.

CORNFORTH, I.S., CHESNEY, H.A.D., 1971. Nitrification inhibitors and ammonia volatilization. Plant Soil, 34, 497-501.

COX, R.A., COKER, G.B., 1983. Kinetics of the reaction of nitrogen dioxide with ozone. J. Atmos. Chem., 1, 53-64.

CRUTZEN, P.J., 1983. Atmospheric interaction - homogeneous gas reactions of C, N and S containing compounds. In "SCOPE 21: The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions. B. Bolin and R.B. Cook (eds.), John Wiley and Sons, Chicheter, 67-111.

DA GLORIA, N.A., BARRETTO, M.C.V., MORAES, C.J., MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E., 1991. Avaliagao do gesso e de alguns fosfatos como inibidores da volatilizaþao de amonia de estecos (evaluation of gypsum and some phosphates as inhibitors of ammoniua losses in manures). R. Bras. Q. Solo, Campinas, 15, 297-301.

DARRAH, P.R., NYE, P.H., WHITE, R.E., 1983. Diffusion of NH_4^+ and NO_3^- mineralized from organic N in soil. J. Soil Sci., 34, 693-707.

DAWSON, G.A., 1977. Atmospheric ammonia from undisturbed land. J. Geophys. Res., 82 (21), 3125-3133.

DE DATTA, S.K., BURESH, R.J., 1989. Integrated nitrogen management in irrigated rice. Adv. Soil Sci., 10, 143-169.

DE VRIES, D.A., 1963. Thermal properties of soils. Physics of plant environment, Van Wijk (eds.), 210-235.

DELAUNE, R.D., PATRICK, W.H., 1970. Urea conversion to ammonia in waterlogged soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34, 603-607.

DEMEYER, P., HOFMAN, G., VAN CLEEMPUT, O., 1995. Fitting ammonia dynamics with a logistic equation. Soil Sci. Soc. Am. J., 59, 261-265.

DENMEAD, O.T., 1983. Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems, J.R. Freney and Simpson J.R. (eds.), Martinus Nijhoff, The Hague, 133-157.

DENMEAD, O.T., 1990. An ammonia budget for Australia. Aust. J. Soil Res., 28, 887-900.

DENMEAD, O.T., FRENEY, J.R., SIMPSON, J.R., 1976. A closed ammonia cycle within a plant canopy. Soil Biol. Biochem., 8, 161-164.

DENMEAD, O.T., FRENEY, J.R., SIMPSON, J.R., 1982. Atmospheric dispersion of ammonia during application of anhydrous ammonia fertilizer. J. Environ. Qual., 11 (4), 568-572.

DENMEAD, O.T., SIMPSON, J.R., FRENEY, J.R., 1974. Ammonia flux into the atmosphere from a grazed pasture. Science, 185, 609-610.

DENMEAD, O.T., SIMPSON, J.R., FRENEY, J.R., 1977. A direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1001-1004.

DOAK, B.M., 1952. Some chemical changes in the nitrogenous constituents of urine when voided on pasture. J. Agric. Sci., 42, 162-171.

DÖHLER, H., 1989. Ammoniakverluste bei der Gülledüngung. Poster Jahrestagung der Dtsch. Bodenkdl. Ges. Munster, 2-10 September 1989.

DÖHLER, H., 1991. Laboratory and field experiments for estimating ammonia losses from pig and cattle slurry following application. Proceedings of "Odour and ammonia emissions from livestock farming", Silsoe,

UK, 26-28 march 1990, V.C. Nielsen, J.H. Voorburg and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, London, 132-14.

DÖHLER, H., WEICHMANN, M., 1988. Ammonia volatilization from liquid manure after application in the field. Agricultural waste management and environmental protection, Vol. 2, E. Welte and I. Szabolcs (eds.), 305-313, Proceedings of the 4th International Symposium of Scientific Centre of Fertilizers (CIEC), 11-14 May 1987, Braunschweig, FRG.

DONOVAN, W.C., LOGAN, T.J., 1983. Factors affecting ammonia volatilization from sewage sludge applied to soil in a laboratory study. J. Environ. Qual., 12, 584-590.

DOWDELL, R.J., 1981.Denitrification in soils treated with animal slurry. In "Nitrogen losses and surface run-of from land spreading of manures", J.V. Brogan (ed.). Martinus Nijhoff, The Hague.

DRAAIJERS, G.P.J., VAN EK, R., BLEUTEN, W., 1994. Atmospheric deposition in complex forest landscapes. Boundary Layer Meteorol., , 69, 343--366.

DU PREEZ, C.C., BURGER, R.T., 1986. A proposed mechanism for the volatilization of ammonia from fertilized neutral to alcaline soils. S. Afr. Tydskr. Plant Grond, 3 (1), 31-34.

DU PREEZ, C.C., BURGER, R.T., 1987. Effect of application methods on ammonia volatization from soil in a controlled environment. S. Afr. Plant Soil, 4 (2), 57-60.

DUECK, D.A., ZUIN, A., ELDERSON, J., 1996. The influence of NH_3 and O_3 on the growth and drought sensitivity of *Pinus sylvestris*. Poster, Conference on "Atmospheric ammonia : emission, deposition and environmental impact", Culham, 1-4 Oct. 1995.

DU PLESSIS, M.C.F., KROONTJE, W., 1964. The realtionship between pH and ammonia equilibria in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 23, 751-754.

DUPLESSIS, M.C.F., KROONTJE, W., 1966. The effect of carbon dioxide on the chemisorption of ammonia by base-saturated clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30, 693-696.

DUYZER, J.H., VERHAGEN, H.L.M., WESTSTRATE, J.H., BOSVELD, F.C., VERMETTEN, A.W.M., 1992 a. The dry deposition of ammonia onto a Douglas fir forest in the Netherlands. TNO-report IMW-R 92/237, Delft, The Netherlands, 71p

DUYZER, J.H., VERHAGEN, H.L.M., WESTSTRATE, J.H., BOSVELD, F.C., 1992 b. Measurement of the dry deposition flux of NH_3 on to coniferous forest. Environ. Poll., 75, 3-13.

DYER, A.J., HICKS, B.B., 1970. Flux-gradient relationships in the constant flux layer. Quart. J. R. Meteorol. Soc., 96, 715-721.

ECETOC, 1994. Ammonia emissions to air in Western Europe. Technical Report No. 62, 1-196, ECETOC, Brussels.

EL-ZAHABY, E.M., CHIEN, S.H., SAVANT, N.K., VLEK, P.L.G., MOKWUNYE, A.U., 1982. Effect of pyrophosphate on phosphate sorption and ammonia volatilization from calcareous soils treated with ammonium phosphates. Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 733-742.

ELLIOT, L.F., SCHUMAN, G.E., VIETS, F.G., 1971. Volatilization of nitrogen-containing compounds from beef cattle areas. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 752-755.

EMERSON, K., RUSSO, R.C., LUND, R.E., THURSTON, R.V., 1975. Aqueous ammoina equilibrium calculations : effects of pH and temperature. J. Fish Res. Bd Can., 32, 2379-2383.

ENGLISH, C.J., 1979. Determination of equilibrium partial pressure of ammonia gas above anaerobically digested sewage sludge. M.S. Thesis, Oregon State Univ., Corvallis.

ENGLISH, C.J., MINER, J.R., KOELLIKER, J.K., 1980. Volatile ammonia losses from surface-applied sludge. Journal WPCF, 52 (9), 2340-2350.

ERISMAN, J.W., VERMETTEN, A.W.M., ASMAN, W.A.H., WAIJERS-IJPELAAN, A., SLANINA, J., 1988. Vertical distribution of gases and aerosols : the behaviour of ammonia and related components in the lower atmosphere. Atmos. Environ., 22 (6), 1153-1160.

ERNST, J.W., MASSEY, H.F., 1960. The effects of several factors on volatilization of ammonia formed from urea in the soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24, 87-90.

FAURIE, G., BARDIN, R., 1979. La volatilisation de l'ammoniac. I. Influence de la nature du sol et des composés azotés. Ann. Agron., 30 (4), 363-385.

FEAGLEY, S.E., HOSSNER, L.R., 1978. Ammonia volatilization reaction mechanism between ammonium sulfate and carbonate systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 364-367.

FENN, L.B., 1975. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : III. Effects of mixing low and high loss ammonium compounds. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, 366-368.

FENN, L.B., ESCARZAGA, R., 1976. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : V. Soil water content and method of nitrogen application. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 537-541.

FENN, L.B., HOSSNER, L.R., 1985. Ammonia volatilization from ammonium or ammonium-forming nitrogen fertilizers. Adv. Soil Sci., 1, 123-169.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1973. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : I. General theory. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 855-859.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1974. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : II. Effects of temperature and rate of ammonium nitrogen application. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 606-610.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1975. Ammonia volatilization from surface application of ammonium compounds on calcareous soils : IV. Effect of calcium carbonate content. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, 631-633.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1976. The influence of cation exchange capacity and depth of incorporation on ammonia volatilization from ammonium compounds applied to calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 394-398.

FENN, L.B., MATOCHA, J.E., WU, E., 1982. Substitution of ammonium and potassium for added calcium in reduction of ammonia loss from surface-applied urea. Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 771-776.

FENN, L.B., MATOCHA, J.E., WU, E., 1982. Soil cation exchange capacity effects on ammonia loss from surface-applied urea in the presence of soluble calcium. Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 78-81.

FENN, L.B., MIYAMOTO, S., 1981. Ammonia loss and associated reactions of urea in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 537-540.

FENN, L.B., RICHARDS, J., 1984. Ammonia loss from urea-acid adducts surface-applied to soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 48.

FENN, L.B., TAYLOR, R.M., MATOCHA, J.E., 1981. Influence of soluble calcium and magnesium on ammonia losses from surface applied nitrogen fertilizers : general theory. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 777-781.

FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., KOELLIKER, J.K., BASEL, W., 1984. Ammonia volatilization from surface-applied urea : effect of hydrogen ion buffering capacity. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 578-582.

FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., 1986. Effects of soil drying on ammonia volatilization from surface-applied urea. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 485-490.

FERNANDES, E., CAMPOS, L., SANTOS, J.Q., 1991. Environmental impacts of pig units in Portugal. Treatment and use of sewage sludge and agricultural wastes. P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, Barking, England, 423-424.

FIES, J.C., PANINI, T., 1995. Infiltrability and measurement of physical characteristics of crusts developed on wet or dry soil aggregates under simulated rains. Agronomie, 15, 205-220.

FORDHAN, A.W., SCHWERTMANN, U., 1977. Composition and reactions of liquid manure (Gülle), with particular reference to phosphate: III. pH-buffering capacity and organic components, 6 (2), 140-144.

FRENEY, J.R., DENMEAD, O.T., 1992. Factors controlling ammonia and nitrous oxide emissions from flooded rice fields. Ecol. Bull., 42, 188-194.

FRENEY, J.R., DENMEAD, O.T., WATANABE, I., CRASWELL, E.T., 1981. Ammonia and nitrous oxide losses following applications of ammonium sulfate to flooded rice. Aust. J. Agric. Res., 32, 37-45.

FRENEY, J.R., SIMPSON, J.R., DENMEAD, O.T., 1983. Volatilisation of ammonia. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems, J.R. Freney and J.R. Simpson (eds.), Martinus Nijhof, The Hague, 1-32.

FREYNEY, J.R., SIMPSON, J.R., DENMEAD, O.T., 1981. Ammonia volatilization. Terrestrial nitrogen cycles, F.E. Clark and T. Rosswall (eds.), Ecol. Bull., Stockholm, 33, 291-302.

FRICK, R., KATZ, P., 1994. NH_3-Verluste : nach Hofdunger-anwendung vermeidbar?. Agrarforschung, 1 (6), 267-269.

FROST, J.P., 1994. Effect of spreading method, application rate and dilution on ammonia volatilization from cattle slurry. Grass and Forage Science, 49, 391-400.

FROST, J.P., STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., 1990. Effect of separation and acidification of cattle slurry on ammonia volatilization and on the efficiency of slurry nitrogen for herbage production. J. Agric. Sci., Cambridge, 115, 49-56.

GANMORE-NEUMANN, KAFKAFI, 1983. The effect of root temperature and NO_3^-/NH_4^+ ratio on strawberry plants. I. Growth, flowrering and root development. Agron. J., 75, 941-947.

GARDNER, W.R., 1965. Movement of nitrogen in soil. Soil Nitrogen, W.V. Bartholomew & F.E. Clmark (eds.), Agronomy 10, ASA, Madison, USA, 550-572.

GASSER, J.K.R., 1964. Some factors affecting losses of ammonia from urea and ammonium sulphate applied to soils. J. Soil Sci., 15 (2), 258-272.

GIRALDEZ, J.V., SPOSITO, G., 1978. Moisture profiles during steady vertical flows in swelling soils. Water Resources Res., 14 (2), 314-318.

GIRALDEZ, J.V., SPOSITO, G., 1985. Infiltration in swelling soils. Water Resources Res., 21 (1), 33-44.

GORDON, R., LECLERC, M., SCHUEPP, P., BRUNKE, R., 1988. Field estimates of ammonia volatilization from swine manure by a simple micrometeorological technique. Can. J. Soil Sci., 68, 369-380.

GRAEDEL, T.E., 1977. The oxidation of ammonia, hydrogen sulfide, and methane in non urban tropospheres. J. Geophys. Res., 82 (37), 5917-5922.

GUYOT, G., 1996. Bioclimatologie. Abrégés, Masson, Paris (sous presse).

HALES , J.M., DREWES, D.R., 1979. Solubility of ammonia in water at low concentrations. Atmos. Environ., 13, 1133-1147.

HALL, J.E., RYDEN, J.C., 1986. Current research into ammonia losses from sludges and slurries. Efficient land use of sludges and manures, A. Dam Kofoed, J.H. Williams and P. L'Hermite (eds.), 180-192, Elsevier Applied Science.

HANAWALT, R.B., 1969. Soil properties affecting the sorption of atmospheric ammonia. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33, 725-729.

HANSEN, F., 1941. Investigation on the mineralization of nitrogen in urine and excrements. Tidsskr. Planteavl., 45, 401-419.

HARGROVE, W.L., 1988. Evaluation of ammonia volatilization in the field. J. Proc. Agric., 1 (2), 104-111.

HARGROVE, W.L., BOCK, B.R., RAUNIKAR, R.A., URBAN, W.J., 1987. Comparison of a forced-draft technique to nitrogen-15 recovery for measuring ammmonia volatilization under field conditions. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 124-128.

HARGROVE, W.L., KISSEL, D.E., 1979. Ammonia volatilization from surface applications of urea in the field and laboratory. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 359-363.

HARGROVE, W.L., KISSEL, D.E., FENN, L.B., 1977. Field measurements of ammonia volatilization from surface applications of ammonium salts to a calcareous soil. Agron. J., 69, 473-476.

HARPER, L.A., CATCHPOOLE, V.R., DAVIS, R., WEIR, K.L., 1983 a. Ammonia volatilization : soil, plant, and microclimate effects on diurnal and seasonal fluctuations. Agron. J., 75, 212-218.

HARPER, L.A., CATCHPOOLE, V.R., VALLIS, I., 1983 b. Ammonia loss from fertilizer applied to tropical pastures. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems, J.R. Freney and J.R. Simpson (eds.), 1983, The Hague, Martinus Nijhoff.

HARRISON, R.M., KITTO, A.M.N., 1992. Estimation of the rate constant for the reaction of acid sulfate aerosol with NH3 gaz from atmospheric measurements. J. Atmos. Chemis., 15, 133-143.

HAUCK, R.D., 1983. Agronomic and technological approaches to minimizing gaseous nitrogen losses from croplands. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems, J.R. Freney and J.R. Simpson (eds.), 1983, Martinus Nijhoff, The Hague, 285-312.

HAUCK, R.D., TANJI, K.K., 1982. Nitrogen transfer and mass balances. In Nitrogen in Agricultural Soils. F.J. Stvenson, J.M. Bremner, R.D. Hauck and D.R. Keeney (eds.), Agronomy 22, ASA, Madison, 891-926.

HECK, A.F., 1931. Conservation and avaibility of the nitrogen in farm manure. Soil Sci., 31, 335-359.

HEIL, G.W., BRUGGINK, M., 1987. Competition for nutrients between *Calluna vulgaris* (L.) Hull and *Molinia caerulea* (L.) Moench. Oecologia, 73, 105--107.

HEUMEZ, E., 1993. Influence de la nature du sol et du lisier sur les flux d'azote après épandage. Rapport de stage de DAA, INRA-ENSA Rennes, 30p.

HOFF, J.D., NELSON, D.W., SUTTON, A.L., 1981. Ammonia volatilization from liquid swine manure applied to cropland. J. Environ. Qual., 10 (1), 90-95.

HOFFMAN, F., 1988. Ergebnisse von Simulationrechnungen mit einem Bodenstickstoffmodell zur Düngung und zum Zwichenfruchtbau in Trinkwasserschutzgebieten. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 151, 281-287.

HOFFMANN, F., RITCHIE, J.T., 1993. Model for slurry and manure in CERES and simulation models. J. Agron. Crop Sci., 170, 330-340.

HOLTAN, H.N., ENGLAND, C.B., LAWLESS, G.P., SCHUMAKER, G.A., 1968. Moisture-tension data for selected soils on experimental watersheds, ARS 41-144, Agr. Res. Serv., Beltsville, Md., 609 p.

HORLACHER, D., MARSCHNER, H., 1990. Schatzrahmen zur Beurteilung von Ammoniakverlusten nach Ausbringung von Rinder flussigmist (Assessment of NH3 emissions after application of cattle slurry). Z. Pflanzenernahr. Bodenk., 153, 107-115.

HOULT, E.H., McGARITY, J.W., 1987. The influence of sward mass, defoliation and watering on ammonia volatilization losses from an Italian ryegrass sward topdressed with urea. Fert. Res., 13, 199-207.

HUSTED, S., JENSEN, L.S., JORGENSEN, S.S., 1991. Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives : the role of the buffer system. J. Sci. Food Agric., 57, 335-349.

HUTCHINGS, N.J., SOMMER, S.G., JARVIS, S.C., 1996. A model of ammonia volatilization from a grazing livestock farm. Atmos. Environ., 30 (4), 589-599.

HUTCHINSON, G.L., MILLINGTON, R.J., PETERS, D.B., 1972. Atmospheric ammonia : absorption by plant leaves. Science, 175, 771-772.

HUTCHINSON, G.L., VIETS, F.G., 1969. Nitrogen enrichment of surface water by absorption of ammonia volatilized from cattle feedlots. Science, 166, 514-515.

IPCS (International Programme on Chemical Safety), 1986. Ammonia. Environment Health Criteria 54. WHO, Geneva.

ISERMANN, K., 1990. Ammoniakemissionen der Landwirtschaft als Bestandteil ihrer Stofbilanz und Losungsansatze zur Hinreichenden Minderung (Ammonia emissions from agriculture as a component of its nitrogen balance and some proposals for their adequate reduction). Ammoniak in der Umwelt, KTBL and VDI (eds.), Kreislaufe, Wirkungen, Minderung, KTBL, Darmstadt, 1, 1-76.

ISERMANN, K., 1994. Agriculture's share in the emission of trace gases affecting the climate and some cause-oriented proposals for sufficiently reducing this share. Environ. Poll., 83, 95-111.

ITIER, B., 1980. Une méthode simplifiée pour la mesure du flux de chaleur sensible. J. Rech. Atmos., 14 (1), 17-34.

ITIER, B., 1981. Une méthode simplifiée pour la mesure de l'évapotranspiration réelle à l'échelle de la parcelle. Agronomie, 1 (10), 869-876.

ITIER, B., PERRIER, A., 1976. Présentation d'une étude analytique de l'advection : I. Advection liée aux variations horizontales de concentration et de température. Ann. Agron., 27 (2), 111-140.

IZAURRALDE, R.C., KISSEL, D.E., CABRERA, M.L., 1987. Titrable acidity to estimate ammonia retention. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 1050-1054.

JACKSON, M.L., CHANG, S.C., 1947. Anhydrous ammonia retention by soils as influenced by depth of application, soil texture, moisture content, pH value, and tilth. J. Am. Soc. Agron., 39, 623-633.

JAMBERT, C., 1995. Emissions de composés azotés dans l'atmosphère par les agrosystèmes fertilisés : maïsiculture dans les Landes de Gascogne. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 166 p.

JAMBERT, C., DELMAS, R., LABROUE, L., CHASSIN, P., PLENET, D., 1993. Effet de la fertilisation sur l'émission des composés azotés gazeux dans le système maïsiculture - pinède des Landes de Cascogne. C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la vie/Life Sciences, 316, 623-627.

JANVIER, J., 1990. Etude de la tolérance du saumon atlantique (Samo Sala) à l'ammoniaque en eau de mer. Mémoire de DEA, Biologie aquacole, Faculté des Sciences de Rennes (Rennes 1), France.

JARVIS, S.C., HATCH, D.J., LOCKYER, D.R., 1989. Ammonia fluxes from grazed grassland : annual losses from cattle production systems and their relation to nitrogen inputs. J. Agric. Sci., 113, 90-108.

JARVIS, S.C., HATCH, D.J., ROBERTS, D.H., 1989. The effect of grassland management on nitrogen losses from grazed swards through ammonia volatilization; the relationships to excetal N return from cattle. J. Agric. Sci., Cambridge, 112, 205-216.

JARVIS, S.C., PAIN, B.F., 1990. Ammonia volatilization from agricultural land. The Fertlizer Society, Proceedings no. 298, 25p.

JARVIS, S.C., PAIN, B.F., HATCH, D.J., THOMPSON, R.B., 1989. Ammonia volatilisation and loss from grassland systems. XVI International Grassland Congress, Nice, France, 157-158.

JENNY, H., AYERS, A.D., HOSKING, J.S., 1945. Comparative behavior of ammonia and ammonium salts in soils. Hilgardia, 16, 429-457.

JEWITT, T.N., 1942. Loss of ammonia from ammonium sulfate applied to alkaline soils. Soil Sci., 34, 281-299.

JONES, C.A., KINIRY, J.R., 1986. CERES-Maize. A simulation model of maize growth and development. Texas A&M Univ. Press, College station.

JURY, W.A., SPENCER, W.F., FARMER, W.J., 1983. Behavior assessment model for trace organic in soil : I. Model description. J. Environ. Qual., 12 (4), 558-564.

KATZ, P.E., 1996. Ammoniakemissionen nach der Gülleanwendung auf Grünland. Thèse ETH Zürich, 71p.

KÄMPFE, K, ANSORGE, H., 1973. Einfluss varrierter Injektion und Injectionuszinkenabstände auf Ertragt und Nährstoffentzung ausgewählter Pflanzen bei Anwendung wasserfreiem Ammoniak. Arch. Acker. u. Planzenbau. u. Bodenkd., 17, 217-222.

KEARNEY, P.C., 1970. Agricultural wastes. Environ. Sci. Technol., 4, 1098.

KEHR, R., 1990. Protokoll der 2. Beratung der unabhangigen Gutachtergruppe zur N-Bilanz der Schweinemastanlage Neustadt/Orla (DDR) vom 19.02.90. Internal report, BASF, Ludwigshafen.

KEMPPAINEN, E., 1986. Effect of cattle slurry injection on the quantity and quality of barley and grass yield. Proceedings of "Efficient land use of sludge and manure", Boerup-Askov, Denmark, 25-27 June 1985, A. Dam Kofoed, J.H. Williams and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, 64-72.

KIELY, P.V., 1981. Gaseous nitrogen losses from slurry. Nitrogen losses and surface run-off, J.C. Brogan (eds.), EEC, EAEC, Brussels, Luxembourg, 412-415.

KIELY, P.V., 1987. Slurry spreading, trying alternative methods. Farm Food Res., August 1987, 7-9.

KING, L.D., 1973. Mineralization and gaseous loss of nitrogen in soil-applied liquid sewage sludge. J. Environ. Qual., 2, 356-358.

KIRK, G.J.D., NYE, P.H., 1991 a. A model of ammonia volatilization from applied urea. V. The effect of steady-state drainage and evaporation. J. Soil Sci., 42, 103-113.

KIRK, G.J.D., NYE, P.H., 1991 b. A model of ammonia volatilization from applied urea. VI. The effects of transient-state water evaporation. J. Soil Sci., 42, 115-125.

KISSEL, D.E., BREWER, H.L., ARKIN, G.F., 1977. Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1133-1138.

KISSEL, D.E., SMITH, S.J., 1978. Fate of fertilizer nitrate applied to Coastal bermudagrass on a swelling clay soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 77-80.

KLAASSEN, G., 1992. Ammonia emissions in Europe: emission coefficients and abatement coists. Proc. workshop 4-6 feb 1991, IIASA, Laxenburg.

KLAPHEK, K., WINKLER, P., 1985. Sensitivity loss of NOx-chemiluminescence analyzer due to deposit formation. Atmos. Environ., 19 (9), 1545-1548.

KLARENBEEK, J.V., BRUINS, M.A., 1991. Ammonia emission after land spreading of animal slurries. Ammonia and odour from livestock production, V.C. Nielsen, J.H. Voorburg and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, London, 107-115.

KOLENBRANDER, G.J., 1981. Effect of injection of animal waste on ammonia losses by volatilization on arable land and grassland. Nitrogen losses and surface run-off, J.C. Brogan (eds.), ECSC, EEC, EAEC, Brussels-Luxembourg, 425-430.

KOU, Y.Z., CHEN, J.C., 1991. Acute toxicity of ammonia to Penaeus japonicus Bate juveniles. Aquacult. Fish. Manage., 22 (2), 259-263.

KOWALEWSKY, H.H., SCHEU, R., VETTER, H., 1980. Measurement of odour emissions and im-missions. Effluents from livestock, J.K.R. Gasser (eds.), Apple. Sc. Publ.

KRESGE, C.B., SATCHELL, D.P., 1960. Gaseous loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to soils. Agron. J., 52, 104-107.

LACAUX, J.P., DELMAS, R., CROS, B., LEFEIVRE, B., ANDREAE, M.O., 1991. Influence of biomass burning emissions on precipitation chemistry in the equatorial forests of Africa. "Global Biomass Burning" J. Levine (ed.), MIT Press, Cambridge, 167-173.

LADD, J.N., JACKSON, R.B., 1982. Biochemistry of ammonification. in Nitrogen in Agricultural Soils. Agronomy n.22, F.J. Stevenson (ed.), ASA, CSSA, SSSA pub., 173-228.

LAMM, C.G., NAFADY, M.H., 1973. Plant nutrient availability in soils. III. Studies on potassium in Danish soils. 6. The rate of release and availability of fixed potassium. Agrochimica, 17, 435-444.

LANTINGA, E.A., KEUNING, J.A., GROENWOLD, J., DEENEN, P.J.A.G., 1987. Distribution of excreted nitrogen by grazing cattle and its effects on sward quality, herbage production and utilization. Animal Manure on Grassland and Fodder Crops : Fertilizer or Waste ?, H.G. van der Meer, R.J. Unwin, T.A. van Dijk and G.C. Ennik (eds.), Martinus Nijhoff, Dordrecht, 103-117.

LARSEN, K.E., 1986. Injection of cattle slurry to barley, beet, grass and maize. Proceedings of "Efficient land use of sludge and manure", Broerup-Askov, Denmark, 25-27 June 1985, A. Dam Kofoed, J.H. Williams and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 73-77.

LAUDELOUT, H., LAMBERT, R., FRIPIAT, J.L., PHAM, M.L., 1974. Effet de la température sur la vitesse d'oxydation de l'ammonium en nitrate par des cultures mixtes de nitrifiants. Ann. Microbiol., 125 (B), 75-84.

LAUER, D.A., BOULDIN, D.R., KLAUSNER, S.D., 1976. Ammonia volatilization from dairy manure spread on the soil surface. J. Environ. Qual., 5(2), 134-141.

LE PHAM, M., LAMBERT, R., LAUDELOUP, H., 1984. Estimation de la valeur fertilisante azotée du lisier par simulation numérique. Agronomie, 4 (1), 63-74.

LEUNING, R., FRENEY, J.R., DEMEAD, O.T., SIMPSON, J.R., 1985. A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. Atmos. Environ., 19, 1117-1124.

LI, E.A., SHANHOLTZ, V.O., CARSON, E.W., 1976. Estimating saturated hydraulic conductivity and capillary potential at the wetting point. Dep. of Agr. Eng. Voc., Polytech. Inst. and State Univ., Blacksburg.

LINDEMANN, YL., 1986. Contribution à l'étude statistique des répartitions et de la modélisation de la dynamique de l'azote nitrique dans le sol. Thèse Université Paris Sud Orsay, déc 1986, 266p.

LIPPOLD, H., HEBER, R., FORSTER, I., 1975. Ammoniakverluste bei Harnstoffdungung. I. Mitteilung : Modellversuche zur Ammoniakverfluchtigung in Abhangigkeit von pH-Wert; Austauschkapazitat, Temperatur und Wassergehalt der Boden. Arch. Acker. u. Pflanzenbau. u. Bodenkd., 19, 619-630.

LISS, P.S., SLATER, P.G., 1974. Flux of gases across the air-sea interface. Nature, London, 247, 181-184.

LOCKYER, D.R., PAIN, B.F., KLARENBEEK, J.V., 1989. Ammonia emissions from cattle, pig and poultry wastes applied to pasture. Environ. Poll., 56, 19-30.

LOCKYER, D.R., WHITEHEAD, D.C., 1990. Volatilization of ammonia from cattle urine applied to grassland. Soil Biol. Biochem., 22 (8), 1137-1142.

LOFTIS, J.R., SCARSBROOKS, C.E., 1969. Ammonia volatilization from ratios of formamide and urea solutions in soils. Agron. J., 61, 725-727.

LUEBS, R.E., DAVIS, K.R., LAAG, A.E., 1973. Enrichment of the atmosphere with nitrogen compounds volatilized from a large dairy area. J. Environ. Qual., 2 (1), 137-141.

LUEBS, R.E., DAVIS, K.R., LAAG, A.E., 1974. Diurnal fluctuation and movement of atmospheric ammonia and related gases from dairies. J. Environ. Qual., 3 (3), 265-269.

LYSTER, S., MORGAN, M.A., O'TOOLE, P., 1980. Ammonia volatilization from soils fertilized with urea and ammonium nitrate. J. Life Sci. R. Dubl. Soc., 1, 167-175.

MABIRE, A., 1995. Les enseignements du lisier sur blé. La France Agricole, juillet 1995, p19.

MALHI, S.S., McGILL, W.B., 1982. Nitrification in three Alberta soils : effect of temperature, moisture and substrate concentration. Soil Biol. Biochem., 14, 393-399.

MANNETJE, L.'t, JARVIS, S.C., 1990. Nitrogen flows and losses in grasslands. Soil-plant-animal relationships. Porc. 13th Gen. Meeting European Grassland Federation, Banska Bystrica, 1990, 114-131.

MARION, G.M., DUTT, G.R., 1974. Ion association in the ammonia-carbon-dioxide-water system. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 889-981.

MARTIN, J.P., CHAPMAN, H.D., 1951. Volatilization of ammonia from surface-fertilized soils. Soil Sci., 71, 25-34.

MARY, B., RECOUS, S., 1995. Calcul des flux d'azote dans les sols par traçage isotopique ^{15}N. "Utilisation des isotopes stables pour l'étude du fonctionnement des plantes", Colloque Paris 16-17 déc. 1993. Ed INRA (Les Colloques, n°70), 277-297.

MATOCHA, J.E., 1976. Ammonia volatilization and nitrogen utilization from sulfur-coated urea and conventional nitrogen fertilizers. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 597-601.

MATTHEWS, E., 1994. Nitrogen fertilizers : global distribution of consomption and associated emissions of nitrous oxide and ammonia. Global Biogeochemical Cycles, 8 (4), 411-439.

MAYNARD, D.N., BARKER, A.V., 1969. Studies on the tolerance of plants to ammonium nutrition. J. Am. Soc. Hort. Sci., 94, 235-239.

MENGEL, K., HORN, D., TRIBUTH, H., 1990. Avaibility of interlayer ammonium as related to root vicinity and mineral type. Soil Sci., 149 (3), 131-137.

MENGEL, K., KIRKBY, E.A., 1987. Principles of plant nutrition, 4th ed., International Potash Institute, Worblaufen-Bern.

MENGEL, K., SCHERER, H.W., 1981. Release of nonexchangeable (fixed) soil ammonium under field conditions during the growing season. Soil Science, 131 (4), 226-232.

MENNEN, M.G., VAN PUTTEN, E.M., VAN ELZAKKER, B.G., 1996. Effects of sampling tube on measurements of ammonia concentrations in ambient air.

MENZI, H., KATZ, P., FAHRNI, M., NEFTEL, A., FRICK, R., 1996. Possible applications of a simple empirical model based on regression analysis to estimate ammonia emissions after manure application. Atmospheric Environment, Special Issue, Atmospheric Ammonia : Emission, Deposition and Environmental Impacts, in press.

MEYER, R.D., OLSON, R.A., RHOADES, H.F., 1961. Ammonia losses from fertilized Nebraska soils. Agron. J., 53, 241-244.

MIDGLEY, A.R., WEISER, V.L., 1937. Effect of superphosphate in conserving nitrogen in cow manure. Vermont Agric. Exp. Sta. Bull., 419, 23 p.

MILLS, H.A., BARKER, A.V., MAYNARD, D.N., 1974. Ammonia volatilization from soils. Agron. J., 66, 355-358.

MOAL, J-.F., 1994. Mise en évidence des émissions ammoniacales issues des épandages de lisiers en Bretagne. Journées Rech. Porcine en France, 26, 117-122.

MOAL, J-.F., 1995. Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage : quantification et étude des facteurs d'influence, Thèse, Université de Perpignan. Etudes équipements pour l'eau et l'environnement, n°20, CEMAGREF, Rennes, 230p.

MOAL, J-.F., MARTINEZ, J., MAROL, C., GUIRAUD, G., 1994. A direct incorporation of N-15 labelled ammonium sulphate into a pig-slurry: a laboratory experiment on NH_3 volatilization. Bioresour. Technol., 48, 87-89.

MOLLOY, S.P., TUNNEY, H., 1983. A laboratory study of ammonia volatilization from cattle and pig slurry. Ir. J. agric. Res., 22, 37-45.

MOORE, J.A., BEEHLER, G.R., 1980. Nitrogen transformation and losses from animal manures during strorage. in Livestock Waste : A Renewable Resource. Proc. 4th Internat. Symp. Livestock Waste, Amarillo, Texas, 15-17.4.1980. Publ. Am. Soc. Agric. Engineers, St Joseph, Michigan, 163-69.

MORVAN, T., 1993. Etude cinétique du devenir de l'azote du lisier de porc par traçage isotopique : suivi d'un apport d'automne sur triticale. Rapport de fin de contrat (3631B), 34 p.

MORVAN, T., LETERME, P., MARY, B., 1996. Quantification par marquage isotopique ^{15}N des flux d'azote consécutifs à un épandage d'automne de lisier de porc sur triticale. Agronomie, in press.

MUALEM, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Res., 12 (3), 513-522.

McDOWEL, L.L., SMITH, G.E., 1958. The retention and reactions of anhydrous ammonia on different soil types. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 22, 38-42.

McGARITY, J.W., HOULT, E.H., 1971. The plant component as a factor in ammonia volatilization from pasture swards. J. Br. Grassld Soc., 26, 31-34.

McGARITY, J.W., RAJARATNAM, J.A., 1973. Apparatus for the measurement of losses of nitrogen as gas from the field and simulated field environments. Soil Biol. Biochem., 5, 121-131.

McINNES, K.J., FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., KANEMASU, E.T., 1986 a. Ammonia loss from applications of urea-ammonium nitrate solution to straw residue. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 969-974.

McINNES, K.J., FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., KANEMASU, E.T., 1986 b. Field measurements of ammonia loss from surface applications of urea solution to bare soil. Agron. J., 78, 192-196.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1979. Subcommittee on ammonia. Ammonia, Washington, D.C.

NELSON, K.E., TURGEON, A.J., STREET, J.R., 1980. Thatch influence on mobility and transformation of nitrogen carriers applied to turf. Agron. J., 72 (3), 487-492.

NIGRINI, A., 1970. Diffusion in rock alteration systems. I. Prediction of limiting equivalent ionic conductances at elevate temperature. Am. J. Sci., 269, 60-69.

NIHLGARD, B., 1985. The ammonium hypothesis - An additional explanation to the forest dieback in Europe. Ambio, 14, 2-8.

NOMMIK, H., 1973. Assessment of volatilization loss of ammonia from surface-applied urea on forest by N15 recovery. Plant Soil, 38, 589-603.

NOMMIK, H., VAHTRAS, K., 1982. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. Nitrogen in agricultural soils, J. Stevenson (eds.), Agronomy Monograph no. 22, 123-171.

OVERCASH, M.R., HUMENIK, F.J., MINER, J.R., 1983. CRC Livestock Waste Management, vol.2, CRC Press, Boca Raton, Florida, 114-182.

OVERREIN, L.N., MOE, P.G., 1967. Factors affecting urea hydrolysis and ammonia volatilization in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31, 57-61.

OYEN, J., NESHEIM, L., SKJERVHEIM, K., 1995. Nitrogen utilization of cattle slurry as influenced by application technique and water dilution. Acta Agric. Scand. Sect. B, Soil and Plant Sci., 45, 51-56.

PAESCHKE, W., 1937. Experimentelle Untersuchungen zum Rauhigkeits- und Stabilitatsproblem in der Bodennahen Luftschicht. Beitrage z. Phys. d. freien Atmos., 24, 163-189.

PAIN, B.F., MISSELBROOK, T.H., CLARKSON, C.R., REES, Y.J., 1990. Odour and ammonia emissions following the spreading of anaerobically-digested pig slurry on grassland. Biological Wastes, 34, 259-267.

PAIN, B.F., PHILLIPS, V.R., CLARKSON, C.R., KLARENBEEK, J.V., 1989. Loss of nitrogen through ammonia volatilization during and following the application of pig or cattle slurry to grassland. J. Sci. Food Agric., 47, 1-12.

PAIN, B.F., REES, Y.J., LOCKYER, D.R., 1988. Odour and ammonia emissions following the application of pig or cattle slurry to land. Volatile emissions from livestock farming and sewage operations, V.C. Nielsen, J.H. Voorburg and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, New York, NY, USA, 2-11.

PAIN, B.F., THOMPSON, R.B., DE LA LANDE CREMER, L.C.N., TEN HOLTE, L., 1987. The use of additives in livestock slurries to improve their flow prperties, conserve nitrogen and reduce odours. Animal manure on grassland and fodder crops. Fertilizer or waste ?, H.G. van der Meer, R.J. Unwin, H. van dijk and G.C. Ennik (eds.), Proceedings of the Symposium of the European Grassland Federation, Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers.

PALACKOVA, J., GAJDUSEK, S., JIRASEK, J., FASAIC, K., 1990. Effect of sublethal concentration of ammonia in water on changes in and correlations of some biochemical indices in carp fry (*Lyprinus carpio* L.). Acta Biol. Ingosl., 22 (1), 57-67.

PARSONS, A.J., ORR, R.J., PENNING, P.D., LOCKYER, D.R., 1990. Uptake, cycling and fate of nitrogen in grass-clover swards continuously grazed by sheep. J. Agric. Sci., Cambridge, 116, 47-61.

PARTON, W.J., GOULD, W.D., ADAMSEN, F.J., TORBIT, S., WOODMANSEE, R.G., 1981. Ammonia volatilization model. Simulation of nitrogen behavior of soil-plant systems, M.J. Frissel and J.A. van Veen (eds.), Pudoc, Centre for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen, Netherlands, 223-244.

PAUL, J.W., BEAUCHAMP, E.G., 1989. Relationship between volatile fatty acids, total ammonia, and pH in manure slurries. Biological Wastes, 29, 313-318.

PAULSON, K.N., KURT, L.T., 1969. Locus of urease activity in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33, 897-901.

PEREZ-SOBA, M., STULEN, I., VAN DER EERDEN, L.J.M., 1994. Effects of atmospheric ammonia on the nitrogen metabolism of Scots pine (*Pinus sylvestris*) needles. Physiol. Plant., 90, 629-636.

PIERRE, W.H., 1927. Buffer capacity of soils and its relation to the development of soil acidity from the use of ammonium sulfate. J. Am. Soc. Agron., 19, 332-351.

PLET, P., TANGUY, H., 1979. L'enfouissement du lisier : conséquences sur la structure du sol et sur la diffusion des produits du lisier. Sci. Sol, 355-375.

POTE, J.W., MINER, J.R., KOELLIKER, J.K., 1980. Ammonia losses during sprinkler application of animal wastes. Am. Soc. Agric. Engin., 3251\80\2305, 1206-1212.

PRASAD, M., 1976. Gaseous loss of ammonia from sulfur-coated urea ammonium sulfate, and urea applied to calcareous soil (pH 7.3). Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 130-134.

PRINS, W.H., SNIJDERS, P.J.M., 1987. Negative effects of animal manure on grassland due to surface spreading and injection. Animal Manure on grassland and fodder crops. Fertilizer or waste ? H.G. van der Meer, T.A. van Dijks and G.C. Ennik (eds.), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 119-135.

PUGH, K.B., WAID, J.S., 1969. The influence of bihydroxamates on ammonia loss from a acid loamy sand treated with urea. Soil Biol. Biochem., 1, 195-206.

RACHHPAL-SINGH, NYE, P.H., 1984 a. Diffusion of urea, ammonium and soil alkalinity from surface applied urea. J. Soil Sci., 35, 529-538.

RACHHPAL-SINGH, NYE, P.H., 1984 b. The effect of soil pH and high urea concentrations on urea activity in soil. J. Soil Sci., 35, 519-527.

RACHHPAL-SINGH, NYE, P.H., 1986 a. A model of ammonia volatilization from applied urea. I. Development of the model. J. Soil Sci., 37, 9-20.

RACHHPAL-SINGH, NYE, P.H., 1986 b. A model of ammonia volatilization from applied urea. II. Experimental testing. J. Soil Sci., 37, 21-29.

RACHHPAL-SINGH, NYE, P.H., 1986 c. A model of ammonia volatilization from applied urea. III. Sensitivity analysis, mechanisms, and applications. J. Soil Sci., 37, 31-40.

RACHHPAL-SINGH, NYE, P.H., 1988. A model of ammonia volatilization from applied urea. IV. Effect of method of urea application. J. Soil Sci., 39, 9-14.

RANK, M., 1988. Untersuchungen zur Ammoniak-verflüchtigung nach Gülledüngung. Diss. Techn. Univ. Munchen, Fak. f. Landwirtschaft.

RAPPAPORT, B.D., AXLEY, J.H., 1984. Potassium chloride for improved urea fertilizer efficiency. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 399-401.

RECOUS, S., FRESNEAU, C., FAURIE, G., MARY, B., 1988. The fate of labelled 15N urea and ammonium nitrate applied to a winter wheat crop. I. Nitrogen transformations in the soil. Plant Soil, 112, 205-214.

RECOUS, S., MACHET, J.M., MARY, B., 1992. The partitioning of fertilizer-N between soil and crop : comparison of ammonium and nitrate applications. Plant Soil, 144, 101-111.

REYNOLDS, C.M., WOLF, D.C., 1987. Influence of urease activity and soil properties on ammonia volatilization from urea. Soil Sci., 143, 418-425.

ROBERGE, M.R., KNOWLES, R., 1967. The ureolytic microflora in a black spruce [(Picea mariana) Mill.] humus. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31, 76-79.

ROBINSON, R.A., STOKES, R.H., 1959. Electrolyte solution. 2nd. Ed., 571 p, Butterworths.

ROCHESTER, I.J., G.A., CONSTABLE, McLEOD, D.A., 1991. Ammonia loss from soil during incubation and drying. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 22 (13&14), 1325-1334.

ROSENGREN-BRINCK, U., NIHLGARD, B., 1995. Effect of ammonium sulfate on nutrient status, canopy leaching and drought resistance of Norway spruce. Poster, Conference on "Atmospheric ammonia : emission, deposition and environmental impact", Culham, 1-4 Oct. 1995.

RUSSEL, E.J., RICHARDS, E.H., 1917. The changes taking place during the storage of farmyard manure. J. Agric. Sci., 8, 495-563.

RYAN, J.A., KEENEY, D.R., 1975. Ammonia volatilization from surface applied wastewater sludge. J. Water Pollut. Control Fed., 47, 386-393.

RYDEN, J.C., McNEILL, J.E., 1984. Application of the micrometeorological mass balance method to the determination of ammonia loss from a grazed sward. J. Sci. Food, Agric., 35, 1297-1310.

RYDEN, J.C., WHITEHEAD, D.C., LOCKYER, D.R., THOMPSON, R.B., SKINNER, J.H., GARWOOD, E.A., 1987. Ammonia emission from grassland and livestock production systems in the U.K.. Environ. Pollution, 48, 173-184.

SAFLEY, L.M., BARKER, J.C., WESTERMAN, P.W., 1992. Loss of nitrogen during sprinkler irrigation of swine lagoon liquid. Bioresource Technol., 40 (1), 7-15.

SAHRAWAT, K.L., 1984. Effects of temperature and moisture on urease in semi-arid tropical soils. Plant Soil, 78, 401-408.

SALEQUE, M.A., KIRK, G.J.D., 1995. Root-induced solubilization of phosphate in the rhizosphere of lowland rice. New Phytologiste, 129, 325-336.

SANDNES, H., STYVE, H., 1992. Calculated budgets for airborne acidifying components in Europe, 1985, 1987, 1988, 1989, 1990 and 1991. EMEP/MSC-W Report/92, The Norwegian Meteorological Institute, Oslo.

SASHIKALA, R., MOHAN, P.K., INDIRA, K., 1987. Ambient ammonia effect on catalystic potential of muscle and gill AMP deaminase in fish. Acta Int. Physiol. Biochem., 95 (1), 31-36.

SAWYER, C.N., LOCKEY, J.B., LENZ, A.T., 1943. Investigation of the odour nuisances in the Madison Lakes, particularly Lakes Monomi, Waubesa, and Kegena from July, 1942 to July, 1943: report to the Governor's Comm., Madison, Wis.

SCHILKE-GARTLEY, K.L., SIMS, J.T., 1993. Ammonia volatilization from poultry manure-amended soil. Biol. Fertil. Soils, 16, 5-10.

SCHJOERRING, J.K., 1995. Long-term quantification of ammonia exchange between agriculrural cropland and the atmosphere. I. Evaluation of a new method based on passive flux samplers in gradient configuration. Atmos. Environ., 29 (8), 885-893.

SCHLESINGER, W.H., PETERJOHN, W.T., 1991. Processes controlling ammonia volatilization from chihuahan desert soils. Soil Biol. Biochem., 23 (7), 637-642.

SHERLOCK, R.R., GOH, K.M., 1984. Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. I. Field experiments. Fert. Res., 5, 181-195.

SHERLOCK, R.R., GOH, K.M., 1985 a. Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. II. Theoretical derivation of a simplified model. Fert. Res., 6, 3-22.

SHERLOCK, R.R., GOH, K.M., 1985 b. Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. III. Field verification of a simplified model. Fert. Res., 6, 23-36.

SHIMPI, S.S., SAVANT, N.K., 1975. Influence of sorbed cations on ammonia retention capacity of tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, 152-153.

SIEGENTHALER, A.F., STAUFFER, W., 1991. Environmental effects of long term slurry and sewage sludge application : reasons and measures. Treatment and use of sewage slude and liquid agricultural wastes. P. L'Hermite (ed.), Elsevier Applied Science, Barking, England, 82-89.

SIGG, L., STUMM, W, BEHRA, P, 1992. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Masson, 391 p.

SIMPSON, D.M.H., MELSTED, S.W., 1962. Gaseous ammonia losses from urea solutions applied as a foliar spray to various grass sods. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, 186-189.

SKOGLEY, E.O., SCHAFF, B.E., 1985. Ion diffusion in soils related to soil physical and chemical properties. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 847-850.

SÖDERLUND, R., SVENSSON, B.H., 1976. The global nitrogen cycle. Nitrogen, phosphorus, and sulphur-global cycles, B.H. Svensson and R. Soderlund (eds.), SCOPE Rep. 7, Ecol. Bull., Stockholm, 22, 23-73.

SOMMER, S.G., 1990. NH_3-volatilization from fertilizers and animal manure. National Agency of Environmental Protection : N, P and Organic matter research program 1985-1990, Report A7, Danish Research Service, Vejen, 115-133.

SOMMER, S.G., 1992. Ammoniakfordampning fra kvaeg-og svinegylle under lagring og efter udbringning pa jorden (Ammonia volatilization from cattle and pig slurry during storage and after application in the field). Ph. D. dissertation, Beretning nr. S 2209-1992, Tidsskrift for Planteavls Specialserie, The Danish Institute of Plant and Soil Science.

SOMMER, S.G., CHRISTENSEN, B.T., 1989. Fordampning af ammoniak fra svinegylle ubdragt pa jordoverfladen (volatilization of ammonia from surface-applied pig slurry. Tidsskr. Planteavl, 93, 307-321.

SOMMER, S.G., CHRISTENSEN, B.T., 1990. Ammoniakfordampning fra fast husdyrgoedning samt ubehandelt, afgasset og filttre ret gylle efter overflade-udbringing, nedflaeldning, nedharvining og vanding (ammonia volatilization from solid manure and raw, fermented and separated slurry after surface application, injection, incorporation into the soil and irrigation). Tidsskr. Planteavl., 94, 407-417.

SOMMER, S.G., CHRISTENSEN, B.T., 1992. Ammonia volatilization after injection of anhydrous ammonia into arable soils of different moisture level. Plant Soil, 142, 143-146.

SOMMER, S.G., ERSBÖLL, A.K., 1993. Effect of soil tillage on ammonia volatilization from surface applied or injected animal slurry. comm. pers.

SOMMER, S.G., ERSBÖLL, A.K., 1996. Effect of air flow rate, lime amendments, and chemical soil properties of the volatilization of ammonia from fertilizers applied to sandy soils. Biol. Fertil. Soils, 21, 53-60.

SOMMER, S.G., HUSTED, S., 1995 a. A simple model of pH in slurry. J. Agric. Sci., Cambridge, 124, 447-453.

SOMMER, S.G., HUSTED, S., 1995 b. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. J. Agric. Sci., Cambridge, 124, 45-53.

SOMMER, S.G., JENSEN, E.S., SCHOERRING, J.K., 1993. Leaf absorption of atmospheric ammonia emitted from pig slurry applied beneath the canopy of winter wheat. Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil Plant Sci., 43, 21-24.

SOMMER, S.G., OLESEN, J.E., 1991. Effects of dry matter content and temperature on ammonia loss from surface-applied cattle slurry. J. Environ. Qual., 20, 679-683.

SOMMER, S.G., OLESEN, J.E., CHRISTENSEN, B.T., 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. J. Agric. Sci., Cambridge, 117, 91-100.

SOMMER, S.G., PETERSEN, J., 1992. Maling af ammoniakfordampning fra udbragt gylle bestemt med en ny mikrometeorologisk massebalancemetode : effekt af overfladeudbringning, nedfaeldning og udbringning med slaebeslange pa ammoniaktabet fra ubehandlet svinegylle og opkoncentreret biogasgylle. Tidsskrift for Planteavl. S.

SOMMER, S.G., THOMPSEN, I.K., 1993. Loss of nitrogen from pig slurry due to ammonia volatilization and nitrate leaching. .

SOULOUMIAC, D., 1995. Etude des microclimats réalisables dans des enceintes énergétiquement autonomes soumises à des flux de chaleur d'origine métabolique. Application aux bâtiments d'élevage sur litières, en bâtiment de type fermé, ventilés statiquement. Elevage de poulets de chair. Doctorat de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon, INRA Rennes, 163 p.

SPIERS, R.B., FROST, C.A., 1987. The enhanced acidification of a field soil by very low concentrations of atmospheric ammonia. Res. Develop. Agric., 4, 83-86.

SPIESS, E., 1991. Consequences of the ordinance on substances on swiss agriculture. Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes. P. L'Hermite (ed.), Elsevier Applied Science, Barking, England, 235-242.

STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., FROST, J.P., 1992 a. Effect of separation, dilution, washing and acidification on ammonia volatilization from surface-applied cattle slurry. J. Agric. Sci., 119, 383-389.

STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., FROST, P., ANDERSON, R., 1992 b. Evaluation of separation plus acidification with nitric acid and separation plus dilution to make cattle slurry a balanced, efficient fertilizer for grassland sillage. J. Agric. Sci., 119, 391-399.

STEVENS, R.J., LAUGHLING, R.J., FROST, J.P., 1989. Effect of acidification with sulfuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. J. Agric. Sci., Cambridge, 113, 389-395.

STEVENS, R.J., LOGAN, H.J., 1987. Determination of the volatilization of ammonia from surface-applied cattle slurry by the micrometeorological mass balance method. J. Agric. Sci., Cambridge, 109, 205-207.

STREET, H.E., SHEAT, D.E.G., 1958. The absorption and avaibility of nitrate and ammonia. Encyclopedia of Plant Physiology, W. Ruhland (eds.), Springler Verlag, Berlin, vol 8, 150-165.

STUMPE, J.M., VLEK, P.L.G., LINDSAY, W.L., 1984. Ammonia volatilization from urea and urea phosphates in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 921-927.

SUTTON, M.A., ASMAN, W.A.H., SCHJOERRING, J.K., 1994. Dry deposition of reduced nitrogen. Tellus, 46B, 255-273.

SUTTON, M.A., SCHJORRING, J.K., WYERS, G.P., 1995. Plant-atmosphere exchange of ammonia. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 351, 261-278.

SVENSSON, L., 1993. A new dynamic chamber technique for measuring ammonia emissions from landspread manure and fertilizers. Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil Plant Sci., 43.

SVENSSON, L., 1993. Ammonia volatilization from land-spread livestock manure. Effetcs of factors relating to meteorology, soil manure and application techniques. Ph-D. Dissertation, Swedish Institute of Agricultural Engineering, Uppsala, 26p + annexes.

TEN BERGE, H.F.M., 1990. Heat and water transfer in bare topsoil and the lower atmosphere. Pudoc, Wageningen, 207 p.

TEN HAVE, P.J.W., 1991. Technical and economical aspects of manure processing. Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes, P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science, Barking, England, 70-78.

TERMAN, G.L., 1979. Volatilization losses of nitrogen as ammonia from surface applied fertilizers, organic amendments, and crop residues. Adv. Agron., 31, 189-223.

TERMAN, G.L., HUNT, C.M., 1964. Volatilization losses of nitrogen from surface-applied fertilizers, as measured by crop response. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 667-672.

TERMEER, W.C., WARMAN, P.R., 1993. Use of mineral amendments to reduce ammonia losses from dairy-cattle and chicken-manure slurries. Bioresour. Technol., 217-222.

TERRY, R.E., NELSON, D.W., SOMMERS, L.E., MEYERS, G.J., 1978. Ammonia volatilization from wastewater sludge applied to soils. J. Water Pollut., Control Fed., 50, 2657-2665.

THOMAS, R.J., LOGAN, K.A.B., IRONSIDE, A.D., BOLTON, G.R., 1988. Transformations and fate of sheep urine-N applied to an upland U.K. pasture at different times during the growing season. Plant Soil, 107, 173-181.

THOMPSON, R.B., PAIN, B.F., LOCKYER, D.R., 1990 a. Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. I. Influence of mechanical separation, changes in chemical composition during volatilization and the presence of the grass sward. Plant Soil, 125, 109-117.

THOMPSON, R.B., PAIN, B.F., REES, Y.J., 1990 b. Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. II. Influence of application rate, wind speed and applying in norrow bands. Plant Soil, 125, 119-128.

THOMPSON, R.B., RYDEN, J.C., LOCKYER, D.R., 1987. Fate of nitrogen in cattle slurry following surface application or injection to grassland. J. Soil Sci., 38, 689-700.

TORELLO, W.A., WEHNER, D.J., TURGEON, A.J., 1983. Ammonia volatilization from fertilized turfgrass stands. Agron. J., 75, 454-456.

TOUCHTON, J.T., HARGROVE, W.L., 1982. Nitrogen sources methods of application or no-tillage corn production. Agron. J., 74, 823-826.

TUNNEY, H., MOLLOY, S., CODD, F., 1980. Effects of cattle slurry, pig slurry and fertilizer on yield and quality of grass silage. Effluent from Livestock, J.K.R. Gasser, J.C. Hawkins, J.R. O'Callaghan & B.F. Pain (eds.), Applied Science Publishers, London, 327-343.

TUNNEY, H., MOLLOY, S.P., 1986. Comparison of grass production with soil injection and surface spread cattle slurry. Proceedings of "Efficient land use of sludge and manure", Broerup-Askov, Denmark, 25-27 June 1985, A. Dam Kofoed, J.H. Williams and P. L'Hermite (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, 90-98.

TURZO, P.E., FERNANDEZ, A.G., ANTON, A.S., 1989. Nitrogen transformations indifferent liquid pig manures. Management systems to reduce impact of nitrates, J.C. Germon (ed.), Elsevier Applied Science, 56-61.

VALLIS, I., HARPER, L.A., CATCHPOOLE, V.R., WEIER, K.L., 1982. Volatilization of ammonia from urine patches in a subtropical pasture. Aust. J. Agric. Res., 33, 97-107.

VAN BREMMEN, N., BURROUGH, P.A., VELTHORST, E.J., VAN DOBBEN, H.F., TOKE DE WIT, RIDDER, T.B., REIJNDERS, H.F.R., 1982. Soil acidification from atmospheric ammonium sulfate in forest canopy throughfall. Nature, 299, 548-550.

VAN BREMMEN, N., MULDER, J., VAN GRINSVEN, J.J.M., 1987. Impacts of acid atmospheric deposition on woodland soils in The Netherlands: II N-transformations. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 1634-1640.

VAN BURG, P.F.J., DILZ, K., PRINS, W.H., 1982. Agricultural value of various nitrogen fertilizers. Netherlands Nitrogen Technical Bulletin 13. Agricultural Bureau of The Nertherlands Fertilzer Industry, The Hague.

VAN DAM, D., DOBBEN, H.F., VAN BRAAK, C.F.T. ter, DE WIT T., 1986. Air pollution as a possible cause for the decline of some phanaerogamic species in the Netherlands. Vegetatio, 65, 47-52.

VAN DER MEER, H.G., THOMPSON, R.B., SNIJDERS, P.J., GEURINK, J.H., 1987. Utilization of nitrogen from injected and surface-spread cattle slurry applied to grassland. Animal manure on grassland and fodder crops. Fertilizer or waste ?, H.G. van der Meer, R.J. Unwin, H. van Dijk and G.C. Ennik (eds.), Proceedings of the Symposium of the European Grassland Federation, Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers, 158-167.

VAN DER MEER, H.G., VAN UUM -VAN LOHUYZEN, M.G., 1986. The relationship between inputs and outputs of nitrogen in intensive grassland systems. Nitrogen fluxes in intensive grassland systems. H.G. van der Meer, J.C. Ryden & G.C. Ennik (eds.), Martinus Nijhoff Publishers, Dortrecht, The Netherlands.

VAN DER MOLEN, J., VAN FAASSEN, H.G., VERTREGT, N., BUSSINK, W., DEN BOER, D.J., 1989. Ammonia emissions from arable and grassland soils. Nitrogen in organic wastes applied to soil, J.A. Hansen and K. Hendricksen (eds.), 185-201, Academic Press, London.

VAN DER MOLEN, J., VAN FAASSEN, H.G., LECLERC, M.Y., VRIESEMA, R., CHARDON, W.J., 1990 a. Ammonia volatilization from arable land after application of cattle slurry. 1. Field estimates. Neth. J. Agric. Sci., 38, 145-148.

VAN DER MOLEN, J., BLJAARS, A.C.M., CHARDON, W.J., JURY, W.A., VAN FAASSEN, H.G., 1990 b. Ammonia volatilization from arable land after application of cattle slurry. 2. Derivation of a transfer model. Neth. J. Agric. Sci., 38, 239-254.

VAN DIJK, H.F., ROELOFS, J.G.M., 1988. Effects of excessive ammonium deposition on the nutritional status and condition of pine needles. Physiol. Plant., 73, 494-501.

VAN FAASSEN, H.G., VAN DIJK, H., 1987. Manure as a source of nitrogen and phosphorus in soils. Animal manure on grassland and fodder crops. Fertilizer or waste ?, H.G. van der Meer, R.J. Unwin, H. van Dijk and G.C. Ennik (eds.), Proceedings of the Symposium of the European Grassland Federation, Dordrecht, Martinus Nijhoff Publishers, 27-45.

VAN GENUCHTEN, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsatured soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 892-898.

VAN HARREVELD, A.P., 1981. Rapportage reurverspreidingsonderzoek bij het compostbedrijf van Cooperatieve Nederlandse Champignonkwekersvereniging B.V. te Ottersum. I.M.A.G. rapport no. 30.

VAN SLYKE, D.D., GULLEN, G.E., 1914. The mode of action of urease and of enzymes in general. J. Biol. Chem., 19, 141-180.

VAN VEEN, J.A., 1977. The behaviour of nitrogen in soil. A computer simulation model. Thesis Wageningen, 164 p.

VEREECKEN, H., MAES, J., FEYEN, J., 1990. Estimating unsaturated hydraulic conductivity from easily measured soil properties. Soil Sci., 149 (1), 1-12.

VEREECKEN, H., MAES, J., FEYEN, J., DARIUS, P., 1989. Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density, and carbon content. Soil Sci., 148 (6), 389-403.

VERTREGT, N., RUTGERS, B., 1988. Ammonia volatilization from grazed pastures. CABO-Report 84, Dutch Priority Programme on Acidification, Report 64-2, 37 p.

VERTREGT, N., SELIS, H.E., 1990. Ammonia volatilization from cattle and pig slurry applied to grassland. CABO-Report 130, Dutch Priority Programm on Acifification, Report, 131-1, 17 p.

VETTER, J., STEFFENS, G., SCHROPEL, R., 1987. The influence of different processing methods for slurry upon its fertiliser value in grassland. Animal manure on grassland and fodder crops, H.G. van der Meer, R.J. Unwin, T.A. van Dijks and G.C. Ennik (eds.), 73-86, Dordrecht, Martinus Nijhoff.

VIVARAT-PERRIN, M.P., 1995. Gaz étalons : n'oubliez pas les tubes à perméation. Analyse des gaz, Mesures 675, 49-51.

VLEK, P.L.G., CRASWELL, E.T., 1979. Effect of nitrogen source and management on ammonia volatilization losses from flooded rice-soil systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 352-358.

VLEK, P.L.G., CRASWELL, E.T., 1981. Ammonia volatilization from flooded soils. Fert. Res., 2, 227-245.

VLEK, P.L.G., STUMPE, J.M., 1978. Effects of solution chemistry and environmental conditions on ammonia volatilization losses from aqueous systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 416-421.

VOLK, G.M., 1959. Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf or bare soils. Agron. J., 746-749.

WAGENET, R.J., 1981. Simulation of soil-water and nitrogen movement. Simulation of nitrogen behaviour of soil-plant systems. Papers of a workshop "Models for the behaviour of nitrogen in soil and uptake by plant. Comparison between different approaches". Wageningen, The Netherlands, 28 Jan - 1 Feb 1980. M.J. Frissel and J.A. van Veen (eds.), Pudoc, Wageningen, 67-80.

WAGNER, G.H., SMITH, G.E., 1958. Nitrogen losses from soil fertilized with different nitrogen carriers. Soil Sci., 85, 125-129.

WAHHAB, A., KHAN, M., ISHAQ, M., 1960. Nitrification of urea and its loss through volatilization of ammonia under different soil conditions. J. Agric. Sci., 55 (1), 47-51.

WAHHAB, A., RANDHAWA, M.S., ALAM, S.Q., 1957. Loss of ammonia from ammonium sulfate under different conditions when applied to soils. Soil Sci., 84, 249-255.

WATKINS, S.H., STRAND, R.F., DEBELL, D.S., ESCH, J., 1972. Factors influencing ammonia losses from urea applied to north western forest soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 354-357.

WEHRMANN, J., COLDEWEY-ZUM ESCHENHOFF, H., 1986. Distribution of nitrate, exchangeable and non-exchangeable ammonium in the soil-root interface. Plant Soil, 91, 421-424.

WHITEHEAD, D.C., LOCKYER, D.R., 1987. The influence of the concentration of gaseous ammonia on its uptake by the leaves of Italian ryegrass with and without an adequate supply of nitrogen to the roots. J. Exp. Bot., 38, 818-827.

WHITEHEAD, D.C., LOCKYER, D.R., RAISTRICK, N., 1989. Volatilization of ammonia from urea applied to soil : influence of hippuric acid and others constituents of livestock urine. Soil Biol. Biochem., 21 (6), 803-808.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1990. Ammonia volatilization from five nitrogen compounds used as fertilizers following surface application to soils. J. Soil Sci., 41, 387-394.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1991. Effects of some environmental factors on ammonia volatilization from simulated livestock urine applied to soil. Biol. Fertil. Soil, 11, 279-284.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1992. Effects of plant material on ammonia volatilization from simulated livestock urine applied to soil. Biol. Fertil. Soil, 13, 92-95.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1993 a. Nitrogen in the excreta of dairy cattle : changes during short-term storage. J. Agric. Sci., 121, 73-81.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1993 b. The volatilization of ammonia from cattle urine applied to soils as influenced by soils properties. Plant Soil, 148, 43-51.

WILSON, J.D., CATCHPOOLE, V.R., DENMEAD, O.T., THURTELL, G.W., 1983. Verification of a simple micrometeorological method for estimating the rate of gaseous mass transfer from the ground to the atmosphere. Agric. Meteorol., 29, 183-189.

WITTER, E., 1991. Use of $CaCl_2$ to decrease ammonia volatilization after application of fresh and anaerobic chicken slurry to soil. J. Soil Sci., 42, 369-380.

WITZEL, S.A., McCOY, E., POLKOWSKI, L.B., ATTOE, O.J., NICHOLS, M.S., 1966. Physical, chemical and bacteriological properties of farm wastes (bovine animals). Management of farm animal wastes, Symp. Proc. Amer. Soc. Agr. Eng., 10-14, Amer. Soc. Agr. Eng., St. Joseph, Mich.

YUAN-HUI, L., GREGORY, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 703-714.

ZSOLDOS, 1972. Ion uptake by cold-injured rice roots. Plant Soil, 37, 469-478.

ANNEXE 1

METHODOLOGIE DES MESURES DES FLUX D'AMMONIAC APRES APPORT D'ENGRAIS SUR TERRES AGRICOLES

La validation d'un modèle passe par la mesure des flux de volatilisation d'ammoniac au champ en conditions agricoles réelles. Pour que cette validation ne se fasse pas uniquement sur un bilan des pertes mais pour qu'elle permette de mieux appréhender l'effet de chacun des facteurs sur le processus de volatilisation d'ammoniac, les flux doivent être mesurés en continu. Nous avons montré (chapitre I) combien les interactions entre facteurs pouvaient être complexes, et comment l'effet d'un facteur sur la volatilisation semblait plus tenir de sa dynamique que de son état à un instant donné : pour refléter cet aspect, le suivi des émissions doit être en plus réalisé à des pas de temps très fins, c'est-à-dire horaires, étant donné la rapidité de l'évolution des paramètres climatiques essentiellement (rayonnement global, précipitations et humidité de la surface du sol...).

La validation du modèle nécessite de vérifier que l'effet propre de chacun des facteurs est bien reproduit, tous les autres facteurs restant égaux par ailleurs. Cette partie de la validation implique de disposer d'une méthode facile à mettre en place sur des surfaces relativement petites, c'est-à-dire d'une méthode permettant de nombreuses répétitions. Elle doit en outre permettre de contrôler au moins une partie des paramètres influençant la volatilisation.

L'étude bibliographique des méthodes de mesure des flux d'ammoniac et des méthodes d'analyse des concentrations en ammoniac atmosphérique existant est présentée dans le but de justifier nos choix méthodologiques et de faire ressortir les mises au point méthodologiques qui ont été nécessaires pour répondre à ces critères.

Remarque : contraintes imposées par l'ammoniac

Dans le cas particulier de l'ammoniac, des contraintes sont imposées, du fait de sa grande réactivité et de sa forte solubilité dans l'eau (Denmead, 1983). Il est donc impossible de prélever de l'air contenant de l'azote ammoniacal et de le stocker pour l'analyser ultérieurement. Il est impératif de mesurer sa concentration à l'instant précis où il est prélevé. Il est aussi possible de le transformer spécifiquement en un gaz moins réactif ou de le faire passer dans une autre phase, aqueuse par exemple.

Toujours en raison de cette réactivité de l'ammoniac avec toutes les surfaces, il est recommandé de limiter les intermédiaires sur lesquels l'ammoniac pourrait s'adsorber puis se désorber entre le prélèvement et l'analyseur, comme les électrovannes, les pompes, et les filtres, mais aussi les tuyaux. L'adsorption sur une électrovanne peut réduire de 10% la concentration de l'air prélevé après passage dans cette électrovanne (Williams *et al.*, 1992). S'il n'est pas possible d'éviter les tuyaux, il est conseillé d'utiliser des tuyaux en inox, ou à défaut, en polyéthylène ou en Téflon (Mennen *et al.*, 1996), et de limiter leur longueur, car les adsorptions ne sont pas complètement éliminées (Williams *et al.*, 1992). Il est aussi conseillé d'éviter les condensations à l'intérieur des tuyaux de prélèvement, ce qui n'est pas toujours facile au champ.

A. Méthodes d'estimation des flux

La variété des méthodes de mesure des pertes en azote par volatilisation d'ammoniac s'explique par les motivations des études conduites. La quantification des pertes étant d'abord d'un intérêt direct pour les agronomes, ce sont eux qui ont mis au point les premières méthodes, les méthodes des bilans, qui entraient dans leur méthodologie classique, qu'ils ont peu à peu améliorées. Les flux d'ammoniac ont ensuite intéressé une plus large gamme de chercheurs, qui ont cherché à estimer les flux directement par la mesure des pertes gazeuses. Les analyseurs disponibles ne permettant au début que des mesures de concentrations fortes, les méthodes de confinement ont été développées. Grâce à la mise au point d'analyseurs plus précis, les physiciens ont pu adapter les méthodes micrométéorologiques à la mesure de ces flux.

1. Méthodes de bilan

Les méthodes de bilan sont des méthodes indirectes qui estiment les flux d'azote gazeux par l'intermédiaire de bilans azotés dans le sol.

a. Principe

Ces méthodes reposent sur le principe du bilan de l'azote : la quantité d'azote initialement contenue dans le sol est connue, celle apportée sous forme d'azote ammoniacal ou précurseur d'azote ammoniacal aussi. Le bilan de l'azote du sol est réalisé sur le profil du sol sur une période de temps de quelques jours à quelques semaines. Le défaut du bilan correspond aux pertes par voie gazeuse, en l'absence de lessivage.

Le suivi du devenir de l'azote peut être continué lors du développement du couvert végétal, en terme d'efficience de l'azote ammoniacal apporté (Terman & Hunt, 1964) : la réponse du rendement à la fertilisation (Kiely, 1981) et/ou l'efficience de l'assimilation de l'azote par la plante sont analysés et parfois comparés à des témoins pour lesquels le fertilisant est apportée en profondeur. Il existe en effet une relation étroite entre la quantité d'ammoniac volatilisé et la déficience d'assimilation de l'azote par la plante (Frost *et al.*, 1990). Plus généralement, le simple bilan sol-plante de l'azote permet de déduire les pertes par volatilisation.

b. Suivi simple

La méthode du bilan peut être réalisée sur une colonne de sol au laboratoire par incubation de quelques grammes ou quelques centaines de grammes de sol avec le fertilisant étudié, mais elle a été surtout utilisée au champ, sur des placettes de quelques mètres carrés. En laboratoire, le bilan est effectué à la fin de la période d'incubation. Au champ, des échantillons de sol sont prélevés régulièrement, et le bilan de l'azote total ou de l'azote minéral est réalisé sur l'ensemble du sol, comprenant éventuellement une couche de lisier en surface.

Pour les suivis de l'azote dans le sol et la plante, les expérimentations peuvent être aussi menées en pots, dans des serres.

Un des principaux problèmes posés par cette méthode est lié à l'évolution des formes azotées dans le sol et à l'impossibilité de discriminer les sources et les puits d'azote dans le sol. L'ammonification et l'organisation dues à l'activité des micro-organismes ne sont généralement pas prises en compte, et peuvent modifier les termes du bilan. Les biais peuvent être relativement

importants, notamment dans le cas où seul l'azote minéral est suivi. Le terme du lessivage des nitrates n'est généralement pas maîtrisé dans le cas des expériences en plein champ, en raison de la profondeur à laquelle les prélèvements sont effectués.

c. Suivi sur cuvette

Pour remédier au problème de lessivage les substrats sol + lisier ont parfois été disposés dans des cuvettes (Hansen, 1927, 1929; Iversen, 1932, 1934/35) ou dans des pots (Lindhard, 1954).

d. Cas des suivis après marquage de l'ammoniac à l'azote 15

Une amélioration notable est apportée à cette méthode grâce au marquage de l'azote ammoniacal du fertilisant avec un des isotopes lourds et stables de l'azote, l'azote 15 (^{15}N). Un enrichissement de l'engrais avec de l'ammonium marqué ou avec le précurseur de l'ammonium marqué avec de l'azote 15 en proportion connue permet de suivre l'azote issu de l'azote ammoniacal de l'engrais, quelque soit la forme qu'il prend (azote organique après organisation, nitrate après nitrification...).

Cette technique d'enrichissement a surtout été utilisée sur des engrais chimiques (Nommik, 1973; Recous *et al.*, 1992), et peu sur les engrais organiques comme le lisier. L'enrichissement des lisiers se fait en général par un apport de sulfate d'ammonium enrichi ($(^{15}NH_4)_2SO_4$) aussi bien pour des incubations (Moal *et al.*, 1994) que pour des expérimentations au champ (Sommer *et al.*, 1991; Morvan *et al.*, à paraître). Moal *et al.* (1994) montrent en effet que les ions ammonium marqués ajoutés ont le même devenir que l'azote ammoniacal endogène du lisier. Il serait possible d'incorporer l'azote 15 directement dans la nourriture de l'animal (Firking *et al.*, 1992), mais ce serait très cher, long et laborieux.

Dans le cas des expérimentations au champ, le problème du lessivage n'est toujours pas réglé, notamment lors de fortes pluies, pour les sols relativement perméables.

e. Avantages et inconvénients des méthodes de bilan

Nous avons déjà parlé des possibilités d'interférences des autres processus de conversion de l'azote avec la volatilisation d'ammoniac, notamment pour les bilans sans marquage à l'azote 15.

Dans le même ordre d'idée, on peut noter que les formes gazeuses de l'azote peuvent être l'ammoniac, qui correspond donc bien au processus de volatilisation, mais aussi le monoxyde d'azote (NO), le protoxyde d'azote (N_2O) et le diazote (N_2), issus de la nitrification et/ou de la dénitrification. Cette méthode ne permet pas de différencier les pertes d'azote par nitrification ou dénitrification, par lessivage des nitrates, et par volatilisation d'ammoniac, et les gains en azote par fixation biologique du diazote. La méthode des bilans peut donc conduire à une surestimation des pertes par volatilisation d'ammoniac. En revanche, elle prend en compte l'ensemble des pertes azotées par voie gazeuse, ce qui est intéressant pour les bilans culturaux, mais ne l'est pas pour l'étude du déterminisme de la volatilisation d'ammoniac : les processus de volatilisation et de dénitrification sont en effet très différents, et leurs réponses aux facteurs du sol et du climat doivent être étudiées indépendamment.

Les erreurs associées aux méthodes de culture incluent celles mentionnées précédemment. De plus, les résultats obtenus par ces méthodes dépendent beaucoup de la demande en azote de la culture et de la capacité du sol à délivrer de l'azote pour la culture. Si le sol est riche en azote minéral, les pertes en azote ammoniacal n'influent que peu sur le développement de la culture, la volatilisation d'ammoniac est alors sous-estimée. Les pertes d'ammoniac par volatilisation déterminées de cette façon dépendent de la forme de la courbe de réponse rendement-azote de la culture et de la situation des conditions expérimentales sur cette courbe. De plus, les bilans sont

souvent effectués à la récolte, et ne tiennent pas compte du fait qu'il peut y avoir des émissions d'ammoniac par la plante en début de sénescence. Mills *et al.* (1974) ont en outre observé que la réponse des plantes qui présentaient des symptômes de toxicité aux ions ammonium était affectée, ce qui introduit un autre biais dans cette méthode. Enfin, l'efficience d'assimilation de la plante dépend aussi de la source d'azote ammoniacal (Hargrove & Kissel, 1979).

Dans certaines études de ce type, les échantillons de sol sont séchés avant analyse dans une seule et même étuve. Or Rochester *et al.* (1991) montrent que le séchage est à l'origine d'une volatilisation d'ammoniac, et conduit donc à une sous-estimation de la teneur en azote ammoniacal du sol et à une contamination des échantillons pauvres en azote ammoniacal vers les échantillons riches en azote ammoniacal. Un biais supplémentaire est ainsi introduit, qu'il est possible de réduire en ne séchant pas les échantillons, et en les isolant les uns des autres.

Dans le cas particulier des bilans ^{15}N, la variabilité des bilans est la limite principale de ces techniques, outre leur coût (Recous, comm. pers.). La variabilité de chaque terme du bilan (azote de la plante, azote organique du sol et azote minéral du sol) est plus forte que la variabilité totale du bilan car les termes du bilan ne sont pas indépendants. La variabilité est identique pour les expérimentations en cylindres (délimitation physique des placettes expérimentales) ou en placettes "ouvertes". Elle est surtout due à la variabilité spatiale de l'azote minéral du sol, et dans une moindre mesure, aux imprécisions sur la détermination de la matière sèche des plantes et de l'azote racinaire (même ordre de grandeur que les pertes). Ainsi, plus le poids de l'azote minéral dans le bilan diminue, plus le bilan est précis, et le bilan est d'autant meilleur que l'utilisation de l'azote ammoniacal du lisier par la plante est bonne.

En conclusion, nous pouvons dire que les bilans, malgré les réserves précisées précédemment, et en particulier les bilans ^{15}N, donnent les ordres de grandeur non biaisés des valeurs maximales que peuvent prendre les pertes par voie gazeuse. Ils offrent des réponses pertinentes aux facteurs de variation, et permettent de dater l'apparition des phénomènes : les premières pertes correspondent à la volatilisation, les autres à la dénitrification ensuite (Recous, comm. pers.).

2. Méthodes de confinement : méthodes directes

Les méthodes de confinement sont les premières méthodes directes mises au point pour l'estimation des transferts par voie gazeuse des composés azotés : les mesures sont effectuées directement dans l'atmosphère et non plus indirectement dans le sol.

a. Principe

Les méthodes de confinement reposent sur le principe d'un contrôle du volume d'air dans lequel l'ammoniac est contenu, et donc de la concentration en ammoniac. Ces méthodes ont été beaucoup utilisées à partir de la fin des années 70 et pendant les années 80. L'idée de concentrer l'ammoniac atmosphérique est souvent liée au manque de précision des analyseurs d'ammoniac disponibles à cette époque (chapitre 1.B de l'annexe 1). Le flux de volatilisation d'ammoniac est déduit de la concentration en azote ammoniacal et de la quantité de l'air passé au-dessus du lisier.

Les enceintes peuvent être statiques (aucun passage d'air) ou dynamiques (flux d'air propre ou de concentration faible en ammoniac balayant constamment la surface du sol où est apporté l'engrais). La concentration du gaz émis augmente jusqu'à un palier qui dépend du volume de l'enceinte, du débit de balayage et de la densité de flux du gaz étudié. Pour l'ammoniac, il est préférable d'utiliser des enceintes dynamiques en raison de la réactivité de ce gaz, alors que pour le dioxyde de carbone (Kanemasu *et al.*, 1974), le protoxyde d'azote et le méthane pour lesquels cette méthode a été beaucoup utilisée, il est aussi possible d'utiliser des enceintes statiques.

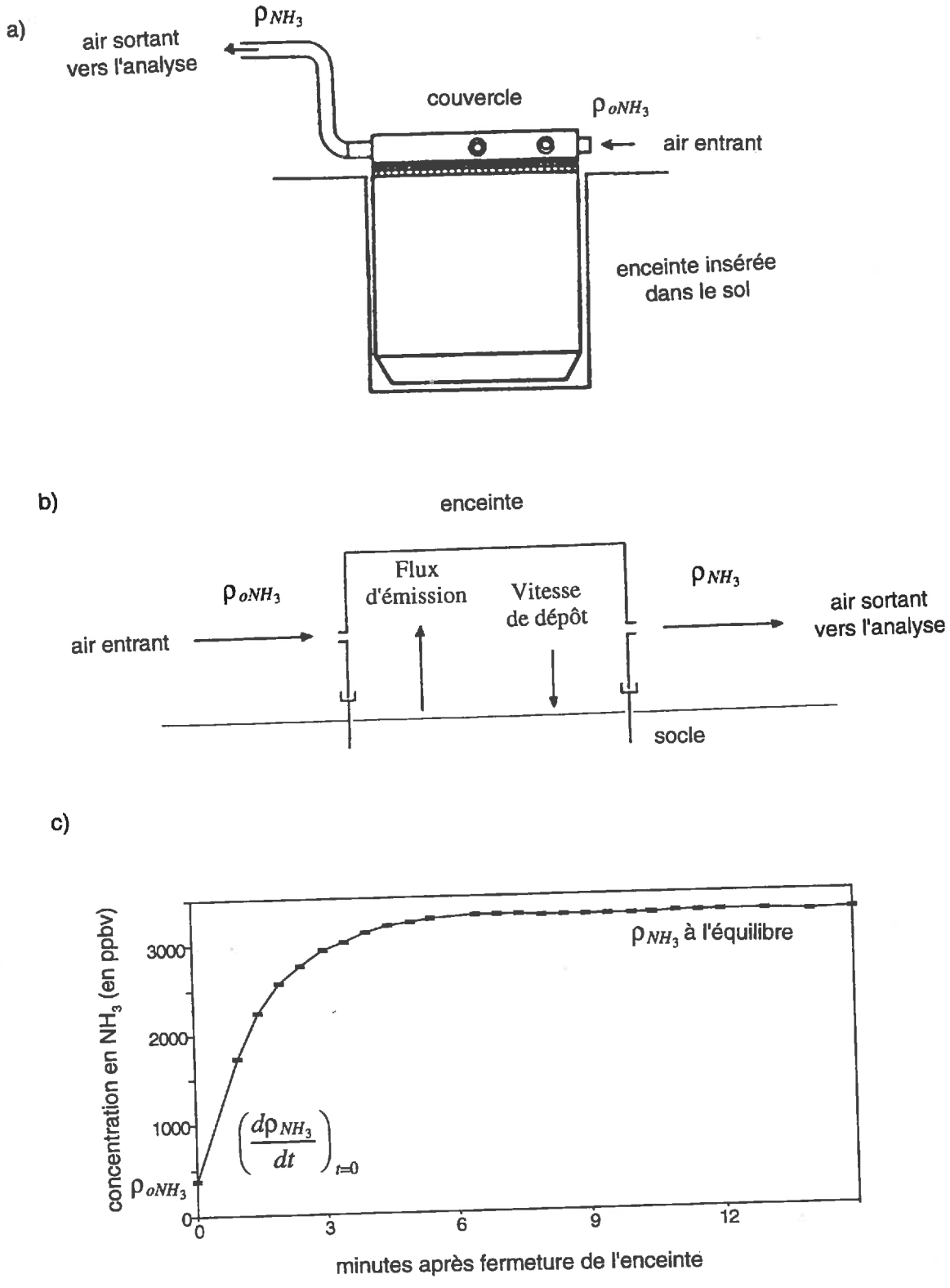


Figure 1.A.1 : enceinte dynamique au champ
a) enceinte insérée dans le sol (Kissel *et al.*, 1977)
b) enceinte posée sur le sol
c) évolution de la concentration après fermeture de l'enceinte

Après fermeture de l'enceinte, la concentration en ammoniac dans l'enceinte augmente exponentiellement puis se stabilise lorsque l'équilibre est atteint (figure 1.A.1.c). Le calcul du flux peut s'effectuer de deux manières différentes. Si l'analyseur est suffisamment rapide, le flux est déduit de la pente à l'origine de la courbe d'évolution de la concentration dans le temps. Dans le cas de l'ammoniac où les analyseurs ne sont pas suffisamment rapides, le flux est calculé à partir de la concentration à l'équilibre. Cette dernière méthode n'est pas applicable aux chambres statiques.

Les techniques reposant sur le confinement total ou partiel du volume d'émission ont été abondamment utilisées en laboratoire depuis le début du siècle. Les méthodes des enceintes et des tunnels de ventilation, méthodes directes de mesures des transferts gazeux, ne sont appliquées couramment que depuis une vingtaine d'années aux composés azotés gazeux au champ.

b. Enceintes (ou chambres ouvertes)

Au laboratoire

Si les conditions expérimentales varient largement d'un auteur à l'autre (tableau 1.A.1), la mise en pratique est toujours la même : de petits échantillons de lisier sont disposés dans un récipient fermé de volume variable (100 ml à 2 litres). Dans la majorité des cas, le lisier est placé sur un échantillon de sol (20 à 2 kg) reconstitué après séchage ou non perturbé, ou mélangé à l'échantillon de sol; parfois, il n'y a pas de sol. Les incubations sont plus souvent dynamiques que statiques. Les flux d'air sont alors contrôlés, ainsi que la température d'incubation, l'humidité du sol et de l'air, et les caractéristiques physico-chimiques du sol. Dans le cas de suivi après un apport d'engrais sur plante, les expérimentions sont menées en chambres de culture (Torello *et al.*, 1983).

En serre

Il est possible d'isoler un (Vlek & Craswell, 1979; Hoff *et al.*, 1981; Stumpe *et al.*, 1984) ou plusieurs pots, et de contrôler aussi une partie des paramètres de la volatilisation.

Au champ

Volk (1959) a été le premier à utiliser une telle méthode au champ, en posant un "plat creux" retourné sur une prairie ou du sol nu, et en mesurant la concentration en ammoniac à l'intérieur à l'aide d'un substrat absorbant. Dans ce cas, la méthode était celle des enceintes statiques. Plus généralement, la mise en place d'une enceinte consiste à insérer un socle assez profondément autour de la micro-parcelle étudiée (figure 1.A.1.a et b), pour limiter les fuites d'air latérales par le sol. La taille de la surface d'étude est relativement variable, et peut aller de la colonne de sol (sol remanié ou non) de quelques centimètres carrés, à la micro-parcelle de l'ordre du mètre carré (sol non remanié). Deux approches peuvent être envisagées : le confinement peut être continu, comme dans le cas des incubations en laboratoire, ou périodique.

Dans le cas d'un confinement continu avec une ventilation "forcée" (Kissel *et al.*, 1977), les flux d'air balayant les enceintes dynamiques sont contrôlés, car ils sont censés reproduire une vitesse du vent reflétant les conditions extérieures.

Le confinement périodique est en général préféré, car il ne modifier que ponctuellement le bilan énergétique et le bilan hydrique de la surface d'émission (Denmead & Raupach, 1993).

Tableau 1.A.1 : exemples de dispositifs et protocoles utilisés pour la mesure des flux d'ammoniac au laboratoire

avec d : diamètre; h : hauteur

Auteur	Volume du récipient	Engrais Volume/Poids	Sol Volume / Poids	Sol Traitement	Type d'incubation dynamique (flux) / statique	Analyse de l'ammoniac gazeux	Objectifs de l'étude
Wahhab *et al.* (1957)	500 ml	100 mg de $N\text{-}NH_3$	100 g	séchage, tamisage (2 mm)	dynamique 2 l/h	barbotage acide 0,1 N H_2SO_4	facteurs
Kresge & Satchell (1960)	plusieurs litres					barbotage acide	facteurs
Carter & Allison (1961)	250 ml	50 g		séchage et tamisage	dynamique 30°C	bilan ^{15}N	facteurs
du Plessis & Kroonje (1964)	120 cm^2	20 g	humectation (capacité au champ) avec engrais		dynamique 4 à 15 l/h (4 vol/mn)	barbotage 0,15N H_2SO_4 colorimétrie	facteurs
Chao & Kroontje (1964)	500 ml	50 g	saturation avec engrais liquide	séchage	dynamique	barbotage solution standard titration NaOH	facteurs
Watkins *et al.* (1972)	d=30,5 cm h=30,4 cm	colonnes de sol d=15,2 cm h=30,5 cm	urée liquide	sol non modifié humectation à la capacité au champ	dynamique air saturé en humidité	barbotage 0,3N HCl distillation H_3BO_4 et titration	facteurs (sols de forêts)
Fenn & Kissel (1973, 1974, 1975 et 1976)	d= 9,8 cm h= 30,5 cm	1600 g h= 22,9 cm	550 kg de $N\text{-}NH_3$	humectation par agitation	dynamique 8 à 9 l/mn 14-16 vol/mn air humide	barbotage 200 ml H_3BO_4 2% titration 0,1N HCl indicateur coloré	facteurs
Mills *et al.* (1974)	1 l	320 g	humectation (capacité au champ) avec engrais	séchage et semis	dynamique air saturé en humidité	barbotage solution standard titration NaOH	présence de plantes
Prasad (1976 a)	450 ml	100 g	mélange des engrais au sol	séchage et réhumectation partielle	dynamique 24 °C	barbotage acide	facteurs

Prasad, 1976 b	250 ml	10 g	mélange des engrais au sol		22 ou 32 °C 60% humidité relative	barbotage 5 ml 0,1N HCl	facteurs
Nelson *et al.* (1980)	1,9 l	colonne de sol d=5,3 cm h=5 cm	ajout des engrais liquides	sol non modifié humectation		barbotage 100 ml H_3BO_4 3%	présence de plantes 21 jours
Hoff *et al.*, 1981	d=30 cm h=25 cm	colonne de sol d= 30 cm h=21cm	lisier en surface	sol mélangé	dynamique 37 ou 400 l/mn 12 ou 30 vol/mn	barbotage 80 ml 0,5N H_2SO_4	3,5 à 7 j effet vent/ pas vent
Molloy & Tunney (1983)	100 ml	-	20 à 100 g de lisier	pas de sol	pas d'enceinte	four à 90°C pendant 18h	facteurs lisier 18 h
du Preez & Burger (1986)	boite de pétri d=87 mm	50 g h=5 mm		séchage et tamisage à 2 mm, humidification à la capacité au champ	air sec statique température ambiante	bilan d'azote	etude du mécanisme 3 jours
du Preez & Burger (1987)	d=5 mm h=120 mm	987 g	simulation épandages enfouissements	séchage et tamisage à 2 mm, humidification à la capacité au champ	non fermé dans une serre, température ambiante (15-25°C)	bilan d'azote	14 jours
Meyer & Jarvis (1989)	d=5 cm h=11 cm	colonne de sol d=5 cm h=7cm	ajout de l'engrais	sol intact ou remanié		barbotage H_3PO_4	14 et 24 jours
Whitehead & Raistrick (1992)	1 l	colonne de sol 220 g d=48 mm h=90 mm	ajout de l'engrais	sol séché et tamisé réhumecté (20%)	dynamique 21°C, 66% humidité relative	barbotage 30 ml 10mM H_2SO_4 colorimétrie 3l/min (4 vol/mn)	présence plante
Termeer & Warman (1993)	250 ml	100 g	application à la surface du sol	séchage et tamisage à 2 mm, réhumectation à 23,5%	dynamique 600 ml/min	barbotage H_3PO_4 0,03M 600ml/mn et bilan d'azote ammoniacal	amendement minéraux pour réduction de la volatilisation
Moal *et al.* (1994)		250 g d=10 cm h=4 cm	ajout en surface de 40 g de lisier (~50 m^3/ha)	sol frais tamisé (5mm)	dynamique	barbotage H_2SO_4 0,1N 5l/min (10-12vol/min)	+ bilan ^{15}N comparaison

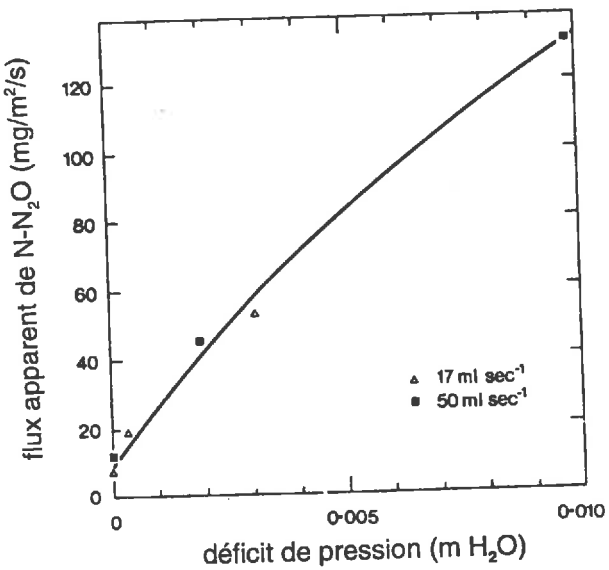


Figure 1.A.3 : effet d'un déficit de pression sur les flux en protoxyde d'azote du sol (Denmead, 1979)

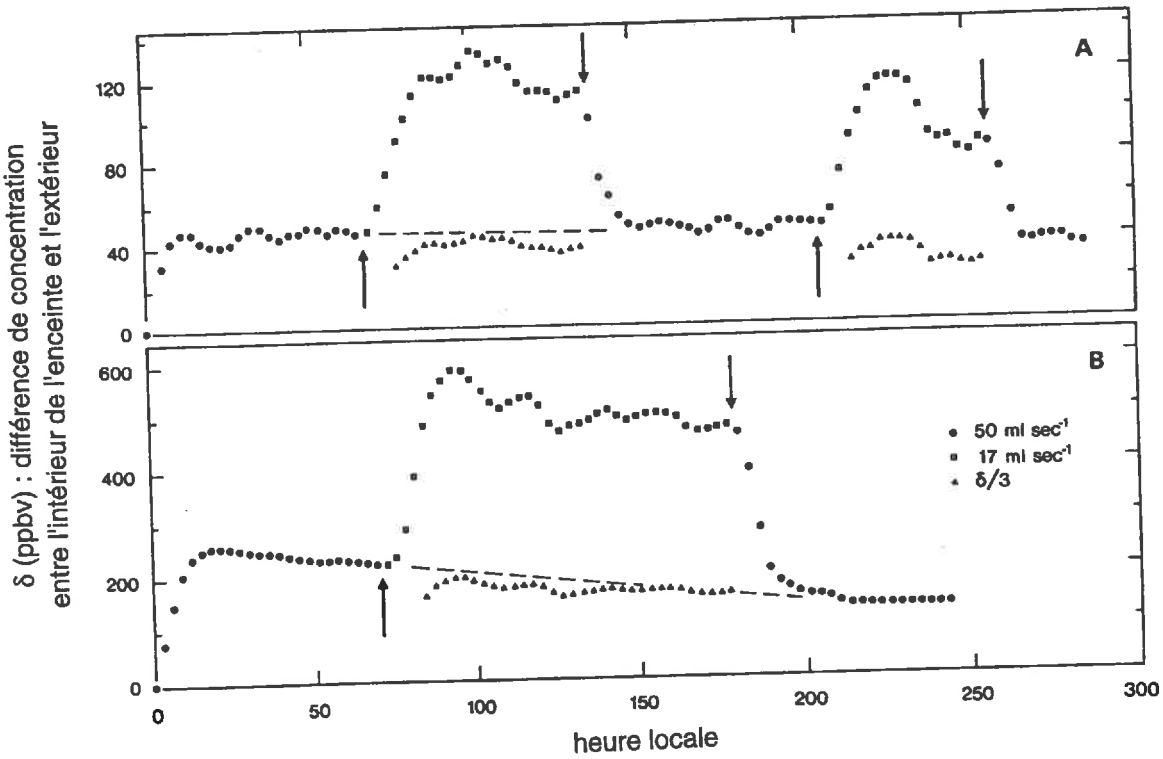


Figure 1.A.4 : effet des modifications de débit (indiquées par les flèches) dans les enceintes dynamiques sur la différence de concentration entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte (Denmead, 1979)

c. Tunnel de ventilation (ou chambre ouverte)

Un système de tunnels de ventilation portable et automatisable a était conçu par Lockyer (1984) pour mesurer le flux de volatilisation d'ammoniac au champ sur un principe analogue à celui des enceintes. L'objectif de Lockyer était de proposer une méthode de mesure facilement répétable et ne perturbant que peu le microclimat. Les tunnels de ventilation s'apparentent aux méthodes de confinement, puisque la présence du tunnel à environ 50 cm au-dessus de la surface expérimentale limite le volume d'échange de l'ammoniac dans l'air (figure 1.A.2). Christensen (1986) parle "d'enceintes ouvertes". Le taux de renouvellement de l'air n'est pas toujours comparable à celui des enceintes dynamiques qui varie entre quelques volumes par minute et quelques volumes par heure : il est environ d'un volume toutes des deux secondes. La surface expérimentale est en effet un rectangle de 2 m de long sur 50 cm de large, balayée par de l'air aspiré par un ventilateur situé dans la conduite à la vitesse moyenne d'1 m/s. L'air s'enrichit en ammoniac dans le tunnel du fait de la volatilisation. Seule une fraction aliquote de l'air est analysée pour calculer le flux, contrairement aux enceintes où l'ensemble de l'air sortant est analysé.

La vitesse du vent est ici entièrement contrôlée, et peut être ajustée à la vitesse du vent extérieure (Ryden & Lockyer, 1985), ou modifiée d'un traitement à l'autre dans le cadre de l'étude du déterminisme de la volatilisation (Sommer *et al.*, 1991). Les conditions sont semi-contrôlées, et d'autres paramètres peuvent être modifiés indépendamment sur ces placettes d'1 m^2 (Thompson *et al.*, 1990 a et b; Sommer *et al.*, 1991; Sommer & Olesen, 1991; Moal, 1995; Frick & Katz, 1994).

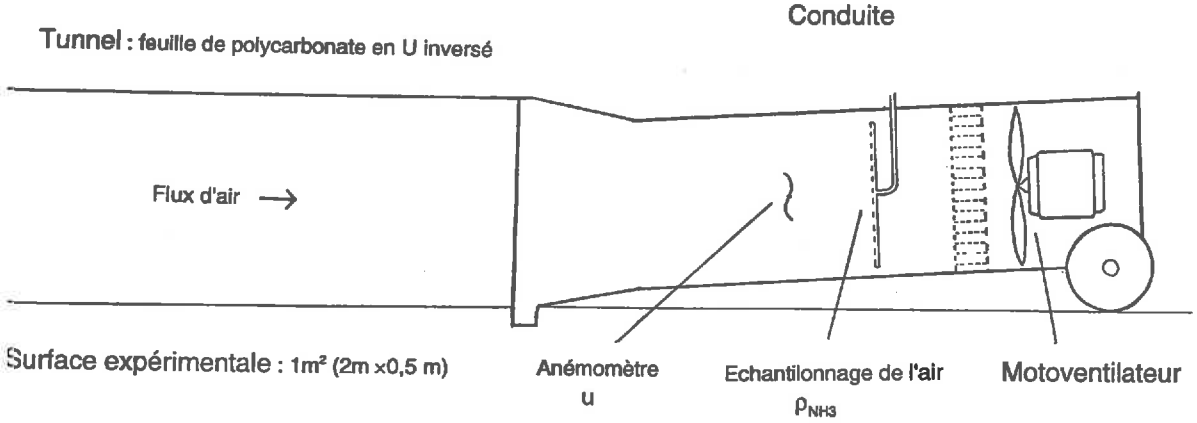


Figure 1.A.2 : schéma d'un tunnel de ventilation (d'après Lockyer, 1984)

d. Limites spécifiques des méthodes de confinement

Les limites principales de ces méthodes de confinement utilisées au champ sont liées aux modifications des conditions expérimentales qu'elles induisent.

Si les débits d'air sont mal contrôlés, il est possible de créer des dépressions ou des surpressions à l'intérieur des enceintes au champ. Or de très faibles différences de pression peuvent induire des mouvements d'air à partir du sol vers l'atmosphère de l'enceinte et réciproquement (Denmead, 1979), et pourraient être ainsi à l'origine d'une erreur dans l'estimation des flux au champ (figure 1.A.3). Mais Kissel *et al.* (1977) montrent, dans le cas d'un apport de sulfate d'ammonium en laboratoire, que les pertes par volatilisation sont semblables pour des valeurs de pression et dépression très différentes. Des études plus poussées sur ce problème pourraient être menées dans le but d'invalider ou de valider cette méthode sur ce critère.

Dans le cas particulier de l'ammoniac, des problèmes particuliers sont rencontrés, du fait de sa grande réactivité et de sa solubilité dans l'eau. Il est donc fort probable que l'ammoniac s'adsorbe sur les parois de l'enceinte et des conduits d'aspiration de l'air, et qu'il se dissout dans l'eau qui se condense à certains endroits du système (Denmead, 1983).

Les modifications des conditions d'échange peuvent conduire soit à une surestimation, soit une sous-estimation de la volatilisation d'ammoniac selon que les taux de renouvellement de l'air imposés sont forts, comme généralement en tunnel de volatilisation et, dans certains cas, pour les enceintes, ou faibles, comme dans d'autres cas pour les enceintes dynamiques, voire nuls pour les chambres statiques (Kissel *et al.*, 1977; Hargrove & Kissel, 1979; Denmead, 1979; Schilke-Gartley & Sims, 1993) (figure 1.A.4). La réduction des gradients d'ammoniac entre la surface du sol et l'atmosphère, qui résulte de l'augmentation de la concentration en ammoniac dans les enceintes, peut aussi contribuer à une sous-estimation des flux. La différence de concentration entre l'air ambiant et l'atmosphère de l'enceinte est moins marquée pour un système dynamique que pour un système statique (Denmead, 1979), ce qui fait qu'un système dynamique est souvent préféré.

Les modifications des conditions du milieu sont de deux ordres. La modification du bilan d'énergie est surtout notable dans le cas des enceintes en inox. Pour des couvertures en PVC transparent, la température de la surface du sol est aussi affectée (figure 1.A.5) (Denmead, 1979). Pour les tunnels de ventilation, la température du sol à l'intérieur des tunnel est en moyenne plus élevée d'1,5°C à celle mesurée à l'extérieur (Vertregt & Rutgers, 1988), c'est-à-dire pour des conditions de ventilation différente; l'écart pour la température de l'air n'est que de 1°C (Ryden & Lockyer, 1985). De plus, les précipitations ne participent pas au bilan hydrique des surfaces étudiées sous les tunnels de ventilation, à moins de déplacer le tunnel. Le problème est identique dans le cas de la méthode de ventilation forcée en enceinte fermée. Les vitesses de vent dans les enceintes ou tunnels ne sont pas identiques aux vitesses de vent qui caractérisent l'ensemble de la parcelle, et le bilan hydrique des surfaces d'étude est aussi modifié par ce biais. Le problème se pose même pour les enceintes fermées périodiquement : si les pluies ne sont pas arrêtées et participent effectivement au bilan hydrique, le socle est laissé en place entre deux mesures, et le dessèchement est moins intense que pour les surfaces autour. Pour compenser ces modifications des conditions de sol, certains auteurs déplacent périodiquement les enceintes (Beyrouty *et al.*, 1988) ou uniquement après les pluies (van Cleemput, comm. pers.).

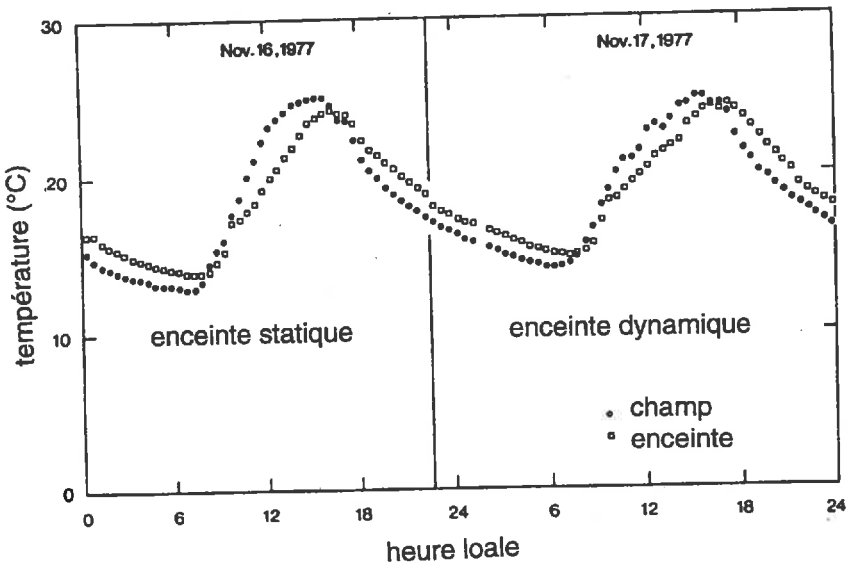


Figure 1.A.5 : température moyenne sur les 3 premiers centimètres du sol dans les enceintes et à l'extérieur des enceintes (Denmead, 1979)

A ces modifications des conditions expérimentales par la méthode de mesure sont associées de grandes imprécisions car, nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les facteurs environnementaux ont une forte influence sur le processus de volatilisation d'ammoniac lui-même. Ainsi, Hoff *et al.* (1981) montrent que, pour certaines conditions expérimentales, l'utilisation d'enceintes dynamiques réduit de plus de 50% les émissions d'ammoniac par rapport aux émissions mesurées sans modification des vitesses de vent. Le vent intervient en effet non seulement dans la modification des coefficients d'échange de l'ammoniac mais aussi dans la modification des bilans d'énergie et hydrique de la surface.

e. Intérêts et limites de ces méthodes s'appliquant sur de petites surfaces

L'intérêt commun de ces méthodes qui ne s'appliquent qu'à de petites surfaces expérimentales est la facilité de mise en place qui autorise des répétitions des expérimentations, utiles dans l'étude de l'influence des facteurs sur la volatilisation. La méthode des enceintes est la méthode la plus simple à mettre en oeuvre. Les méthodes des bilans sont cependant relativement lourdes en main d'oeuvre, pour tout ce qui est conditionnement et analyse. Notons que seules les méthodes des incubations, et, dans une moindre mesure, des tunnels de ventilation, permettent de contrôler les paramètres environnementaux, et d'isoler certains des facteurs pour étudier les modalités de leur action sur la volatilisation d'ammoniac.

La mise en application des méthodes décrites précédemment revient à pratiquer un échantillonnage du sol et du lisier. Or la variabilité de ces deux substrats est très grande, ce qui pose la question de la représentativité des flux mesurés. Entre deux points espacés de quelques mètres seulement au champ, les émissions de N_2O et de CH_4 varient d'un facteur de 1 à 10 fréquemment (Matthias *et al*, 1980; Folorunso & Rolston, 1984; Galbally *et al.*, 1985).

Méthodes d'incubation au laboratoire (bilans et confinement de l'atmosphère)

Les intérêts des méthodes d'incubation en laboratoire sont nombreux : il est possible de contrôler précisément la quantité d'engrais apportée et sa teneur en azote ammoniacale, le pH du sol, l'humidité du sol et de l'air, la température, le taux de renouvellement... et de ne modifier qu'un seul paramètre à la fois. Elles sont donc les mieux adaptées à l'étude comparative entre traitements.

En revanche, la dynamique des paramètres climatiques, même si elle pourrait être reproduite, ne l'est généralement pas. Les conditions sont stables du début à la fin de la période d'étude : le flux de volatilisation correspond donc plus à une valeur standard de volatilisation sous certaines conditions qu'à un flux réel de volatilisation. Certains auteurs appliquent les conditions telles que la volatilisation mesurée représente le potentiel maximal de volatilisation (Whitehead & Raistrick, 1990). Le fait de circonscrire l'azote ammoniacal dans un faible volume de sol peut de plus réduire les transferts de l'azote ammoniacal vers les horizons plus profonds du sol et ainsi accroître artificiellement ce potentiel de volatilisation (Rochester *et al.* 1991). En outre, les sols incubés sont la plupart du temps remaniés et ont perdu leurs propriétés physiques et chimiques d'origine.

De plus, l'application de l'engrais par mélange avec le sol pratiquée en laboratoire et dans certains cas au champ est très différente d'une application en surface pratiquée par les agriculteurs. Prasad (1976b) montre qu'il n'y a pas de différence au laboratoire entre les flux d'ammoniac pour ces deux pratiques avec des engrais liquides, dans le cas où la couche de sol n'est que de quelques millimètres. Il est à craindre que pour les couches de sol plus épaisses généralement utilisées, le mélange de l'engrais avec le sol simule plus un enfouissement qu'une application en surface.

L'extrapolation des résultats obtenus en incubation à la parcelle agricole est donc abusif.

Méthodes au champ

Outre les biais induits par les procédures d'échantillonnage, les problèmes posés par l'utilisation de si petites surfaces limitent l'intérêt de ces méthodes pour des mesures de flux

d'ammoniac en valeur absolue. L'injection, l'épandage et/ou l'enfouissement, s'ils s'approchent plus de la réalité que lors des études en laboratoire, sont réalisés avec des outils qui ne correspondent pas aux outils agricoles classiques adaptés aux surfaces de l'ordre de l'hectare. Les pratiques agricoles réelles sont en général mal reproduites. Dans le cas où la surface expérimentale est isolée au milieu d'une parcelle "propre", les gradients d'ammoniac au-dessus de la placette traitée sont plus élevés qu'ils ne le seraient au milieu d'une parcelle de plus d'un hectare : on parle "d'effet oasis" ou d'advection locale. Les flux sont donc plus forts et Itier & Perrier (1976) ont montré que la surestimation liée à l'utilisation de petites placettes varie de 30% pour des parcelles de 10 m de long à plus de 100 % pour 1 m par rapport à une parcelle de 100 m de long (figure II.B.3).

Ces remarques sont essentiellement valables pour les tunnels de ventilation, mais ne le sont pas pour les enceintes et les bilans qui sont en général utilisés sur une parcelle agricole de taille normale et où ont été utilisés des outils agricoles classiques. Ces dernières sont plus affectées par la perturbation des conditions du milieu et des conditions d'échange évoqués précédemment.

4. Méthodes micrométéorologiques

a. Principe

Les méthodes micrométéorologiques sont basées sur le principe que l'ammoniac émis à la surface est transporté verticalement du fait de la diffusion turbulente et horizontalement en raison des phénomènes d'advection (Denmead, 1983; Denmead & Raupach, 1993). Trois types de méthodes micrométéorologiques ont été utilisés. Elles sont chacune basées sur un des principes précédents : transport horizontal par le vent, corrélations turbulentes et diffusion verticale.

b. Méthodes du bilan de masse ou méthode d'intégration horizontale du flux (IHF)

Principe

Cette méthode part du principe que tout ce qui est émis par la surface est transporté par le vent horizontalement (Denmead et *al*, 1977; Wilson *et al.*, 1982 et 1983; Wilson & Shum, 1992). En conséquence, la concentration en ammoniac de l'air sous le vent de la parcelle traitée augmente.

Ainsi : $$\int_0^X Q(x).dx = \int_0^\infty \overline{\Phi(z)}.dz \qquad (1.A.1)$$

où $Q(x)$ est le taux d'émission moyen à la distance x et $\overline{\Phi(z)}$ la densité de flux horizontale moyenne à la hauteur z.

Le flux vertical du gaz émis dans l'atmosphère par une surface d'étendue limitée peut être assimilé au flux horizontal de ce gaz à travers un plan vertical situé sous le vent de la surface traitée, à une distance connue (X), appelée fetch ou distance au bord d'attaque. La densité de flux moyenne horizontale d'ammoniac en un point est donnée par le produit $\overline{u.(\rho_{NH_3} - \rho_{oNH_3})}$, moyenne dans le temps de u, vitesse instantanée horizontale perpendiculaire au plan et de $(\rho_{NH_3} - \rho_{oNH_3})$, concentration d'ammoniac en excès par rapport à la concentration ambiante (figure 1.A.6). L'intégration de ce produit donne le flux moyen à travers le plan de référence pendant la période d'échantillonnage, la densité de flux par unité de surface sur cette période est obtenue en divisant par le fetch X. Ainsi :

$$\Phi_{NH_3} = \frac{1}{X}\int_{z_0}^{z_b} \overline{u(z).(\rho_{NH_3}(z) - \rho_{oNH_3})}.dz \qquad (1.A.2)$$

$$\Phi_{NH_3} \approx \frac{1}{X}\int_{z_0}^{z_b} \overline{u(z)}.(\overline{\rho_{NH3}(z)} - \overline{\rho_{oNH3}}).dz \qquad (1.A.3)$$

où z_b *est* la hauteur de la couche limite de surface, c'est-à-dire de la couche d'air influencée par l'émission d'ammoniac. La hauteur de cette couche limite peut être prise comme la hauteur pour laquelle la concentration en ammoniac est réduite à 10% de la concentration la plus forte observée au-dessus de la parcelle émettrice. Elle est approximativement égale à un dixième du fetch.

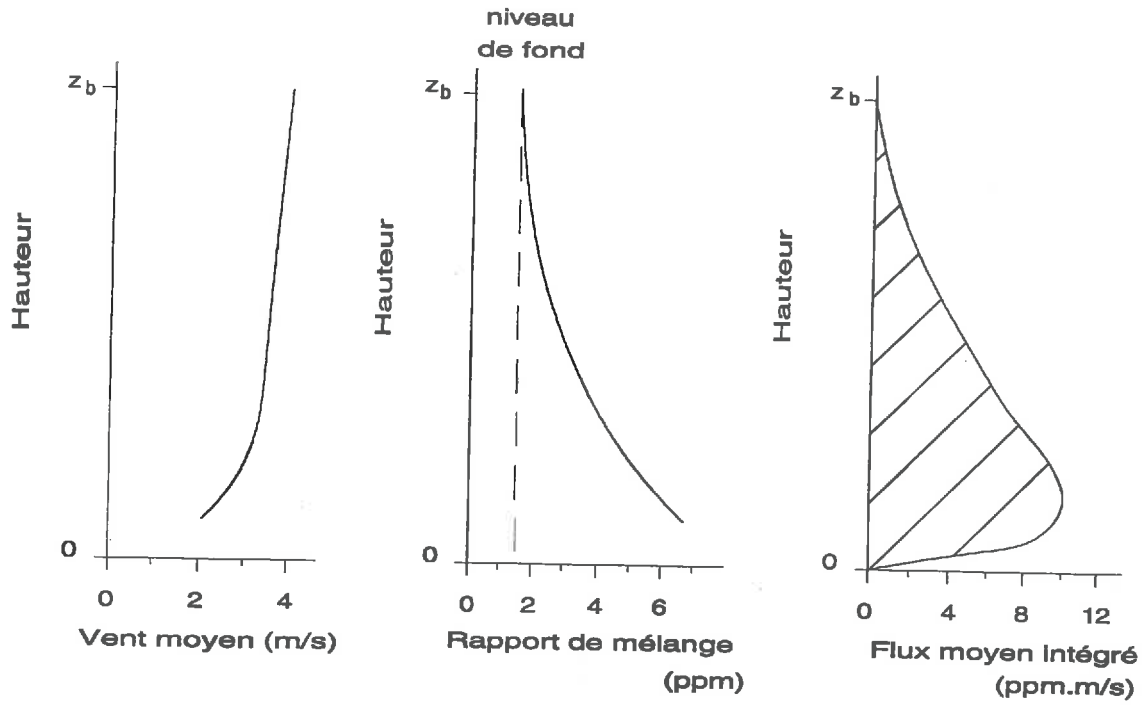


Figure 1.A.6 : schéma de principe de la méthode du bilan de masse

Application

En pratique, cette méthode est utilisée sur de petites surfaces. Le profil de $\rho_{NH_3}(z)$ doit en effet être mesuré sur la totalité de la hauteur de la couche limite. Pour limiter la hauteur des mâts de mesure, il est donc important de limiter la distance entre le bord d'attaque et le point de mesure. L'apport a été réalisé en bandes très fines et longues (24m × 1000m) pour les études théoriques (Denmead et *al*, 1977); les surfaces utilisées pour les études de volatilisation sur prairies pâturées sont plus proches des parcelles rectangulaires classiques (56m ×22m) (Ryden & McNeill, 1984; Jarvis *et al.*, 1989 a et b). Les surfaces pour les apports sur sol nu sont généralement circulaires, et ont des rayons compris entre 5 et 35 m (souvent 25 m) (Beauchamp *et al.*, 1978; Leuning *et al.*, 1985; Stevens & Logan, 1987; Schjoerring *et al.*, 1992). Les mesures pour reproduire les profils se font à plusieurs niveaux répartis logarithmiquement dans la couche limite de surface. Denmead (1983) conseille l'utilisation d'au moins 5 niveaux de mesure.

Ryden & McNeill (1984) ont mesuré la concentration ambiante en amont de la parcelle épandue sur l'ensemble de la hauteur de la couche limite qui se développe par la suite. Leurs résultats montrent que la concentration ambiante est identique qu'elle que soit la hauteur de mesure,

et qu'il est possible de réduire la mesure en amont à un seul niveau de mesure, solution retenue par certains (McInnes *et al.*, 1985). Ces mêmes résultats confirment aussi que la mesure au-dessus de la couche limite, c'est-à-dire la couche d'air influencée par l'émission d'ammoniac, peut donner la concentration ambiante (ρ_{oNH_3}) : l'utilisation d'un seul mât de mesure avec un niveau de mesure au-dessus de la couche atmosphérique perturbée suffit donc, ce qui est mis en application par d'autres auteurs (Jarvis *et al.*, 1989 a et b).

Intégration du profil à partir des points de mesure

Les méthodes utilisées pour l'intégration du profil de concentration et de vitesse du vent diffèrent selon les auteurs. McInnes *et al.* (1985) coupent la figure dessinée sur le papier, et mesurent la surface avec un planimètre optique. Denmead *et al.* (1977) intègrent graphiquement les profils; Ryden & McNeill (1984) proposent une solution analytique, à partir de l'équation linéaire de la concentration et de la vitesse du vent en fonction du logarithme de la hauteur; ils développent les calculs avec ces équations et les intègrent. Pour chacune des périodes d'échantillonnage, ils estiment les coefficients des équations linéaires par régression linéaire.

Intérêts et limites

Pour calculer le produit $\overline{u.\rho_{NH_3}}$ il faudrait en toute rigueur mesurer la vitesse du vent instantanée et la concentration en ammoniac instantanée. En effet, la valeur instantanée d'une variable est la somme d'une composante moyenne dans le temps ($\overline{u}$ dans le cas de la vitesse horizontale du vent) et d'une composante turbulente (u'), dont la moyenne dans le temps est nulle.

soit : $u = \overline{u} + u'$ avec $\overline{u'} = 0$

De même pour la concentration atmosphérique : $\rho_{NH_3} = \overline{\rho_{NH_3}} + \rho'_{NH_3}$ avec $\overline{\rho'_{NH_3}} = 0$

D'où : $\overline{u.\rho_{NH_3}} = \overline{(\overline{u}+u').(\overline{\rho_{NH_3}} + \rho'_{NH_3})} = \overline{u}.\overline{\rho_{NH_3}} + \overline{\overline{u}.\rho'_{NH_3}} + \overline{u'.\overline{\rho_{NH_3}}} + \overline{u'.\rho'_{NH_3}}$ (1.A.4)

Or $\overline{\overline{u}.\rho'_{NH_3}} = \overline{u}.\overline{\rho'_{NH_3}} = 0$. De même $\overline{u'.\overline{\rho_{NH_3}}} = \overline{u'}.\overline{\rho_{NH_3}} = 0$.

Donc $\overline{u.\rho_{NH_3}} = \overline{u}.\overline{\rho_{NH_3}} + \overline{u'.\rho'_{NH_3}}$ (1.A.5)

En pratique, les analyseurs d'ammoniac disponibles ne permettent pas de mesurer la concentration suffisamment rapidement, et simultanément sur les 5 niveaux de mesure : en général, $\overline{u.\rho_{NH_3}}$ est approché par le produit des moyennes de u et de ρ_{NH_3} : les composantes turbulentes du flux ne sont pas prises en compte dans le calcul. Négliger ce deuxième terme conduit à surestimer le flux, puisque $\overline{u'.\rho'_{NH_3}}$ a un signe opposé à $\overline{u.\rho_{NH_3}}$ pour les émissions de surface (Leuning *et al.*, 1985). Raupach & Legg (1984) montrent, dans le cas des flux de chaleurs, que cette surestimation n'atteint habituellement pas plus de 10% du flux convectif. Leuning *et al.* (1985), qui ont mis au point un analyseur qui mesure directement $\overline{u.\rho_{NH_3}}$ (voir chapitre 1.B de l'annexe 1), trouvent :

$$\overline{u.\rho_{NH_3}} = 0,85 \times \overline{u}.\overline{\rho_{NH_3}} \quad (1.A.6)$$

Ceci confirme les résultats de Raupach & Legg (1984). Cette surestimation n'est généralement pas considérée comme limitante et sa contribution diminue quand X augmente (Ryden & McNeill, 1984); Denmead (1983) estime qu'il suffit d'appliquer une correction empirique systématique pour avoir une bonne estimation des flux d'ammoniac par cette méthode. En pratique, les mesures de NH_3 devraient être faites sur des périodes courtes pendant lesquelles les vitesses de vent seraient peu fluctuantes. Leuning *et al.* (1985) montrent que cette précaution n'est même pas nécessaire.

Une autre limite est liée à la taille de la parcelle : Gordon *et al.* (1988) estiment que plus le disque épandu est petit, plus la variabilité de l'estimation du flux augmente. Ils en concluent que les résultats sont difficilement comparables entre placettes de rayons très différents. Cette variabilité des flux s'ajoute aux autres problèmes rencontrés sur petites parcelles (pratiques agricoles difficiles à reproduire et effet oasis).

Dans le cas d'une prairie pâturée où la distribution des sources est très hétérogène, les flux sont différents selon la position où ils sont mesurés. La concentration du niveau bas des mesures peut varier du simple au double (Ryden & McNeill, 1984); Ryden & McNeill (1984) montrent qu'un espace libre de 1,5 m de rayon autour du mât limite l'effet des sources locales et qu'ainsi l'hétérogénéité n'a plus d'influence sur les flux mesurés.

Cette méthode présente l'avantage indéniable de pouvoir s'appliquer sur des parcelles de taille supérieure aux micro-parcelles présentées précédemment. Elle est ainsi plus fiable que les techniques des enceintes ou des bilans. Différents auteurs l'utilisent pour étudier l'effet de différents facteurs sur la volatilisation et pour sa modélisation (Menzi *et al.*, 1996). Les émissions sur ces surfaces doivent être beaucoup plus fortes que pour les surfaces environnantes (Schjoerring, 1995). Il est ainsi parfois difficile de comparer plusieurs traitements mis en place simultanément en raison de l'impossibilité de bien les séparer spatialement (Stevens & Logan, 1987). Même si cette méthode est facile à mettre en place, elle demande beaucoup de main d'oeuvre ensuite pour le suivi, en raison du nombre de niveaux de mesure et du type d'analyseurs généralement retenu (piégeage) non automatique (Wilson *et al.*, 1982; Schjoerring *et al.*, 1992).

Méthode du bilan de masse à un niveau : Zinst, TPS

Une partie de ces problèmes est résolue avec le développement de la méthode dite "Zinst" ou de la "solution du profil théorique de diffusion" (theoretical profil shape solution : TPS) évoquée par Beauchamp *et al.* (1978), développée par Wilson *et al.* (1982, 1983) et reprise par Wilson & Shum (1992) (TPSW).

Un modèle de diffusion est utilisé pour prédire la valeur normalisée du produit de la vitesse du vent avec la concentration en fonction de la hauteur. Le modèle est basé sur une description statistique de la turbulence et applique le concept de la diffusion théorique des particules à la diffusion dans la couche de surface, dans les cas où les conditions sont stables. Les données expérimentales permettent de vérifier que le modèle de diffusion fournit une représentation adéquate de la forme des profils (Beauchamp *et al.*, 1978; Wilson *et al.*, 1982).

Cette technique a été reprise par McInnes *et al.* (1985) qui se sont basés sur la solution proposée par Philip (1959) (TPSP). Elle permet de calculer le flux en tenant compte des changements de fetch, et des conditions de stabilité (longueur de Monin-Obukhov).

b. Méthodes des corrélations

Ces méthodes ne sont évoquées ici que pour mémoire. Elle ne sont, en effet, pas applicables à l'ammoniac pour l'instant. Ce sont pourtant les meilleures méthodes micrométéorologiques de mesure de flux : elles sont directes et ne requièrent que peu d'hypothèses (Desjardins *et al.*, 1993; Denmead, 1993).

Méthode des corrélations turbulentes

Cette méthode demande de pouvoir mesurer les concentrations en ammoniac atmosphérique à une fréquence de 10 Hz. Le flux vertical du scalaire considéré (température, vapeur d'eau, particule, molécule de gaz) en un point est en effet obtenu à partir de la covariance entre les fluctuations de la concentration de ce scalaire et les fluctuations de la vitesse verticale du vent

(Desjardins *et al.*, 1993). Il n'existe cependant pas d'analyseur d'ammoniac qui combine fiabilité sur le terrain et constante de temps de cet ordre de grandeur; les constantes de temps des analyseurs de terrain sont de plus d'une minute, voire plusieurs heures (voir partie suivante).

Méthode des corrélations conditionnelles (échantillonnage conditionnel ou accumulation)

Dans ce cas, la mesure rapide est remplacée par un échantillonnage rapide en fonction du signe de la vitesse verticale du vent (Businger & Oncley, 1990; Desjardins *et al.*, 1993). Elle nécessite de stocker momentanément l'air à analyser dans des sacs. Or on a vu que la réactivité de l'ammoniac interdisait une telle procédure.

c. Méthodes des gradients

Ces méthodes sont basées sur le fait que l'on peut assimiler le transport de l'ammoniac, ou d'un autre scalaire, à un processus de diffusion. Le principe du calcul du coefficient du transfert est différent entre les méthodes aérodynamiques et la méthode du rapport de Bowen.

Les applications pratiques de ces méthodes sont limitées aux situations pour lesquelles l'air est passé au-dessus d'une surface homogène suffisamment longue pour que les profils de concentration en ammoniac (ou autre scalaire) soient en équilibre avec le taux d'émission local (ou de dépôt), et que les gradients horizontaux de concentration soient négligeables. Pour des fetchs de 100 m, les hauteurs maximales de mesures sont de l'ordre de 1 m (Denmead & Raupach, 1993).

Méthode aérodynamique et méthode aérodynamique simplifiée

La méthode aérodynamique consiste à déterminer ce coefficient d'échange au moyen de mesures de vitesses de vent et de températures à différentes hauteurs au-dessus de la surface du sol (Denmead, 1983; Denmead & Raupach, 1993). Elle permet de prendre en compte l'effet de la stratification des basses couches atmosphériques par le biais de corrections de stabilité, issues de la théorie des similitudes de Monin & Obukhov (1954).

Elle est donc relativement lourde à mettre en place, en raison du nombre de niveaux de mesure de température, de vitesse du vent et surtout de concentration en ammoniac (Denmead *et al.*, 1978; Schjoerring, 1995). Pour mesurer les émissions d'ammoniac après un apport d'urée-ammonitrate sur maïs, Harper & Sharpe (1995) ont ainsi utilisé 6 niveaux de mesure dans la couche de surface, 2 dans le couvert (à 1/3 et 2/3 de la hauteur) et 1 à la surface du sol. Les calculs itératifs sont aussi longs. Elle est en revanche très précise.

Itier (1981) a proposé une méthode aérodynamique simplifiée permettant de calculer le coefficient de transfert avec les mesures de température et de vitesse du vent à deux niveaux seulement, quel que soit l'état thermodynamique des couches de surface (Itier, 1980 et 1981).

$$\text{Soit } \Phi_{oNH_3} = K \times \Delta u \times \Delta \rho_{NH_3} \qquad (1.A.7)$$

où Δu et $\Delta \rho_{NH_3}$ sont les gradients de vitesse de vent et de concentration en ammoniac entre les deux niveaux de mesure z_1 et z_2, et :

$$K = k^2 / \left(\ln \left(\frac{z_2}{z_1} \right) \right)^2 \qquad (1.A.8)$$

où k est la constante de von Karman ($k = 0{,}4$).

Lorsque l'air froid est près du sol, comme c'est le cas la nuit (inversion nocturne), les échanges convectifs sont réduits par rapport aux conditions de neutralité thermique.

En cas de stabilité très forte, le flux d'ammoniac est une fraction de Φ_{oNH_3} :

$$\text{si } \Delta T > 7 \times \frac{(\Delta u)^2}{\Delta z} \quad \text{alors} \quad \Phi_{NH_3} = \frac{\Phi_{oNH_3}}{10} \tag{1.A.9}$$

En cas de stabilité pour laquelle les forces de gravité n'ont pas encore inhibé la turbulence :

$$\text{c'est-à-dire si } 0 < \Delta T < 4 \times \frac{(\Delta u)^2}{\Delta z} \text{ alors } \Phi_{NH_3} = \Phi_{oNH_3} \times \left(1 - \frac{\Delta T \times \Delta z}{6 \times \Delta u^2}\right)^2 \tag{1.A.10}$$

Lorsque l'air chaud est près du sol, comme c'est le cas le jour, les échanges convectifs sont plus importants qu'au voisinage de la neutralité thermique.

En cas de convection réellement mixte (instabilité légère) :

$$\text{soit pour } -30 \times \frac{(\Delta u)^2}{\Delta z} < \Delta T < 0, \ \Phi_{NH_3} = \Phi_{oNH_3} \times \left(1 - K_R \times \frac{|\Delta T|}{(\Delta u)^2}\right) \tag{1.A.11}$$

$$\text{avec } K_R = 16 \times \frac{gz}{T} \times \ln\left(\frac{z_2}{z_1}\right) \tag{1.A.12}$$

où g est l'accélération de la pesanteur (g = 9,81 m/s^2), T la moyenne arithmétique des températures aux deux niveaux de mesure et z la moyenne quadratique de z_2 et z_1.

Au milieu d'une journée d'été, par vent calme, la convection est presque uniquement libre. L'instabilité thermique est très forte :

$$\Phi_{NH_3} = \alpha' \times (-\Delta T)^{3/2} \tag{1.A.13}$$

$$\text{avec } \alpha' = 1,3 \times \left(\frac{g}{T}\right)^{1/2} \times \left(5,2 \times (z_1^{-1/3} - z_2^{-1/3})^{3/2}\right) \tag{1.A.14}$$

1,3 correspond au coefficient de proportionnalité entre convection totale et convection naturelle.

Ces calculs sont récapitulés sur la figure 1.A.7.

La méthode aérodynamique a été employée récemment pour la mesure des flux d'ammoniac (Harper & Sharpe, 1995; Schjoerring, 1995); en revanche, la méthode aérodynamique simplifiée, n'a jamais été appliquée à la mesure des flux d'ammoniac, bien qu'elle ait souvent été utilisée pour les flux d'évapotranspiration (Itier, 1981) et les flux de dioxyde de carbone (Bethenod *et al.*, 1991) d'une culture. La limite principale à son application aux mesures de flux d'ammoniac était liée aux capteurs d'ammoniac (précision, rapidité... : voir chapitre 1.B de l'annexe 1).

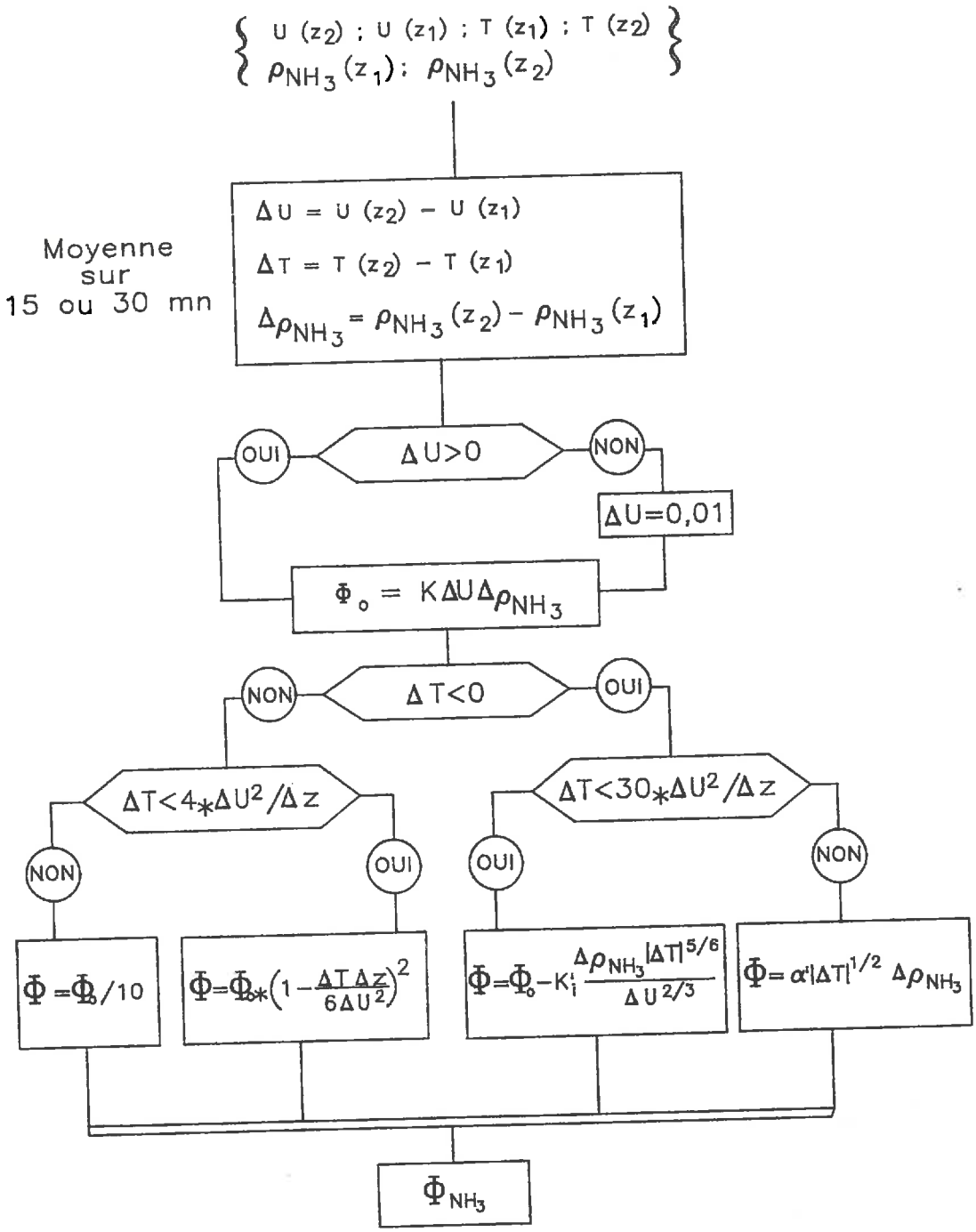


Figure 1.A.7 : organigramme de calcul du flux d'ammoniac par la méthode aérodynamique simplifiée (d'après Itier, 1980 et 1981)

Méthode du rapport de Bowen

Le coefficient du transfert est calculé à partir de la mesure du rayonnement net, du flux de chaleur dans le sol et des profils de température et d'humidité de l'air, à partir des relations entre le rayonnement net et les autres densités de flux, et du rapport de Bowen.

Le rapport de Bowen, β, est tel que : $\beta = \frac{H}{\lambda E} = \frac{c_p}{\lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial r}$ (1.A.15)

où r est le rapport de mélange (kg/kg), c_p la chaleur massique à pression constante (J/kg/K), λ la chaleur latente de vaporisation de l'eau (J/kg) et T la température.

et $H = \frac{\beta}{1+\beta} \times (R_n - G)$ (1.A.16)

et $\lambda E = \frac{1}{1+\beta} \times (R_n - G)$ (1.A.17)

Il n'est donc pas nécessaire d'introduire de corrections de stabilité. Cette méthode ne requiert pas de mesure de gradient de vitesse du vent.

Les deux limites principales de cette méthode résident dans l'estimation précise du gradient d'humidité, pour laquelle une méthode a été proposée par Cellier & Olioso (1993) et dans l'estimation du rayonnement net et du flux de chaleur dans le sol. Ainsi, par temps couverts ou la nuit, lorsque ces flux sont faibles ($R_n < 50$ W/m^2), la précision de leur mesure ne permet pas une bonne estimation des flux d'ammoniac (Fowler & Duyzer, 1989).

Cette méthode présente les avantages d'être moins sensible à la longueur du fetch, de permettre des mesures de flux sur des sites légèrement vallonnés, pendant de longues périodes (Cellier & Brunet, 1992; Cellier & Olioso, 1993).

5. Etudes comparatives des flux estimés par ces diverses méthodes

a. Méthode des bilans - méthode des enceintes

Termeer & Warman (1993) ont suivi simultanément au laboratoire, dans des enceintes fermées, le bilan en azote ammoniacal du sol et du lisier (bilan ^{14}N), et les pertes effectives d'ammoniac par prélèvement direct de l'atmosphère de ces enceintes. Il n'y a pas accord entre la somme des deux et la quantité d'azote ammoniacal apportée par le lisier. Le défaut est imputé à la nitrification. Cette expérience confirme les biais de l'estimation des pertes par volatilisation d'ammoniac à l'aide de bilans d'azote sans marquage.

Hargrove & Kissel (1979) ont comparé la méthode de mesure des flux en laboratoire avec une chambre de volatilisation décrite par Fenn & Kissel (1973), la méthode directe au champ d'enceintes ventilées de Kissel *et al.* (1977) et une méthode indirecte de réponse des plantes à la fertilisation azotée. Il montrent que les flux mesurés au champ sont plus faibles que ceux mesurés en laboratoire, dans ces conditions.

Hoff *et al.* (1981) ont suivi parallèlement, au champ, le défaut de bilan en azote (bilan ^{14}N) et les émissions dans des enceintes fermées par une méthode directe (Kissel *et al.*, 1977). Ils montrent que les différences entre les deux méthodes ne résultent que des différences de vitesses de vent : le passage de l'air dans les enceintes fermées correspond à une vitesse de vent nulle. La méthode des enceintes fermées conduit, dans ce cas à une sous-estimation des pertes, observation confirmée par Marshall & Debell (1980). Ils calculent un coefficient d'efficience des enceintes fermées par

rapport aux enceintes ouvertes, et l'appliquent aux mesures en chambre fermée, pour estimer les pertes au champ. Les conditions de vent au champ peuvent être très différentes de celles observées lors de la mesure d'efficience, ce qui rend cette manière de procéder abusive.

Plusieurs études ont comparé les flux mesurés avec les enceintes dynamiques de Kissel *et al.* (1977) ("forced-draft technique") et les défaut de bilan ^{14}N (Black *et al.*, 1985) et ^{15}N (Marshall & Debell, 1980; Hargrove *et al.*, 1987). Marshall & Debell (1980) trouvent que les flux sont sous-estimés par rapport au défaut de bilan. Hargrove *et al.* (1987) montrent les flux peuvent être, suivant les cas, sous-estimés ou surestimés. Ceci est liée aux perturbations induites par la mise en place du socle des enceintes dans le sol, à la modification des conditions environnementales dans l'enceinte et à une mauvaise reproduction des techniques culturales sur les micro-placettes. Même si, par effet de compensation, les cumuls sont semblables, la dynamique de la volatilisation d'ammoniac décrite est très différente (Black *et al.*, 1985).

Ces constats remettent en question la validité des résultats trouvés avec des enceintes, même au champ.

Marshall & Debell (1980) ont comparé entre elles trois type d'enceintes. Ils ont montré que les flux mesurés avec des enceintes fermées dynamiques au laboratoire, des enceintes fermées statiques au champ et des enceintes semi-ouvertes statiques au champ étaient très différents. Mais la classification entre méthodes dépend des conditions d'utilisation.

b. Méthodes sur petites surfaces et méthodes micrométéorologiques

Dans le but de valider la méthode du bilan de masse, Denmead *et al.* (1977) ont comparé les flux estimés par cette méthode et ceux estimés par défaut de bilan, avec marquage à l'azote 15. Les pertes ont été très faibles : pour un apport de 107 kg de N/ha, la méthode du bilan permet de retrouver 106 ±15 kg de N/ha dans le sol, et la méthode du bilan de masse estiment les pertes à 0,96 ± 0,04 kg de N/ha. Ils estiment ainsi que les deux méthodes concordent. Ils ont surtout montré que l'erreur sur les deux méthodes était très différente. Marshall & Debell (1980) ont en revanche trouvé que les pertes mesurées avec la méthode Zinst étaient inférieures à celles mesurées par défaut de bilan. Cette différence est probablement le fait des autres composés azotés pris en compte par la méthode du défaut de bilan.

Plusieurs expérimentations ont été mises en place pour comparer les flux mesurés avec des tunnels de ventilation aux flux mesurés sur des parcelles circulaires avec la méthode du bilan de masse (Ryden & Lockyer, 1985; Bussink *et al.*, 1994). Il ressort de ces comparaisons que les pertes ne sont pas significativement différentes uniquement si la vitesse du vent dans les tunnels est ajustée à celle du vent à l'extérieur mesurée à 25 cm au-dessus de la surface du sol, ce qui correspond à la hauteur moyenne du tunnel, et si les tunnels sont déplacés après une pluie.

c. Méthodes micrométéorologiques entre elles

Les comparaisons entre les flux calculés avec la méthode du bilan de masse classique et les méthodes des profils théoriques (TPSW et TPSP) montrent que les densités de flux calculées sont très proches (McInnes *et al.*, 1985; Sommer *et al.*, 1995). Cependant, les variations sont plus fortes pour la méthode proposée par Wilson *et al.* (1982) que pour celle de McInnes *et al.* (1985) : le bruit de fond est plus élevé.

6. Conclusion

De toutes les méthodes présentées ici, il ne fait aucun doute que les méthodes micrométéorologiques doivent être préférées aux autres pour faire des mesures représentatives des conditions réelles. Elles ne modifient ni les conditions environnementales, ni les processus du sol; elles sont automatisables, et permettent le suivi en continu des flux gazeux; elles s'appliquent à de grandes surfaces, et fournissent ainsi une mesure d'un flux moyen sur une parcelle agricole, ce qui minimise le problème de l'échantillonnage dû aux fortes variations spatiales des flux.

Cependant, il est possible d'utiliser chacune des méthodes présentées ci-dessus, à condition d'avoir pleinement conscience des limitations de chacune et de sa spécificité.

Par exemple, les méthodes des enceintes, si elles sont, à juste titre, controversées pour la validité de leurs mesures, sont les mieux adaptées à une étude d'investigation dans un système dont on ne sait s'il émet ou, absorbe de l'ammoniac. En revanche, si on désire aller plus loin et connaître la valeur de ce flux, une méthode micrométéorologique lui sera préférée.

Les tunnels de volatilisation ont souvent été utilisés pour l'étude des facteurs de la volatilisation d'ammoniac (Thompson *et al.*, 1990 a et b). Les auteurs ne peuvent prétendre donner une estimation des flux réels des écosystèmes étudiés, mais ils peuvent comparer les traitements entre eux, et en déduire les modalités d'action des facteurs sur le processus étudié.

Les différences de méthodes de mesure sont une des explications de la diversité et de la contradiction apparente de certains résultats observés lors de l'étude des facteurs influençant la volatilisation. Il est très important de ne comparer les résultats d'une expérimentation qu'avec une autre expérimentation mettant en oeuvre la même méthode ou une méthode comparable, et en tenant compte aussi des conditions environnementales.

Les types de méthodes les mieux adaptées aux mesures de flux en conditions terrain sont les méthodes des chambres et les méthodes micrométéorologiques (Denmead & Raupach, 1993). Les méthodes micrométéorologiques sont en général préférées aux méthodes des enceintes : elles ne perturbent pas les conditions d'échange. La limitation la plus importante à l'utilisation des méthodes micrométéorologiques est en général le manque d'analyseurs qui combinent précision, réponse rapide, fonctionnement en continu, adaptation aux conditions de terrain, et faible coût (Denmead & Raupach, 1993). Parmi les méthodes micrométéorologiques, la méthode du bilan de masse s'applique sur des surfaces plus petites et est moins restrictive quant à la rapidité et la précision des analyseurs. Même si les analyseurs répondant à ces critères se développent depuis quelques années, notamment pour les gaz comme le protoxyde d'azote et le méthane, les méthodes des chambres continueront à être employées, du fait de leur portabilité, de la taille réduite de la surface expérimentale requise et pour leur universalité (elles sont adaptée à tous les gaz).

Le tableau 1.A.2 récapitule les spécificités, les intérêts et les inconvénients de chacune des méthodes évoquées applicables au champ, les mesures nécessaires au calcul du flux, et le cadre conseillé pour leur utilisation.

Tableau 1.A.2 : caractéristiques des méthodes de mesure des flux d'ammoniac au champ

avec :
C = concentration atmosphérique en ammoniac
U = vitesse du vent

Méthode	directe / indirecte	perturbation des conditions environne-mentales	reproduction des pratiques agricoles (outils, surface)	taille de la surface expérimentale	mesures nécessaires pour le calcul du flux	cadre conseillé d'utilisation
bilan 14N sol	indirecte	peu	assez bonne ou parfaite	10 m^2 à 1 ha	^{14}N organique (sol) ^{14}N minéral : NH_4^+ et NO_3^-	pas de lessivage (laboratoire)
bilan 14N rendement	indirecte	peu	assez bonne ou parfaite	10 m^2 à 1 ha	^{14}N organique (sol et plante) ^{14}N minéral : NH_4^+ et NO_3^-	
bilan 15N sol	indirecte	peu	pas très bonne	10zaine m^2	^{14}N organique (sol) ^{14}N et ^{15}N minéral : NH_4^+ et NO_3^-	étude des mécanismes et des cinétiques
bilan 15N rendement	indirecte	peu	pas très bonne	10zaine m^2	^{14}N organique (sol et plante) ^{14}N et ^{15}N minéral : NH_4^+ et NO_3^-	
enceintes statiques	directe	beaucoup	parfaite	0,01 à 1 m^2	$(dC/dt)_{t=0}$ ou $(C_{équilibre} - C_0)$	pas pour l'ammoniac
enceintes dynamiques	directe	beaucoup	parfaite	0,01 à 1 m^2	$(dC/dt)_{t=0}$ ou $(C_{équilibre} - C_0)$ débit dans l'enceinte	étude prospective
tunnels de ventilation	directe	beaucoup	pas très bonne	1 à 10 m^2	C en entrée et sortie du tunnel U dans le tunnel	étude du déterminisme
corrélations	directe	pas du tout	parfaite	1 à 10 ha	C' et u'	pas pour l'ammoniac
bilan de masse	indirecte	pas du tout	assez bonne	quelques ares	C moyenne à 5 ou 6 niveaux U moyen à 5 ou 6 niveaux	quantification sur de petites surfaces
Zinst	indirecte	pas du tout	assez bonne	quelques ares	C moyenne à 1 niveau U moyen à 1 niveau	
rapport de Bowen	directe	pas du tout	parfaite	moins d'1 ha à 10 ha	Rn, G gradient de T, gradient de U gradient de HR, gradient de C	quantification sur de petites ou grandes surfaces
aéro-dynamique	directe	pas du tout	parfaite	1 à 10 ha	U, T, et C à plus de 2 niveaux	quantification sur de grandes surfaces homogènes
aéro-dynamique simplifiée	directe	pas du tout	parfaite	1 à 10 ha	U, T, et C à 2 niveaux	

B. Analyse de la concentration en ammoniac atmosphérique

Dans ce chapitre, nous n'avons détaillé que les méthodes classiquement utilisées pour la mesure des concentrations et des flux d'ammoniac sur parcelles agricoles. Les autres méthodes existantes ne sont citées que pour mémoire, puisque leur utilisation n'est pas généralisée.

1. Analyse en phase gazeuse

a. Principe général

Le principe de la mesure de la concentration en phase gazeuse est l'absorption ou l'émission d'une longueur d'onde spécifique par l'ammoniac, ou éventuellement un dérivé de l'ammoniac. Le maximum d'absorption de l'ammoniac se situe dans l'infrarouge, dans la bande 200-300 nm. Toutes les précautions doivent alors être prises pour qu'il ne soit pas adsorbé sur les surfaces des tubes et des chambres de mesure. Bigelow *et al.* (1983) montrent qu'il est important d'opérer à une température élevée (> 105°C), pour minimiser l'absorption de l'ammoniac par la vapeur d'eau.

b. Spectrométrie d'absorption différentielle

Elle est basée sur l'absorption directe par l'ammoniac (Mennen *et al.*, 1993). La source émettrice est une lampe en xénon à haute pression qui génère une lumière blanche dans la bande de longueur d'onde 200-1000 nm. La lumière se propage sur une distance de quelques dizaines à quelques centaines de mètres, au-dessus de la zone d'étude. La lumière reçue est ensuite condensée par un miroir concave pour être transmise par une fibre optique jusqu'au détecteur, constitué d'un photomultiplicateur et d'un banc optique, qui mesure l'absorption sur 200-300 nm.

Cette méthode, adaptée aux mesures au champ, est la plus directe de toutes, puisqu'elle ne nécessite aucun prélèvement. Elle intègre la variabilité de la concentration atmosphérique. Sa limite de détection est de 4 $\mu g/m^3$ pour des moyennes sur 3 mn, et 0,9 pour 60 mn. Elle n'a cependant été utilisée jusqu'à présent que dans le cadre de comparaison de méthodes (Mennen *et al.*, 1993; Sommer *et al.*, 1995), dans des conditions spécifiques.

c. Spectrométrie à diode laser accordable

Des diodes laser accordables ont été récemment utilisées pour des mesures de concentration atmosphérique en ammoniac (Schiff *et al.*, 1983; Fox *et al.*, 1988). L'analyse en spectroscopie est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge émis par une diode par les molécules d'ammoniac dans une cellule à basse pression. Cependant, outre les difficultés de mise en pratique de cette méthode et les coûts qui lui sont inhérents (Keuken *et al.*, 1988), la réactivité de l'ammoniac avec toutes les surfaces peut être une source de biais non négligeable.

d. Dérivée première et dérivée seconde du spectre d'absorption (derivative or second derivative spectroscopy)

Hager (1973) explique comment améliorer la spécificité des méthodes de spectrométrie en utilisant en plus de l'absorption dans une gamme de longueurs d'onde donnée, la dérivée de l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde. L'utilisation de la dérivée seconde du

spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet d'améliorer encore la qualité du signal analysé (Hager, 1973; O'Haver, 1979).

Pour générer des longueurs d'onde variables dans le temps, plusieurs techniques sont possibles (O'Haver, 1979). Hager (1973), O'Haver (1979) et Izumi & Nakamura (1981) utilisent un modulateur de longueurs d'onde, tel que l'intervalle de modulation reste faible comparé à la bande spectrale d'absorption (200-220 nm pour l'ammoniac). Avec la première harmonique, ils obtiennent la dérivée première du spectre, et avec la seconde harmonique, la dérivée seconde.

Cette méthode est relativement précise en théorie (1 ppbv pour Hager, 1973). En pratique, elle dépend des appareils (0,5 ppmv pour Izumi & Nakamura, 1981; quelques ppbv pour Bigelow *et al.*, 1983). Sa constante de temps est longue (5 mn pour Bigelow *et al.*, 1983).

e. Photofragmentation et fluorescence induite

Williams *et al.* (1992) présentent une méthode optique, pour laquelle la succession des étapes est très rapide (2-10 µs). Les molécules de NH_3 sont coupées en un photofragment NH et en hydrogène, par réaction avec deux photons émis dans l'ultra violet (193 nm) (rayon laser). Une deuxième excitation à 450 nm (rayon laser) est à l'origine d'une émission en fluorescence, dans une fenêtre spectrale spécifique (près de 326 nm).

Cette méthode permet de mesurer des concentrations atmosphériques avec une bonne précision : la limite de détection est inférieure à 5 pptv, et la précision à 100 pptv, pour une période d'intégration d'une minute est de 15%. Les interférences des autres composés azotés volatils et de l'humidité de l'air sont minimes, moyennant quelques précautions.

f. Absorption d'un rayon lumineux induisant une augmentation de température

Différentes techniques sont basées sur une absorption d'un rayon lumineux suivie d'une augmentation de température (figure 1.B.1, de Vries, 1994). Le principe est basé sur le dédoublement des raies spectrales sous l'action d'un fort champ électrique ajusté (effet Stark) (Sauren *et al.*, 1993) et la libération de chaleur par les vibrations induites par excitation des molécules d'ammoniac avec une lumière infrarouge (laser CO_2).

Comme la température à l'intérieur de la cellule change temporairement et que son volume est constant, une onde de pression est induite. L'onde de pression est transformée en un signal acoustique, qui est détecté par des microphones et converti en concentrations. On parle alors de détection photoacoustique (PA) (Mennen *et al.*, 1993; Sauren *et al.*, 1993).

Les autres méthodes de détection exploitent la modification de l'indice de réfraction induite par augmentation de la température (de Vries, 1994). La modification de la distance focale qui en résulte est mesurée comme une modification de la puissance arrivant sur une surface bien définie : on parle de détection par lentilles thermiques (TL). Les effets thermiques peuvent être détectés par interférométrie (I) : le rayon lumineux est divisé en deux rayons; celui qui traverse la région où l'indice de réfraction est altéré voit sa longueur de parcourt optique modifiée, l'autre n'est pas influencé; la combinaison de ces deux rayons conduit à une modification des interférences par rapport à deux rayons non modifiés. La méthode dite de déviation photothermique (PTD) utilise un second rayon laser, qui passe à travers la région où l'indice de réfraction est modifié; l'angle de déviation est une mesure du nombre de molécules absorbantes.

Selon les conditions expérimentales, les molécules de dioxyde de carbone et d'eau ne donnent pas lieu à un effet "Stark" (pour des longueurs d'onde de 10,346 µm, Sauren *et al.*, 1993), ou cet effet est corrigé dans une longueur d'onde voisine dans laquelle l'ammoniac ne présente pas d'effet de dédoublement spectral (à 9,22 µm, correction à 9,23 µm, Mennen *et al.* 1993).

La limite de détection est de 0,5 à 2-3 ppbv, selon les modes de détection retenus et pourrait être abaissée en utilisant une tension pour le champ électrique encore plus élevée, une cellule

photoacoustique plus petite... (Sauren *et al.*, 1993). Les constantes de temps des analyseurs par déviation photothermique sont d'un dixième de seconde. Mais ces analyseurs n'ont trouvés des applications qu'en biologie, jusqu'à présent (de Vries, 1994).

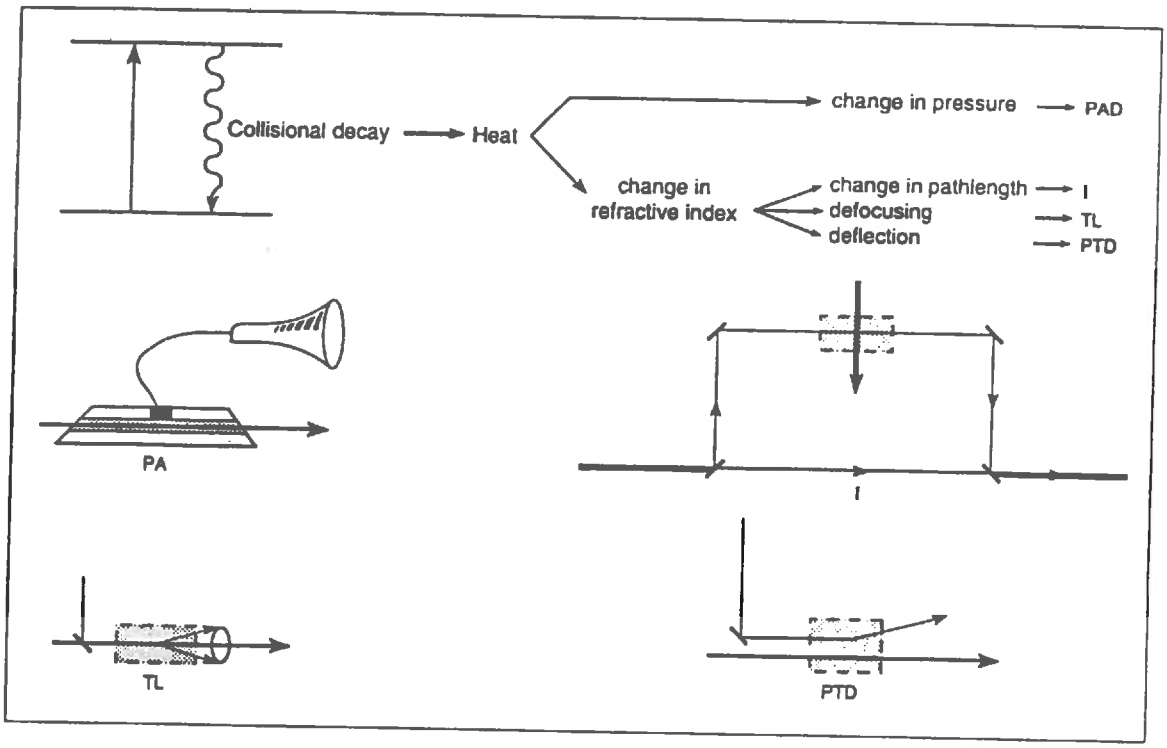


Figure 1.B.1 : quatre schémas différents utilisant l'augmentation de la température par absorption du rayon lumineux; le rayon laser excité est indiqué par une flèche traversant l'aire ombrée (de Vries, 1994)

PA :	photoacoustique	TL :	lentille thermique
I :	interférométrie	PTD :	déflexion photothermique

g. Chimiluminescence ou pyrochimiluminescence

Le principe de l'analyse en chimiluminescence est basé sur la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone (Stevens & Hodgeson, 1973) :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + h\nu \quad (\nu > 600\ nm)$$

L'ammoniac est transformé en monoxyde d'azote par chauffage à environ 700°C sur un métal (serpentin en métal) qui peut être de l'or, du platine, de l'inox, du vanadium ou du tungstène (Fahey *et al.*, 1985). Il est important que la température soit de plus de 500°C, sinon une réaction entre l'ammoniac et le monoxyde d'azote réduit le rendement du convertisseur (Keuken *et al.*, 1989) selon la réaction (Gajewski *et al.*, 1987) :

$$4\ NH_3 + 6\ NO \rightarrow 5\ N_2 + 6\ H_2O$$

L'air en sortie du convertisseur est mélangé avec de l'ozone dans une chambre de réaction, où la température et la pression sont contrôlées. L'ozone est produit dans l'appareil par induction d'une forte différence de potentiel (16 kV) dans de l'air sec entre deux électrodes. La réaction entre les

molécules de monoxyde d'azote et d'ozone est à l'origine d'une émission de photons, et l'intensité de la lumière émise est une fonction directe du nombre de molécules de monoxyde d'azote présentes dans la chambre de réaction. Les photons sont collectés par un tube photomultiplicateur et convertis au moyen d'une technique de comptage des photons en un signal analogique proportionnel à la concentration en NO (figure III.B.2).

Cette méthode n'est cependant pas directe, car la conversion de l'ammoniac en monoxyde d'azote s'accompagne aussi d'une conversion de certains autres composés azotés gazeux en monoxyde d'azote, comme HNO_3 et NO_2 : la concentration en NO mesurée correspond donc à la somme des concentrations en $NO_Y = NO_X + NH_3 + HNO_3$. Sur un autre circuit parallèle, NO_2 seul est converti en NO, par catalyse sur du trioxyde de molybdène chauffé à plus de 350°C : la concentration mesurée sur ce circuit correspond donc uniquement aux NO_X. En général la concentration en HNO_3 est faible par rapport à NH_3, notamment au-dessus d'une parcelle après une fertilisation organique. La différence entre la concentration en NO_Y et la concentration en NO_X donne la concentration en NH_3. La mesure est donc indirecte.

Ce type d'analyseur présente l'avantage d'être entièrement automatisable, et de donner les concentrations en continu. Cependant, la dérive du rendement des deux fours convertisseurs est très rapide et la formation de dépôt sur les parois des chambres de réaction conduit à une réduction de la sensibilité de l'analyseur (Klapheck & Winkler, 1985).

h. Conclusion

Quelle que soit la méthode de mesure de la concentration en ammoniac atmosphérique gazeux, l'analyse se fait donc *in situ*, en continu, automatiquement, ce qui représente un avantage certain pour le suivi des flux en temps réel, comme ils peuvent être pratiqués avec les méthodes micrométéorologiques. De plus, les méthodes de détection utilisées permettent d'adapter ces analyseurs à la mesure de concentration d'autres composés atmosphériques. En revanche, un seul de ces analyseurs d'ammoniac en phase gazeuse est conçu pour une utilisation au champ, les autres sont surtout utilisés en laboratoire ou pour des surveillance d'atmosphère en milieu confiné.

2. Piégeage en phase solide

a. Principe général

Le piégeage en phase solide de l'ammoniac repose sur une mise en contact de l'air avec une substance solide pour laquelle l'ammoniac a plus d'affinité que pour les autres : elle est en général acide. L'ammoniac de l'air est ensuite prélevé par réaction avec cet acide.

b. Capteurs dynamiques

Ferm *et al.* (1988) mesurent la concentration en ammoniac atmosphérique en aspirant l'air à analyser à travers un filtre sur lequel a été déposé de l'acide oxalique solide (figure 1.B.2).

Le substrat absorbant peut-être déposé sur la paroi interne d'un tube en verre de 50 cm de long, dans lequel on fait passer l'air à analyser (Ferm, 1979). Ces pièges sont alors appelés par les Anglo-saxons des "denuders" et absorbent sélectivement l'ammoniac gazeux, et pas les aérosols contenant des sels d'ammonium (Ferm, 1979). Cependant, ces pièges doivent être extrêmement longs pour que l'efficience d'absorption soit satisfaisante (Possanzini *et al.*, 1983). Le rapport entre le volume d'air et la surface d'échange entre l'air et le substrat solide est en effet très faible. Les rendements de piégeage peuvent atteindre plus de 90% (Williams *et al.*, 1992).

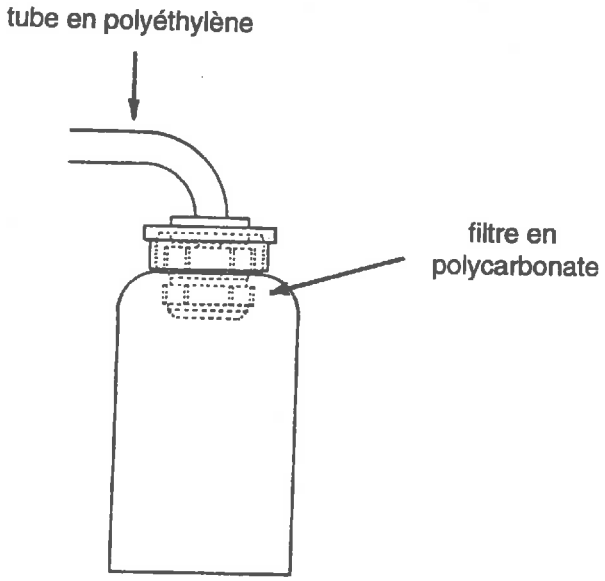


Figure 1.B.2 : schéma du capteur dynamique avec piégeage sur un filtre (Ferm *et al.*, 1988)

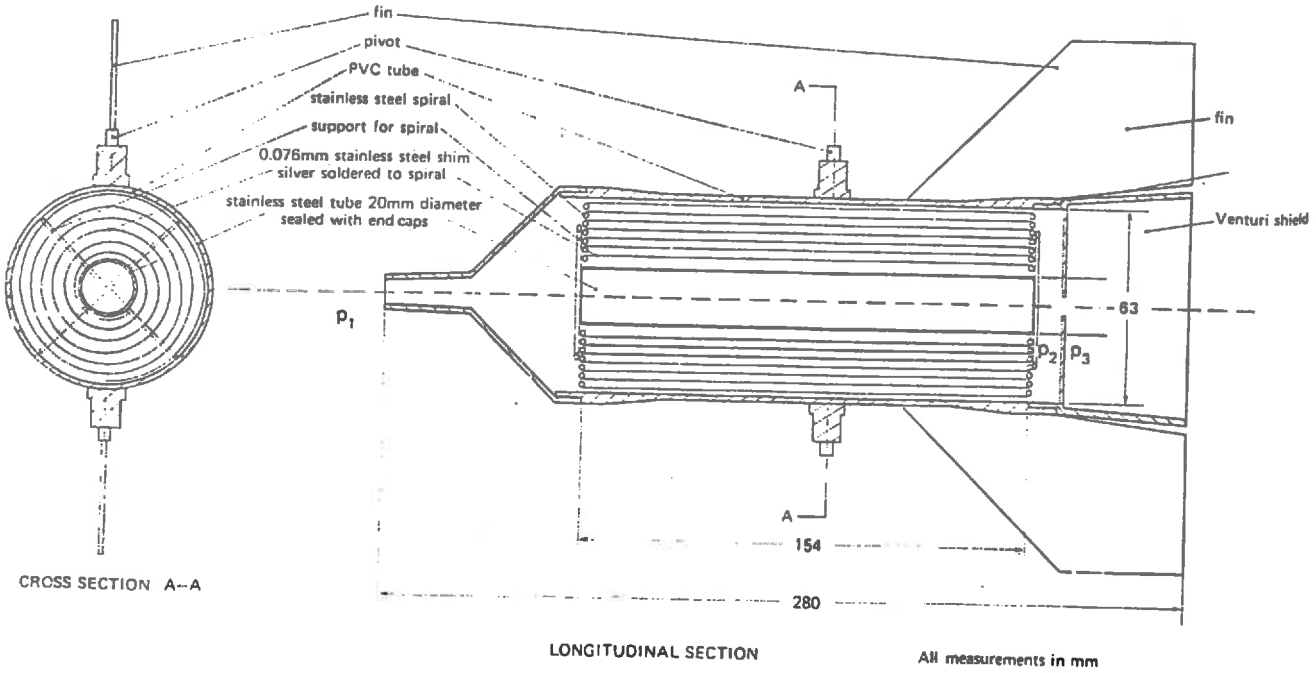


Figure 1.B.3 : schéma du capteur passif intégré d'ammoniac en forme de navette (Leuning *et al.*, 1985)

Possanzini *et al.* (1983) proposent d'utiliser un système annulaire, ou l'air passe entre deux cylindres emboîtés l'un dans l'autre. Le substrat absorbant est déposé sur la face extérieure du cylindre intérieur et sur la face intérieure du cylindre extérieur. Possanzini *et al.* (1983) et Winiwarter (1989) démontrent, à partir de considérations techniques et physiques, que cette géométrie est bien supérieure à la géométrie cylindrique en terme d'efficience d'absorption, ce qui permet de diminuer les temps de prélèvement. Cette conclusion est confirmée, pour un ensemble de gaz, par les données expérimentales (Possanzini *et al.*, 1983; Winiwarter, 1989). Ces denuders peuvent être disposés verticalement (Ferm, 1979; Mennen *et al.*, 1992) ou horizontalement (McClenny *et al.*, 1982; Keuken *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1992; Wyers *et al.*, 1991; Mennen *et al.*, 1993).

c. Capteurs passifs

"Capteurs intégrés"

Des capteurs passifs ont été mis au point pour mesurer les émissions ou les dépôts d'ammoniac par des méthodes micrométéorologiques sans avoir recours aux capteurs des variables micrométéorologiques classiques. Ils utilisent l'inertie du vent comme moteur de l'air à travers le capteurs. Il n'y a donc pas besoin d'énergie électrique pour les faire fonctionner.

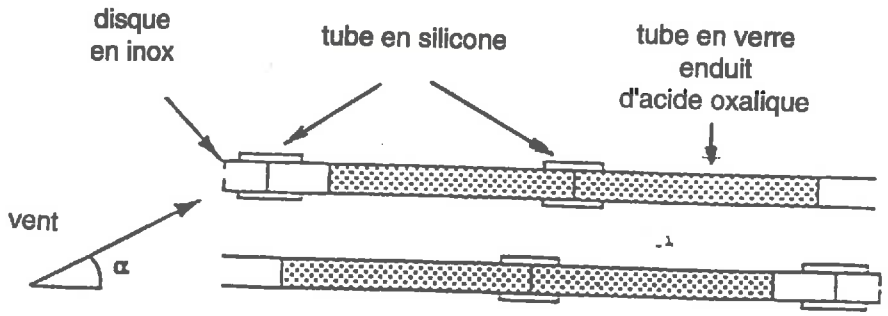
Leuning *et al.* (1985) se sont inspirés du capteur mis au point par Steen (1977). Ce capteur a une forme de navette horizontale, pointue à l'avant (entrée de l'air), cylindrique ensuite, et possédant des ailettes verticales à l'arrière (figure 1.B.3). La surface d'absorption interne est constituée d'une feuille d'inox enduite d'acide oxalo-acétique en forme de spirale, enroulée autour d'un tube fermé. Il présente donc les mêmes avantages que les capteurs annulaires, avec un surface d'absorption encore démultipliée. Grâce à des pivots et aux ailettes, cette navette reste alignée à la direction du vent. La quantité d'ammoniac piégée par ce capteur est donc proportionnel directement non pas à $\overline{u}.\overline{\rho_{NH_3}}$ mais bien à $\overline{u.\rho_{NH_3}}$. L'intérêt de ce capteur réside dans sa simplicité d'utilisation. Il est cependant réduit par le fait qu'il faille connaître le fetch, et donc, sauf pour des parcelles circulaires, mesurer la direction du vent. Ainsi, ce capteur n'est réellement valable que pour les mesures de flux sur une surface circulaire fertilisée, isolée au milieu de surfaces non fertilisées.

Schjoerring *et al.* (1992) ont mis au point un capteur passif pouvant être utilisé pour mesurer des émissions fortes et ponctuelles, après un apport d'engrais, par la méthode du bilan de masse et des flux plus faibles sur des périodes longues, par la méthode des gradients (Schjoerring, 1995). Le capteur est constitué de deux tubes en verre accolés (figure 1.B.4.a). Un disque en inox percé d'un trou est disposé à l'extrémité libre de l'un des deux tubes. Il réduit la vitesse de l'air à l'intérieur du tube et améliore l'efficience de l'absorption. La vitesse de l'air dans les tubes est proportionnelle à la vitesse du vent et au cosinus de l'angle que fait la direction du vent avec la direction longitudinale des tubes. Deux tubes sont disposés côte-à-côte et tête-bêche à l'emplacement de la mesure, perpendiculairement à la limite entre les parcelles fertilisée et non fertilisée. Grâce à cette disposition, et aux différences de diamètres d'entrée, il est possible de calculer le flux provenant de la surface émettrice et celui provenant des surfaces situées de l'autre côté. En disposant ces systèmes au milieu des quatre côtés d'une parcelle rectangulaire (Sommer, comm. pers) ou en quatre points sur les limites d'une parcelle circulaire (Schjoerring *et al.*, 1992; Sommer *et al.*, 1996), ou en disposant 2 systèmes perpendiculairement au centre d'une parcelle sur plusieurs niveaux (Schjoerring, 1995) (figure 1.B.4.b), ils calculent le flux propre de la parcelle. Il n'est alors pas nécessaire que la surface étudiée soit une surface émettrice isolée au milieu d'une zone non émettrice (Schjoerring *et al.*, 1992). Ces capteurs ne piègent cependant pas l'ammoniac lorsque les vents sont trop forts (> 10 m/s) (Sommer *et al.*, 1996). Il y a des cas de saturation, pour des

combinaisons de périodes d'échantillonnage longues et des concentrations fortes. Pour remédier à ce problème de saturation, il est possible d'utiliser des tubes plus longs, de réduire le diamètre d'entrée du disque en métal, ou de réduire la période de prélèvement (Sommer *et al.*, 1996).

Pour ces capteurs passifs, Schjoerring (1995) soulève le problème de la contamination directe par la pluie : plus la période d'échantillonnage est longue, plus le risque de contamination par la pluie lors de vents forts est grand. Il conseille donc un moyen terme d'une semaine entre manutention lourde et risque de contamination.

a)



b)

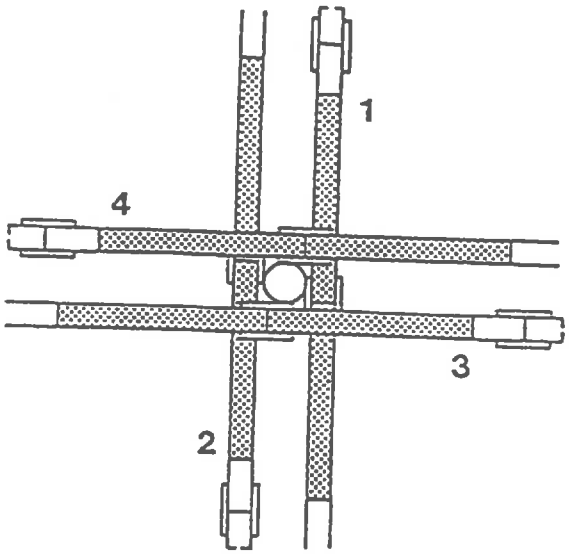


Figure 1.B.4 : capteur passif intégré de Schjoerring
a) schéma du capteur simple utilisé pour les mesures par bilan de masse en quatre points sur les bordures de la parcelle (Schjoerring *et al.*, 1992)
b) schéma du capteur utilisé sur plusieurs niveaux pour les mesures par la méthode aérodynamique (Schjoerring, 1995)

d. Substrats utilisés, mise en place, récupération et analyse

Les substrats utilisés peuvent être dissous dans un solvant (acétone, méthanol), et être déposés par passage puis évaporation de ce dernier sur les surfaces des capteurs. Ce sont alors le trioxyde de tungstène (WO_3) (McClenny *et al.*, 1982; Appel *et al.*, 1988; Williams *et al.*, 1992),

l'acide oxalique (COOH-COOH) (Appel *et al.*, 1988; Ferm *et al.*, 1988) ou oxalo-acétique, l'acide citrique (Williams *et al.*, 1992; Mennen *et al.*, 1993). Les substrats et l'azote ammoniacal qu'ils contiennent sont dissous après prélèvement par rinçage(s) avec une faible quantité d'eau. L'analyse est donc réalisée en phase aqueuse, selon les techniques présentées ci-après. Ils peuvent aussi être désorbés par chauffage comme dans le cas de le trioxyde de tungstène (350°C) (Williams *et al.*, 1992). L'analyse est alors réalisée en chimiluminescence.

Ils peuvent être déposés par chauffage, entre 50 et 70°C. La désorption est alors aussi réalisée par chauffage, entre 400° et 700°, ce qui alourdit encore l'utilisation de ces "thermo-denuders".

Des thermo-denuders cylindriques et annulaires ont été équipés d'une chaîne de désorption et d'analyse automatique en phase gazeuse, par pyrochimiluminescence (McClenny *et al.*, 1982; Keuken *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1992; Wyers *et al.*, 1991; Mennen *et al.*, 1993). Dans ce cas, les substances déposées peuvent contenir directement le métal catalysant la réaction d'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote : sulfate ferreux $Fe_2(SO_4)_3$, acide phosphorique H_3PO4, $NaMO_4$, Ag_2SO_2 et pentaoxyde de vanadium V_2O_5. Keuken *et al.* (1989) montrent que le pentaoxyde de vanadium est le plus efficace. Le trioxyde de molybdène (MoO_3) et le trioxyde de tungstène (WO_3) sont aussi couramment utilisés, le trioxyde de molybdène étant plus efficace pour les faibles concentrations (Langford *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1992).

3. Piégeage par une solution aqueuse

a. Principe général

L'ammoniac est très soluble dans l'eau. Cependant, comme la solubilisation de l'ammoniac ne résulte que d'un équilibre, le piégeage dans de l'eau pure a rarement un rendement de 100%, sauf dans le cas de piégeages dynamiques à des températures basses et pour des concentrations en ammoniac atmosphérique faibles. En utilisant la propriété de faible basicité de l'ammoniac, il est possible d'améliorer le rendement du piégeage en acidifiant la solution : l'ammoniac solubilisé est entièrement converti en ions ammonium au fur et à mesure, et les équilibres constamment déplacés dans le sens de la solubilisation de l'ammoniac (chapitre I.B). Le piégeage est d'autant plus efficace que la surface d'échange entre l'air à analyser et la solution de piégeage est importante.

L'analyse de la concentration en azote ammoniacal de la solution permet de calculer la concentration atmosphérique de l'air analysé, connaissant les volumes de solution de piégeage utilisés et les volumes d'air échantillonnés. Cette analyse peut se faire ultérieurement en laboratoire, ou directement en continu par l'analyseur.

b. Piégeage passif

Le piégeage de type passif ou statique est couramment utilisé pour mesurer des concentrations relativement faibles, sur des périodes de temps longues (de quelques jours à quelques dizaines de jours). C'est notamment le cas des études de contamination de l'air à proximité d'une ferme ou d'une zone rurale et de dépôt d'ammoniac atmosphérique (Hutchinson & Viets, 1969; Elliot *et al.*, 1971). Il est aussi utilisé pour des mesures de concentration d'ammoniac dans des enceintes (Volk, 1959; Cornforh & Chesney, 1971; Svensson & Ferm, 1993; Svensson, 1993 a et b). La solution de piégeage est alors acide. C'est le cas des substrats imprégnés avec des solutions acides, comme la laine de verre ou de quartz (Volk, 1959; Appel *et al.*, 1988), des papiers filtres Watman 41 ou 42, éventuellement disposés en série et appelés "filter-pack" par les anglo-saxons (Cornforh & Chesney, 1971; Gras, 1984; Ferm *et al.*, 1988; Williams *et al.*, 1992), ou des "solutions passives" disposées simplement dans des récipients ouverts (Hutchinson & Viets, 1969; Elliot *et al.*, 1971). Ces pièges sont des puits parfaits pour l'ammoniac atmosphérique.

Tableau 1.B.1 : exemples de dispositifs et protocoles utilisés pour la mesure de l'ammoniac gazeux par piégeage dynamique en solution aqueuse

avec d : diamètre; h : hauteur

Auteur	Solution acide : nature concentration quantité	Débit de barbotage	Système de piégeage	Système de contrôle du débit	Temps de prélèvement	Méthode d'analyse de la solution
Terman (1979)	acide borique H_3BO_4 2%	100 ml/mn à 3 l/mn	barbotage : erlenmeyer et tubes en verre			titration en retour par H_2SO_4
Denmead *et al.* (1977, 1983) Wilson *et al.*(1983)	acide sulfurique H_2SO_4 0,2 M 80 ml	12,5 l/mn	barbotage			colorimétrie
Lockyer (1984) Ryden & McNeill (1984) Stevens & Logan (1987)	acide orthophosphorique H_3PO_4 0,002 M, 20 ml ou 0,005 M, 50 ml	moyenne 5 l/mn jusqu'à 10 l/mn (pompe à diaphragme)	barbotage : tube plongeant diamètre des pores de 100 à 120 µm	valve de régulation tubeà flotteur calibré pour le contrôle	adapté aux concentrations mesurées	colorimétrie
McInnes *et al.* (1985)	acide sulfurique H_2SO_4 0,05 M 18 ml	0,2 m^3/h	barbotage	tube de pitot	2h	colorimétrie
Sommer *et al.* (1991) Sommer & Olesen (1991)	acide orthophosphorique H_3PO_4 0,005 M, 50-60 ml	5 l/mn (pompe à membrane)	barbotage : tube plongeant diamètre des pores de 100 à 120 µm		3h, 6h et 24h	colorimétrie
Moal *et al.*, 1994	acide borique H_3BO_4 4% 50 ml	4 l/mn	barbotage flacon laveur de 100 ml		variable	titration en retour par H_2SO_4 0,1 N ou 0,02 N

c. Piégeage dynamique

La technique du piégeage dynamique par "barbotage" dans une solution acide est très répandue (tableau 1.B.1) pour les mesures de flux d'ammoniac après une fertilisation azotée, avec la méthode des enceintes, notamment au laboratoire, les tunnels de ventilation, et les méthodes de bilan de masse. L'augmentation de la surface d'échange se fait par barbotage de l'air dans la solution, au moyen d'un tube plongeant. Dans ce cas, il est important de bien contrôler le volume d'air qui barbote dans la solution. L'efficacité de piégeage d'un tel dispositif est proche de 100%, pour les débits classiquement utilisés, entre 3 et 12 l/mn (généralement 5 l/mn) et des volumes de solution de quelques dizaines de ml (généralement 50 ml). Pour éviter toute contamination, la pompe aspirant l'air et le débitmètre sont placés après le barboteur.

Comme dans le cas du piégeage en phase solide, l'efficacité de piégeage est améliorée par l'utilisation des systèmes annulaires, appelés "wet-denuders", décrits par Wyer *et al.* (1993 a). Une solution très légèrement acide circule entre les deux cylindres. Par rotation simultanée des deux cylindres, la solution forme un film continu très fin sur la paroi interne du cylindre externe et sur la paroi externe du cylindre interne. Ces deux films représentent une surface d'échange très grande avec l'air qui s'écoule de manière laminaire entre ces deux cylindres pour des flux de moins de 32 l/mn. L'efficacité est encore meilleure, car le passage de l'air à analyser se fait à contre courant de la solution de piégeage. L'écoulement restant laminaire, l'absorption des aérosols contenant des sels d'ammonium est tout à fait négligeable. Ces "wet-denuders" servent de référence dans toutes les études de comparaison entre systèmes de piégeage, et ont été appliqués à d'autres gaz comme HNO_3, HCl, SO_2, H_2O_2, HNO_2 (Keuken *et al.*, 1988; Wyers *et al.*, 1993 b)...

d. Solutions de piégeage utilisées

Les acides le plus couramment utilisées sont l'acide chlorhydrique (Hargrove *et al.*, 1977), l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) (Lockyer, 1984; Stevens *et al.*, 1987; Sommer *et al.*, 1991), l'acide sulfurique (H_2SO_4) (Volk, 1959; Elliot *et al.*, 1971; McInnes *et al.*, 1986 a et b) ou le sodium sulfate acide ($NaHSO_4$) (Wyers *et al.*, 1993 a et b), l'acide oxalique (Gras, 1984; Ferm *et al.*, 1988) ou l'acide borique (H_3BO_4) (Terman, 1979; Nathan & Malzer, 1994; Moal *et al.*, 1994)...

4. Méthodologie de l'analyse de l'azote ammoniacal en solution aqueuse

a. Principes

Les différentes méthodes d'analyse de la concentration de l'azote ammoniacal en phase aqueuse après piégeage d'ammoniac atmosphérique sont celles qui sont utilisées pour l'analyse de la teneur en azote des lisiers. Une première étape avant l'analyse proprement dite consiste à séparer, isoler ou marquer les oins ammonium. La deuxième étape est la détection : les détecteurs peuvent être de type spécifique, s'ils utilisent les propriétés physico-chimiques particulières des solutés (absorption de radiations lumineuses, fluorescence, électrométrie dont pHmétrie...); ils peuvent être aussi "universels", s'ils utilisent les propriétés globales de la solution, et nécessitent alors, dans le cas de l'analyse des ions ammonium, l'élimination de la phase éluante (conductimétrie).

Titration en retour après distillation

La titration à l'aide d'une solution basique (titration en retour) (Cornforth & Chesney, 1971) ou acide (Hargrove *et al.*, 1977) repose sur les propriétés acido-basiques de cette électrolyte faible. Elle s'effectue à l'aide d'une solution colorée, et est alors relativement peu précise (Ulrich &

Williot, 1994), ou à l'aide d'un pH-mètre, ce qui la rend plus fiable. Cette technique s'utilise pour des solutions très concentrées. Elle est généralement précédée d'une distillation en milieu alcalin (PgO ou NaOH), plus efficace et plus précise (1%) en présence de MgO (Volk, 1959; Elliot *et al.*, 1971; Ferguson & Kissel, 1986; Sommer *et al.*, 1992; Moal, *et al.*, 1994), destinée à concentrer l'azote ammoniacal de la solution. La distillation avec NaOH crée des interférences par hydrolyse de composés azotés organiques (Sommer *et al.*, 1992).

Electrodes spécifiques

Il est possible d'utiliser des électrodes à membrane spécifiques aux ions ammonium (solution de chloride d'ammonium) ou de l'ammoniac gazeux (Leuning *et al.*, 1985; Sommer *et al.*, 1992), mais ces dernières ne sont pas très précises (Sommer *et al.*, 1992).

Conductimétrie

La détection par conductimétrie repose aussi sur la dissociation partielle de l'ammoniac en phase aqueuse en cation ammonium. L'ensemble de la chaîne de mesure de cette "méthode de diffusion-conductivité" est décrite par Carlson *et al.* (1990) et Wyers *et al.* (1993a). L'azote ammoniacal sous forme ion ammonium est redéplacé sous forme ammoniac par ajout d'une base forte. La solution passe le long d'une membrane semi-perméable qui ne laisse diffuser sélectivement que l'ammoniac gazeux, à raison de 30%. De l'autre côté de la membrane, l'ammoniac se dissout dans de l'eau très pure qui passe à contre-courant. C'est dans cette solution qu'est déterminée la concentration en ions ammonium par conductimétrie, à partir de laquelle est calculée la concentration totale en azote ammoniacal. La conductivité d'un ion en solution dépend de la température de la solution, et la dissociation dépend aussi de la température. C'est pourquoi une mesure de température est effectuée en même temps que la mesure de la conductivité de la solution. Cette méthode est très précise.

Colorimétrie ou spectrophotométrie

Les analyses par colorimétrie en solution aqueuse exploitent une autre propriété des ions ammonium. Des dérivés phénol des ions ammonium absorbent sélectivement dans une bande de longueur d'onde proche de celle du bleu indophénol (630 µm). Sur le principe de la réaction de Berthelot (1859), les dérivés sont obtenus par réaction des ions ammonium avec du phénol et de l'hypochlorite en présence d'un catalyseur, le nitroprusside (Weatherburn, 1967; Williams *et al.*, 1992); dans ce cas l'absorption est optimale à 625 nm. Il est aussi possible de former un complexe entre l'ion ammonium et l'acide salicylique (absorption à 660 nm) (Botha et Johnson, 1988; Bristow, 1991). La chaîne de réaction peut être automatisée. Cette méthode est spécifique de l'azote ammoniacal et les interférences sont négligeables.

Pyrochimiluminescence en phase liquide

La pyrochimiluminescence peut aussi être utilisée en phase liquide pour analyser l'azote ammoniacal de la solution (Stutte & Weiland, 1978; Stutte *et al.*, 1979).

Chromatographie ionique ou chromatographie en phase liquide

Les méthodes d'analyse par chromatographie ionique ou chromatographie en phase liquide reposent sur l'ensemble des principes présentés précédemment pour les autres méthodes, et sur d'autres principes. Les analyses sont simplement précédées par une séparation séquentielle des différents solutés. Par exemple, si le chromatographe est équipé d'une colonne échangeuse de cations et d'une membrane semi-perméable, la détection se fait par conductimétrie (Williams *et al.*, 1992). L'analyse par dérivation des ions ammonium en composés fluorescents, puis détection de la fluorescence peut se faire sur un chromatographe en phase liquide (Abshahi *et al.*, 1988).

b. Automatisation

Pour alléger la manutention après le piégeage, Lockyer (1984) a essayé d'automatiser l'analyse de l'azote ammoniacal en solution aqueuse acide, par titration en retour. La complexité du système retenu l'a amené à abandonner cette méthode, et à réaliser les analyses ultérieurement (Pain, comm. pers.). L'analyse par conductimétrie a en revanche été automatisée avec succès pour les prélèvements sur systèmes annulaires en solution aqueuse (Wyers *et al.*, 1993 a) (figure 1.B.5).

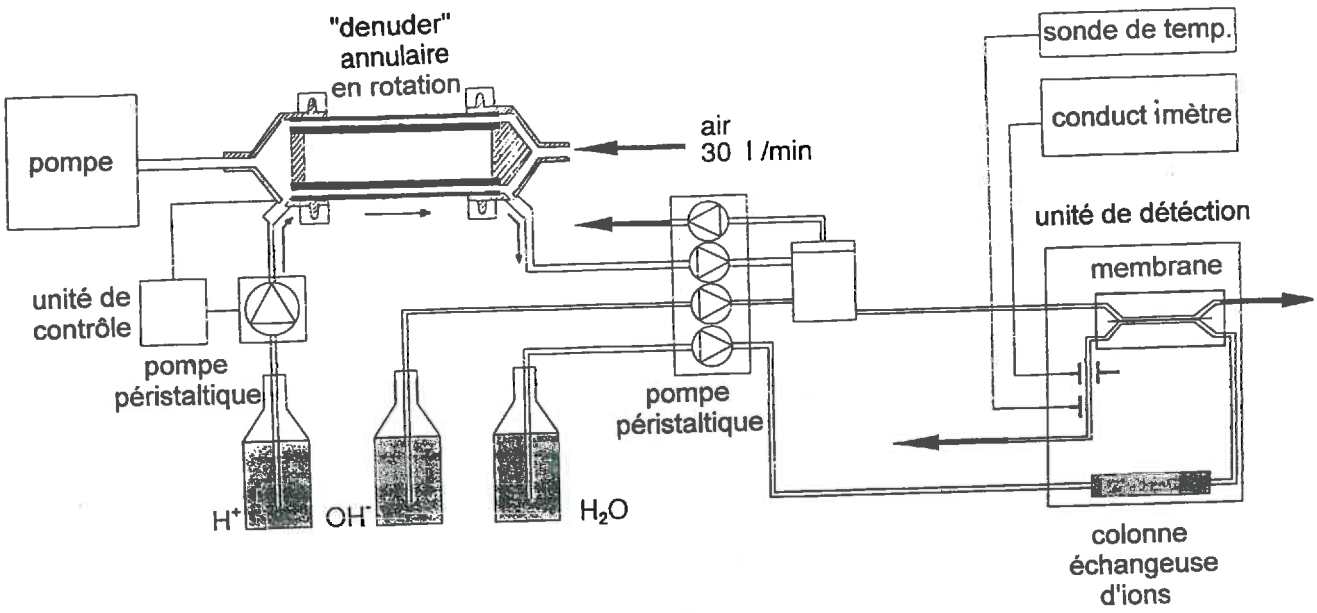


Figure 1.B.5 : schéma du capteur dynamique de type "wet-denuder" et analyse directe en continu par conductimétrie (d'après Wyers *et al.*, 1993 a et b)

5. Avantages et inconvénients des prélèvements par piégeage

Les avantages et les inconvénients des méthodes de piégeage sur un substrat solide ou en phase liquide sont semblables.

a. Utilisation pratique

Les inconvénients des méthodes de piégeage avec analyse ultérieure résident dans les besoins importants en manutention, pour changer les substrats ou les barboteurs régulièrement (Wilson *et al.*, 1983), et le fait que la concentration est connue *a posteriori*. Or, il est important d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des concentrations que l'on mesure, pour rester dans les gammes de concentrations en solution détectables par le système d'analyse.

En revanche, ce type de méthode présente les avantages d'être relativement peu coûteux et simple à mettre en place. Il peut en outre s'adapter facilement à toutes les gammes de concentrations rencontrées, par un simple changement de quantité de solution de piégeage, de débit de barbotage ou de durée d'échantillonnage (Williams *et al.*, 1992).

Les systèmes de prélèvement sont bien adaptés aux conditions de terrain. Les systèmes de piégeage passifs notamment peuvent être laissés en place sans surveillance particulière, et ne nécessitent pas d'apport d'énergie électrique. Les capteurs de Schjoerrring et de Leuning sont particulièrement adaptés à des piégeages sur de longues périodes (plusieurs jours), et se suffisent en eux-mêmes pour la mesure des flux. Ils sont donc des outils très intéressants pour intégrer des flux faibles (émissions ou dépôts) sur de longues périodes (Schjoerring, 1995). Ils sont aussi utilisables pour mesurer des flux forts, après apport d'engrais minéraux ou organiques (Leuning *et al.*, 1985).

b. Interférences

La contamination par d'autres composés azotés volatils, notamment des amines à chaîne courte émises par les effluents d'élevage, a été montrée (Elliot *et al.*, 1971; Luebs *et al.*, 1973; Mosier *et al.*, 1973; Keuken *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1992). Dans le cas des piégeages en phase aqueuse, les procédures de distillation permettent d'éliminer une partie des composés de type R-N (skatole, indole...), mais pas les amines qui sont aussi distillables que l'ammoniac (Elliot *et al.*, 1971). Selon les auteurs, ces amines représentent moins de 6% (Mosier *et al.*, 1973; Hutchinson *et al.*, 1982) ou 10% (Luebs *et al.*, 1973) de l'azote des composés azotés volatils. La contamination par ces composés azotés volatils peut en règle générale être considérée comme négligeable pour des mesures de flux d'ammoniac après fertilisation minérale ou organique (Delmas, comm. pers.).

L'absorption par un substrat sélectif avec les thermodenuders réduit la contamination par d'autres molécules azotées, notamment de HNO_3 et HNO_2 (Keuken *et al.*, 1988).

Les particules qui contiennent des composés azotés, peuvent être piégées indépendamment (Ferm *et al.*, 1988). Dans le cas des pièges passifs utilisant des filtres, un préfiltre est disposé pour arrêter, plus ou moins sélectivement, les particules : il est cependant fortement conseillé d'éviter les filtres Watman 42 qu'utilisent pourtant Luebs *et al.* (1973), sur lequel l'ammoniac s'adsorbe aussi (McClenny *et al.*, 1982). Il est possible d'utiliser des filtres en Téflon mais Williams *et al.* (1992) montrent que l'ammoniac est alors quand même adsorbé sur ces filtres, notamment pour des températures basses. C'est pourquoi certains auteurs chauffent le préfiltre à 20°C (Gras, 1984). Il est en outre probable que l'ammoniac des particules puisse se volatiliser et contaminer les autres pièges (Ayers & Gras, 1988; Appel *et al.*, 1988). Ferm *et al.* (1988) estiment cependant que la séparation des deux phases à l'aide d'un préfiltre n'est pas efficace.

Il est aussi possible de mesurer la participation des composés azotés contenus dans les aérosols en les piégeant sélectivement avec une solution alcaline de Na_2CO_3 0,02N (Elliot *et al.*, 1971). L'utilisation d'une deuxième série de pièges aurait pour conséquence un alourdissement de la manutention, en particulier dans le cas de l'utilisation de ce type de piégeage avec la méthode du bilan de masse. En pratique, la contamination n'est significative que pour des mesures de dépôts à distance des zones d'émission (Elliot *et al.*, 1971). La différence des coefficients de diffusion des molécules de gaz d'ammoniac et des particules contenant des sels d'ammonium sont telles qu'ils suffisent à séparer les deux lors de piégeages sur des tubes à l'intérieur desquels l'écoulement de l'air est laminaire (Ferm, 1979; Gras, 1984; Ferm *et al.*, 1988). C'est pourquoi l'utilisation des systèmes annulaires avec un écoulement laminaire de l'air entre les cylindres rend la contamination pratiquement nulle, même pour les piégeages en solution aqueuse.

En tout état de cause, Williams *et al.* (1992) montrent qu'il n'y a pas d'interférences évidentes, quelles que soient les méthodes de mesure de la concentration en ammoniac atmosphérique utilisées, par prélèvement en phase solide ou liquide, passif ou dynamique. Les études sur les interférences lors de la mesure de cette concentration sont cependant à poursuivre, pour que ces méthodes soient aussi performantes pour des concentrations faibles, comme dans le cas de l'étude des émissions par les plantes, ou des dépôts à proximité des parcelles émettrices.

6. Etudes comparatives des méthodes d'analyse de concentration en ammoniac gazeux

Plusieurs études ont été menées, dans le but de comparer ces méthodes de prélèvement et d'analyse, pour calculer la concentration en ammoniac atmosphérique. Elles sont récapitulées, ainsi que les résultats pratiques dans le tableau 1.B.2.

Tableau 1.B.2 : études comparatives des méthodes d'analyse de l'ammoniac atmosphérique

a) entre méthodes reposant sur le même principe (analyse soit directe, soit après piégeage)

Auteurs	Changement de phase (piégeage)	Phase	Analyse	Comparaison des concentrations
Gras, 1984	tube annulaire enduit d'acide oxalique	solide	colorimétrie	
	papier filtre imprégné d'acide oxalique	aqueuse	colorimétrie	
Appel *et al.*, 1988	tube cylindrique enduit d'acide oxalique	solide	non décrite, mais identique pour les deux méthodes de piégeage	surestimation systématique d'un facteur 1,5 (volatilisation de NH_3 des particules piégées par le préfiltre)
	filtres en fibre de quartz en série imbibés de solution d'acide oxalique	aqueuse		
Ferm *et al.*, 1988 (particules et gaz)	filtres Watman 41 imbibbés de solution d'acide oxalique	aqueuse		différences de moins de 20% en général, parfois un peu plus
	filtre Watman 40 enduit d'acide oxalique	aqueuse		
	tube cylindrique enduit d'acide oxalique	solide		
Williams *et al.*, 1992	tube annulaire enduit d'oxyde de molybdène	solide	automatisé, pyro-chimiluminescence	
	tube annulaire enduit d'oxyde de tungstène	solide	automatisé, pyro-chimiluminescence	
	tube cylindrique enduit d'acide citrique	solide	chromatographie ionique	rendement de 100%
	filtres watman 42 en série imbibés de solution d'acide oxalique	aqueuse	colorimétrie	rendement de 66%, influence de la température et de l'humidité de l'air
Sauren *et al.*, 1993	directe	gazeuse	chimiluminescence	accord satisfaisant
	directe	gazeuse	acoustique photothermique	

b) méthodes reposant sur des principes différents (entre analyse directe et analyse après piégeage)

Auteurs	Changement de phase (piégeage)	Phase	Analyse	Comparaison des concentrations
Bigelow, 1983	directe barbotage en solution acide	gazeuse aqueuse	dérivée seconde du spectre d'absorption titration en retour	surestimation par barbotage (ou sous-estimation par spectrométrie de 6 à 15%
Williams *et al.*, 1992	directe diverses méthodes de piégeage	gazeuse aqueuse et solide	automatisé, photofragmentation et fluorescence diverses méthodes d'analyse automatisées ou non	rendement 100% rendement inférieur ou égal à 100% plus d'interférences et de variabilité
de Vries, 1994	tube annulaire ($NaHSO_4$) directe	aqueuse gazeuse	automatique, conductimétrie déviation photothermique	décalage des moyennes
Sommer *et al.*, 1995	tube annulaire recouvert de sodium sulfate acide directe	aqueuse gazeuse	automatique, conductimétrie spectrométrie d'absorption différentielle	différence de plusieurs dizaines de ppbv

Une partie des différences entre les méthodes résulte de la présence ou non d'un intermédiaire en amont du piégeage (tube même en Téflon, électrovanne...) (Williams *et al.*, 1992).

La précision de certaines méthodes mesurant les concentrations en continu dépend des conditions d'utilisation, des conditions climatiques (Williams *et al.*, 1992), ce qui rend les comparaisons entre les résultats obtenus à différents endroits difficiles à interpréter.

Les combinaisons entre la méthode de piégeage, et la méthode d'analyse pouvant être très nombreuses, il est intéressant de découpler l'erreur liée à l'analyse et celle liée au prélèvement. Ferm *et al.* (1988) ont montré que la variabilité entre les techniques de piégeage n'était pas plus forte que l'erreur liée à la mesure de la concentration, avec les mêmes méthodes de piégeage par des laboratoires différents : dans les deux cas, l'erreur standard est de 20%.

Sommer *et al.* (1995) considèrent qu'il est normal d'observer de forts écarts entre les concentrations obtenues par des méthodes très différentes, en raison des principes différents.

C. Conclusion

En conclusion, compte tenu de ce qui a été développé dans l'ensemble de cette annexe sur les méthodes d'estimation des flux et sur les caractéristiques des méthodes d'analyse des concentrations en ammoniac atmosphérique, nous présentons les associations préférentielles entre ces méthodes nécessaires aux calculs des flux (tableau 1.C.1).

Tableau 1.C.1: associations préférentielles entre les méthodes d'analyse de l'ammoniac gazeux et les méthodes de calcul de flux

Méthode d'estimation des flux	Méthode d'analyse des concentrations en ammoniac atmosphérique	Critère(s) de choix déterminant(s)
enceintes au laboratoire et au champ	barbotage acide et analyse ultérieure	coût lié au nombre de répétitions à suivre simultannément
tunnels de ventilation	barbotage acide et analyse ultérieure	coût lié au nombre de répétitions à suivre simultannément
corrélations turbulentes	déviation photothermique ou photoacoustique	constante de temps de l'analyseur
bilan de masse	barbotage acide et analyse ultérieure	coût lié au nombre de niveaux de mesure
Zinst	piégeage en phase auqueuse sur un tube annulaire et analyse automatique en continu (wet-denuder)	précision suivi à un pas de temps horaire
gradients à deux ou trois niveaux	piégeage en phase auqueuse sur deux (ou trois) tubes annulaires et analyse automatique en continu avec le même analyseur (wet-denuder)	précision suivi à un pas de temps horaire

Nous pouvons aussi retenir qu'il reste des validations méthodologiques à faire, notamment des comparaison des méthodes entre elles, qui feraient apparaître les différences de principes, les différences liées aux analyseurs utilisés, les différences de mise en pratique, en plus des différences sur les flux estimés et sur les coefficients de variation de ces flux estimés par les méthodes comparées.

Références bibliographiques

ABSHAHI, A., GOYAL, S.S., MIKKELSEN, D.S., 1988. Simultaneous determination of urea and ammonia in soils extracts and water by high performance liquid chromatography. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 969-973.

APPEL, B.R., TOKIWA, Y., KOTHNY, E.L., WU, R., POVARD, V., 1988. Evaluation of procedures for measuring atmospheric nitric and ammonia. Atmos. Environ., 22 (8), 1565-1573.

AYERS, G.P., GRAS, J.L., 1980. Ammonia gas concentrations over the Southern Ocean. Nature, 284, 539-540.

BEAUCHAMP, E.G., KIDD, G.E., THURTELL, G., 1978. Ammonia volatilization from sewage sludge applied in the field. J. Environ. Qual., 7 (1), 141-146.

BERTHELOT, M., 1859. Violet d'aniline. Repert. Chim. Appl., 58, 284.

BETHENOD, O., KATERJI, N., CELLIER, P., QUETIN, P., 1991. Détermination du bilan de carbone d'une culture de pomme de terre (*Solanum tuberosum* L.) par la méthode aérodynamique simplifiée. Photosynthetica, 25 (2), 231-239.

BEYROUTY, C.A., SOMMERS, L.E., NELSON, D.W., 1988. Ammonia volatilization from surface-applied urea as affected by several phosphoroamide compounds. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1173-1178.

BIGELOW, D.S., FERGUSON, W.S., WOODMANSEE, R.G., 1983. Second derivative spectroscopy for the determination of volatilized ammonia from urea-amended soil. Environ. Monitor. Assess., 3, 123-131.

BLACK, A.S., SHERLOCK, R.R., CAMERON, K.C., SMITH, N.P., GOH, K.M., 1985. Comparison of three field methods for measuring ammonia volatilization from urea granules broadcast on to pasture. J. Soil Sci., 36, 271-280.

BOTHA, A.D.P., JOHNSON, J.C., 1988. A vacuum filtration and leaching method for the coloric determination of ammonium and nitrate nitrogen in soils. S. Afr. Tydskr. Plant Grond, 5 (4), 196-199.

BRISTOW, A.W., 1991. The measurements of low concentrations of ammonia in the atmosphere by flow-injection analysis. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 22 (17-19), 1741-1752.

BUSINGER, J.A., ONCLEY, S.P., 1990. Flux measurements with conditional sampling. J. Atmos. Oceanic Technol., 7, 349-352.

BUSSINK, D.W, HUIJSMANS, J.F.M., KETELAARS, J.J.M.H., 1994. Ammonia volatilization from nitric-acid-treated cattle slurry surface applied to grassland. Neth. J. Agric. Sci., 42 (2), 293-309.

CARLSON, R.M., CABRERA, R.I., PAUL, J.L., QUICK, J., EVANS, R.Y., 1990. Rapid direct determination of ammonium and nitrate in soil and plant tissue extracts. Soil Sci. Plant Anal., 21 (13-16), 1519-1529.

CARTER, J.N., ALLISON, F.E., 1961. The effect of rates of application of ammonium sulfate on gaseous losses of nitrogen from soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc, 25, 484-486.

CELLIER, P., BRUNET, Y., 1992. Flux-gradient relationships above tall plant canopies. Agric. For. Meteorol., 58, 93-117.

CELLIER, P., OLIOSO, A., 1993. A simple system for automated lon-term Bowen ratio measurement. Agric. For. Meteorol., 66, 81-92.

CHAO, T.-T., KROONTJE, W., 1964. Relationships between ammonia volatilistaion, ammonia concentration and water evaporation. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 393-395.

CHRISTENSEN, B.T., 1986. Ammonia volatilisation loss from surface applied animal manure. Efficient land use of sludge and manure, A. Dam Kofoed, J.H. Williams and P. L'Hermite (eds.), CEC, 193-203.

CORNFORTH, I.S., CHESNEY, H.A.D., 1971. Nitrification inhibitors and ammonia volatilization. Plant Soil, 34, 497-501.

DENMEAD, O.T., 1979. Chamber systems for measuring nitrous oxide emission from soils in the field. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 89-95.

DENMEAD, O.T., 1983. Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems, J.R. Freney and J.R. Simpson (eds.), Martinus Nijhoff, The Hague, 133-157.

DENMEAD, O.T., 1993. Developments in flux measurements in greenhouse gases. J. Agr. Met., 48 (5), 543-550.

DENMEAD, O.T., NULSEN, R., THURTELL, G.W., 1978. Ammonia exchange over a corn crop. Soil Sci. Soc. Am. J., 42, 840-842.

DENMEAD, O.T., RAUPACH, M.R., 1993. Methods for measuring atmospheric gas transport in agricultural and forest systems. Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change, L.A. Harper et al. (eds.), ASA Spec. Publ. no. 55, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI.

DENMEAD, O.T., SIMPSON, J.R., FRENEY, J.R., 1977. A direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1001-1004.

DESJARDINS, R., ROCHETTE, P., McPHERSON, I., PATTEY, E., 1993. Measurements of greenhouse gas fluxes using aircraft- and tower- based techniques. Agricultural ecosystem effects on trace gases and global climate change, L.A. Harper et al. (eds.), 45-62, ASA Spec. Publ. 55, ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.

DE VRIES, H.S.M., 1994. Local trace gas measurements by laser photothermal detection; physics meets physiology. Thèse, Université d'Amsterdam, Pays-Bas, 169p.

DU PLESSIS, M.C.F., KROONTJE, W., 1964. The realtionship between pH and ammonia equilibria in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 23, 751-754.

DU PREEZ, C.C., BURGER, R.T., 1986. A proposed mechanism for the volatilization of ammonia from fertilized neutral to alcaline soils. S. Afr. Tydskr. Plant Grond, 3 (1), 31-34.

DU PREEZ, C.C., BURGER, R.T., 1987. Effect of application methods on ammonia volatization from soil in a controlled environment. S. Afr. Plant Soil, 4 (2), 57-60.

ELLIOT, L.F., SCHUMAN, G.E., VIETS, F.G., Jr., 1971. Volatilization of nitrogen-containing compounds from beef cattle areas. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 752-755.

FAHEY, D.W., ENBANK, C.S., HUBLER, G., FEHSENFELD, F.C., 1985. Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of totale reactive odd nitrogen NOy in the atmosphere. J. Atm. Chem., 3, 435-468.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1973. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : I. General theory. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37, 855-859.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1974. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soils : II. Effects of temperature and rate of ammonium nitrogen application. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 606-610.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1975. Ammonia volatilization from surface application of ammonium compounds on calcareous soils : IV. Effect of calcium carbonate content. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39, 631-633.

FENN, L.B., KISSEL, D.E., 1976. The influence of cation exchange capacity and depth of incorporation on ammonia volatilization from ammonium compounds applied to calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 394-398.

FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., 1986. Effects of soil drying on ammonia volatilization from surface-applied urea. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 485-490.

FERM, M., 1979. Method for determination of atmospheric ammonia. Atmos. Environ., 13, 1385-1393.

FERM, M., ARESKOUG, H., HANSSEN, J.-E., HILBERT, G., LATTILA, H., 1988. Field intercomparison of measurement techniques for total NH4+ and total NO3- in ambient air. Atmos. Environ., 22 (10), 2275-2281.

FOLORUNSO, O.A., ROLSTON, D.E., 1984. Spatial variability of field measured denitrification gas fluxes. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 1214-1219.

FOWLER, D., DUYZER, J.H., 1989. Micrometeorological techniques for the measurement of trace gas exchange. Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere, M.O. Andreae and D.S. Schimel (eds.), John Wiley and Sons Ltd, 189-207.

FRICK, R., KATZ, P., 1994. NH_3-Verluste : nach Hofdunger-anwendung vermeidbar?. Agrarforschung, 1 (6), 267-269.

FROST, J.P., STEVENS, R.J., LAUGHLIN, R.J., 1990. Effect of separation and acidification of cattle slurry on ammonia volatilization and on the efficiency of slurry nitrogen for herbage production. J. Agric. Sci., Cambridge, 115, 49-56.

GAJEWSKI, W., SCHOTT, M., SPREDRE, J., 1987. Kontinuierliche Messung von Sticstoff oxid - und Ammoniak - Konzentration an Anlagen zur Mauchgasreinigung. VDI - Berichte, VDI Verlag, Düsseldorf, FRG, 301-315.

GALBALLY, I.E., ELSWORTH, C.M., RABICH, H.A.H., 1985. The measurement of nitrogen oxide (NO, NO_2) exchange over plant/soil surfaces. CSIRO, Div. Atmos. Res. Tech. Pap., 8, 1-23.

GORDON, R., LECLERC, M., SCHUEPP, P., BRUNKE, R., 1988. Field estimates of ammonia volatilization from swine manure by a simple micrometeorological technique. Can. J. Soil Sci., 68, 369-380.

GRAS, J.L., 1984. A field comparison of two atmospheric ammonia sampling techniques. Tellus, 36B, 38-43.

HANSEN, F, 1927. Staldgoedningsundersoegelser. I.(Investigation on barnyard manure I.). Tidsskr. Planteavl., 33, 753-780.

HANSEN, F, 1929. Staldgoedningsundersoegelser. II. (Investigation on barnyard manure II.). Tidsskr. Planteavl., 35, 81-110.

HAGER, N., 1973. Derivative spectroscopy with emphasis on trace gas analysis. Anal. Chem., 45 (13), 1131A-1138A.

HARGROVE, W.L., BOCK, B.R., RAUNIKAR, R.A., URBAN, W.J., 1987. Comparison of a forced-draft technique to nitrogen-15 recovery for measuring ammmonia volatilization under field conditions. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 124-128.

HARGROVE, W.L., KISSEL, D.E., 1979. Ammonia volatilization from surface applications of urea in the field and laboratory. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 359-363.

HARGROVE, W.L., KISSEL, D.E., FENN, L.B., 1977. Field measurements of ammonia volatilization from surface applications of ammonium salts to a calcareous soil. Agron. J., 69, 473-476.

HOFF, J.D., NELSON, D.W., SUTTON, A.L., 1981. Ammonia volatilization from liquid swine manure applied to cropland. J. Environ. Qual., 10 (1), 90-95.

HUTCHINSON, G.L., MOSIER, A.R., ANDRE, C.E., 1982. Ammonia and amine emissions from a large cattle feedlot. J. Environ. Qual., 11 (2), 288-293.

HUTCHINSON, G.L., VIETS, F.G., 1969. Nitrogen enrichment of surface water by absorption of ammonia volatilized from cattle feedlots. Science, 166, 514-515.

ITIER, B., 1980. Une méthode simplifiée pour la mesure du flux de chaleur sensible. J. Rech. Atmos., 14 (1), 17-34.

ITIER, B., 1981. Une méthode simplifiée pour la mesure de l'évapotranspiration réelle à l'échelle de la parcelle. Agronomie, 1 (10), 869-876.

ITIER, B., PERRIER, A., 1976. Présentation d'une étude analytique de l'advection : I. Advection liée aux variations horizontales de concentration et de température, Ann. Agron., 27 (4), 417-433.

IVERSEN, K., 1932. Kvaelstoftabet Ved Stalggoe Udbringning 1925-30. (Nitrogen loss under application of stable manure). Tidsskr. Planteavl., 38, 1-74.

IVERSEN, K., 1934/35. Fordampningstabet Ved Ajlens Undbringning 1928-33 (Loss of nitrogen by evaporation under application of liquid manure). Tidsskr. Planteavl., 40, 199-202.

IZUMI, T., NAKAMURA, K., 1981. Continuous measurement of ammonia in stack gas by wavelength-modulated derivated spectrometry. Anal. Chem., 53, 782-786.

JARVIS, S.C., HATCH, D.J., LOCKYER, D.R., 1989 a. Ammonia fluxes from grazed grassland : annual losses from cattle production systems and their relation to nitrogen inputs. J. Agric. Sci., 113, 90-108.

JARVIS, S.C., HATCH, D.J., ROBERTS, D.H., 1989 b. The effect of grassland management on nitrogen losses from grazed swards through ammonia volatilization; the relationships to excetal N return from cattle. J. Agric. Sci., Cambridge, 112, 205-216.

KANEMASU, E.T., POWERS, W.L., SIJ, J.W., 1974. Field chamber measurement of CO_2 flux from soil surface. Soil Sci., 118, 233-237.

KEUKEN, M.P., SCHOONEBEEK, C.A.M., VAN WENSVEEN-LOUTER, A., SLANINA, J., 1988. Simultaneous sampling of NH_3, HNO_3, HCl, SO_2 and H_2O_2 in ambient air by a wet annular denuder system. Atmos. Environ., 22 (11), 2541-2548.

KEUKEN, M.P., WAYERS-IJPELA, N.A., MOLS, J.J., OTJES, R.P., SLANINA, J., 1989. The determination of ammonia in ambient air by an automated thermodenuder system. Atmos. Environ., 23 (10), 2177-2185.

KIELY, P.V., 1981. Gaseous nitrogen losses from slurry. Nitrogen losses and surface run-off, J.C. Brogan (eds.), EEC, EAEC, Brussels, Luxembourg, 412-415.

KISSEL, D.E., BREWER, H.L., ARKIN, G.F., 1977. Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1133-1138.

KLAPHEK, K., WINKLER, P., 1985. Sensitivity loss of NOx-chemiluminescence analyzer due to deposit formation. Atmos. Environ., 19 (9), 1545-1548.

KRESGE, C.B., SATCHELL, D.P., 1960. Gaseous loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to soils. Agron. J., 52, 104-107.

LANGFORD, A.AO., GOLDAN, P.D., FEHSENFETD, F.C., 1989. A molybdenum oxide annular denuder system for gas phase ambient ammonia measurements. J. Atmos. Chem., 8, 359-376.

LEUNING, R., FRENEY, J.R., DENMEAD, O.T., SIMPSON, J.R., 1985. A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. Atmos. Environ., 19, 1117-1124.

LINDHARD, J., 1954. Under soegelser over Tabet of Ammoniakkvaelstof fra Goedningsproever Udtaget i Kostalden (Investigations on mosses of nitrogen by evaporation from samples of cow manure). Tidsskr. Planteavl., 57, 108-120.

LOCKYER, D.R., 1984. A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilization. J. Sci. Food Agric., 35, 837-848.

LUEBS, R.E., DAVIS, K.R., LAAG, A.E., 1973. Enrichment of the atmosphere with nitrogen compounds volatilized from a large dairy area. J. Environ. Qual., 2 (1), 137-141.

MARSHALL, V.G., DEBELL, D.S., 1980. Comparison of four methods of measuring volatilization losses of nitrogen following urea fertilization of forest soils. Can. J. Soil Sci., 60, 549-563.

MATTHIAS, A.D., BLACKMER, A.M., BREMNER, J.M., 1980. A simple chamber technique for field measurement of emissions of nitrous oxide from soils. J. Environ. Qual., 9, 251-256.

MENNEN, M.G., VAN ELZAKKER, B.G., VAN HELLEMOND, J., WYERS, G.P., OTJES, R.P., VERHAGE, A.J.L., WOUTERS, L.W., HEFFELS, C.J.G., ROMER, F.G., VAN DER BELD,L., TETTEROO, J.E.H., HOOGERVORST, A., 1993. A field intercomparison of five automatic ammonia monitors. Report n° 223 107 002, RIVM, 24p.

MENNEN, M.G., VAN PUTTEN, E.M., VAN ELZAKKER, B.G., 1996. Effects of sampling tube on measurements of ammonia concentrations in ambient air. Poster at Atmospheric Ammonia : Emission, Deposition and Environmental Impacts, Culham, 1-4 oct 1995.

MENZI, H., KATZ, P., FAHRNI, M., NEFTEL, A., FRICK, R., 1996. Possible applications of a simple empirical model based on regression analysis to estimate ammonia emissions after manure application. Atmospheric Ammonia : Emission, Deposition and Environmental Impacts, Culham, 1-4 oct 1995. Atmos. Environ., Special Issue. in press.

MEYER, R.D., JARVIS, S.C., 1989. The effects of fertiliser/urine interactions on NH3-N losses from grassland soils. XVI Interbnational Grassland Congress, Nice, France, 155-156.

MILLS, H.A., BARKER, A.V., MAYNARD, D.N., 1974. Ammonia volatilization from soils. Agron. J., 66, 355-358.

MOAL, J.F., MARTINEZ, J., MAROL, C., GUIRAUD, G., 1994. A direct incorporation of N-15 labelled ammonium sulphate into a pig-slurry : a laboratory experiment on NH3 volatilization. Bioresour. Technol., 48, 87-89.

MOLLOY, S.P., TUNNEY, H., 1983. A laboratory study of ammonia volatilization from cattle and pig slurry. Ir. J. Agric. Res., 22, 37-45.

MONIN, A.S., OBUHKOV, A.M., 1954. Basic laws of turbulence mixing in the ground layer of the atmosphere. Trudy Geoph. Inst. Akad. Nauk SSSR, 24, 163-187.

MORVAN, T., LETERME, P., MARY, B., 1996. Quantification par marquage isotopique 15N des flux d'azote consÚcutifs a un epandage d'automne de lisier de porc sur triticale. Agronomie, in press.

MOSIER, A.R., ANDRE, C.E., VIETS, F.G., 1973. Identification of aliphatic amines volatilized from cattle feedyard. Environ. sCI. Technol., 7, 642-644.

McCLENNY, W.A., GALLEY, P.C., BRAMAN, R.S., SHELLEY, T.J., 1982. Tungstic acid technique for monitoring nitric acid and ammonia in ambient air. Anal. Chem., 54, 365-369.

McINNES, K.J., FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., KANEMASU, E.T., 1986 a. Ammonia loss from applications of urea-ammonium nitrate solution to straw residue. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 969-974.

McINNES, K.J., FERGUSON, R.B., KISSEL, D.E., KANEMASU, E.T., 1986 b. Field measurements of ammonia loss from surface applications of urea solution to bare soil. Agron. J., 78, 192-196.

McINNES, K.J., KISSEL, D.E., KANEMASU, E.T., 1985. Estimating ammonia flux : a comparison between the integrated horizontal flux method and theoretical solutions of the diffusion profile. Agron. J., 77, 884-889.

NATHAN, M.V., MALZER, G.L., 1994. Dynamics of ammonia volatilization from turkey manure and urea applied to soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 58, 985-990.

NELSON, K.E., TURGEON, A.J., STREET, J.R., 1980. Thatch influence on mobility and transformation of nitrogen carriers applied to turf. Agron. J., 72 (3), 487-492.

NOMMIK, H., 1973. Assesment of volatilization loss of ammonia from surface-applied urea on forest by N15 recovery. Plant Soil, 38, 589-603.

O'HAVER, T.C., 1979. Derivative and wavelength modulation spectroscopy. Anal. Chem., 51 (1), 91A-100A.

PHILIP, J.R., 1959. The theory of local advection. 1. J. Meteorol., 16, 535-547.

POSSANZINI, M., FEDO, A., LIBERTI, A., 1983. New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. Atmos. Environ., 17 (12), 2605-2610.

PRASAD, M., 1976 a. The release of nitrogen from sulfur-coated urea as affected by soil moisture, coating, weight, and method of placement. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 134-136.

PRASAD, M., 1976 b. Gaseous loss of ammonia from sulfur-coated urea ammonium sulfate, and urea applied to calcareous soil (pH 7.3). Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 130-134.

RAUPACH, M.R., LEGG, B.J., 1984. The uses and limitations of flux-gradient relationships in micrometeorology. Agric. Water Mgm., 8, 119-131.

RECOUS, S., MACHET, J.M., MARY, B., 1992. The partitioning of fertilizer-N between soil and crop : comparison of ammonium and nitrate applications. Plant Soil, 144, 101-111.

ROCHESTER, I.J., G.A., CONSTABLE, McLEOD, D.A., 1991. Ammonia loss from soil during incubation and drying. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 22 (13 & 14), 1325-1334.

RYDEN, J.C., LOCKYER, D.R., 1985. Evaluation of a system of wind tunnels for field studies of ammonia loss from grassland through volatilisation. J. Sci. Food Agric., 36, 781-788.

RYDEN, J.C., McNEILL, J.E., 1984. Application of the micrometeorological mass balance method to the determination of ammonia loss from a grazed sward. J. Sci. Food, Agric., 35, 1297-1310.

SAUREN, H., GERKEMA, E., BICANIK, D., LALINK, H., 1993. Real-time in situ determination of ammonia concentrations in the atmosphere by means of intermodulated Stark resonant CO_2 laser photoacoustic spectroscopy. Atmos. Environ., 27A (1), 109-112.

SCHIFF, H.I., HASTIE, D.R., MACKAY, G.W., IGUCHI, T., RIDLEY, B.A., 1983. Tunable diode laser systems for measuring trace gases in tropospheric air. Environ. Sci. Technol., 17 (8).

SCHILKE-GARTLEY, K.L., SIMS, J.T., 1993. Ammonia volatilization from poultry manure-amended soil. Biol. Fertil. Soils, 16, 5-10.

SCHJOERRING, J.K., DSOMMER, S.G., FERM, M. 1992. A simple passive sampler for ammonia emission in the field. Water Air Soil Poll., 62, 13-24.

SCHJOERRING, J.K., 1995. Long-term quantification of ammonia exchange between agricultural cropland and the atmosphere. I. Evaluation of a new method based on passive flux samplers in gradient configuration. Atmos. Environ., 29 (8), 885-893.

SOMMER, S.G., KJELLERUP, V., KRISTJANSEN, O., 1992. Determination of total ammonium nitrogen in pig and cattle slurry : sample preparation and analysis. Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci., 42, 6p.

SOMMER, S.G., MIKKELSEN, H., MELLQVIST, J., 1995. Evaluation of meteorological techniques for measurements of ammonia loss from pig slurry. Agric. For. Meteorol., 74, 169-179.

SOMMER, S.G., OLESEN, J.E., 1991. Effects of dry matter content and temperature on ammonia loss from surface-applied cattle slurry. J. Environ. Qual., 20, 679-683.

SOMMER, S.G., OLESEN, J.E., CHRISTENSEN, B.T., 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. J. Agric. Sci., Cambridge, 117, 91-100.

SOMMER, S.G., SIBBESEN, E., NIELSEN, T., SCHOERRING, J.K., OLESEN, J.E., 1996. A passive flux sampler for measuring ammonia volatilization from manure storage facilities. J. Environ. Qual., 25, à paraître.

STEEN, B., 1977. A new simple isokinetic sampler for the determination of particle flux. Atmos. Environ., 11, 623-627.

STEVENS, R.K., HODGESON, J.A., 1973. Applications of chemiluminescent reactions to the measurement of air pollutants. Analyt. Chem., 45, 443-449.

STEVENS, R.J., LOGAN, H.J., 1987. Determination of the volatilization of ammonia from surface-applied cattle slurry by the micrometeorological mass balance method. J. Agric. Sci., Cambridge, 109, 205-207.

STUMPE, J.M., VLEK, P.L.G., LINDSAY, W.L., 1984. Ammonia volatilization from urea and urea phosphates in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 921-927.

STUTTE, C.A., WEILAND, R.T., 1978. Gaseous nitrogen loss and transpiration of several crop and weed species. Crop Sci., 18, 887-889.

STUTTE, C.A., WEILAND, R.T., BLEM, A.R., 1979. Gaseous nitrogen loss from soybean foliage. Agron. J., 71 (1), 95-97.

SVENSSON, L., 1993 a. A new dynamic chamber technique for measuring ammonia emissions from landspread manure and fertilizers. Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil Plant Sci., 43, .

SVENSSON, L., 1993 b. Ammonia volatilization from land-spread livestock manure. Effetcs of factors relating to meteorology, soil manure and application techniques. Ph-D. Dissertation, Swedish Institute of Agricultural Engineering, Uppsala, 26p + annexes.

SVENSSON, L., FERM, M., 1993. Mass transfer coefficient and equilibrium concentrations as key factors in a new approach to estimate ammonia emission from livestock manure. J. Agric. Eng. Res., 55, 1-11.

TERMAN, G.L., 1979. Volatilization losses of nitrogen as ammonia from surface applied fertilizers, organic amendments, and crop residues. Adv. Agron., 31, 189-223.

TERMAN, G.L., HUNT, C.M., 1964. Volatilization losses of nitrogen from surface-applied fertilizers, as measured by crop response. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, 667-672.

TERMEER, W.C., WARMAN, P.R., 1993. Use of mineral amendments to reduce ammonia losses from dairy-cattle and chicken-manure slurries. Bioresour. Technol., 217-222.

THOMPSON, R.B., PAIN, B.F., LOCKYER, D.R., 1990 a. Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. I. Influence of mechanical separation, changes in chemical composition during volatilization and the presence of the grass sward. Plant Soil, 125, 109-117.

THOMPSON, R.B., PAIN, B.F., REES, Y.J., 1990 b. Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. II. Influence of application rate, wind speed and applying in norrow bands. Plant Soil, 125, 119-128.

TORELLO, W.A., WEHNER, D.J., TURGEON, A.J., 1983. Ammonia volatilization from fertilized turfgrass stands. Agron. J., 75, 454-456.

ULRICH E., WILLIOT B., 1993. Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990. INRA Ed., Paris, 130p. + Annexes.

VERTREGT, N., RUTGERS, B., 1988. Ammonia volatilization from grazed pastures. CABO-Report 84, Dutch Priority Programme on Acidification, Report 64-2, 37p.

VLEK, P.L.G., CRASWELL, E.T., 1979. Effect of nitrogen source and management on ammonia volatilization losses from flooded rice-soil systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 352-358.

VOLK, G.M., 1959. Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf or bare soils. Agron. J., 746-749.

WAHHAB, A., RANDHAWA, M.S., ALAM, S.Q., 1957. Loss of ammonia from ammonium sulfate under different conditions when applied to soils. Soil Sci., 84, 249-255.

WATKINS, S.H., STRAND, R.F., DEBELL, D.S., ESCH, J., 1972. Factors influencing ammonia losses from urea applied to north western forest soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 354-357.

WEATHERBURN, M.W., 1967. Phenol-Hypochlorite reaction for determination of ammonia. Anal. Chemist., 39 (8), 971-974.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1990. Ammonia volatilization from five nitrogen compounds used as fertilizers following surface application to soils. J. Soil Sci., 41, 387-394.

WHITEHEAD, D.C., RAISTRICK, N., 1992. Effects of plant material on ammonia volatilization from simulated livestock urine applied to soil. Biol. Fertil. Soil, 13, 92-95.

WILLIAMS, E.J., SANDHOLM, S.T., BRADSHAW, J.D., SHENDEL, J.S., LANGFORD, A.O., QUINN, P.K., LEBEL, P.J., VAU, S.A., ROBERTS, P.D., NORTON, P.B., WATKINS, B.A., BUHR, M.P., PARRISH, D.D., CALVERT, J.G., FEHSENFELD, F.C., 1992. An intercomparison of five ammonia measurement techniques. J. Geophys. Res., 97 (11), 591-611.

WILSON, J.D., CATCHPOOLE, V.R., DENMEAD, O.T., THURTELL, G.W., 1983. Verification of a simple micrometeorological method for estimating the rate of gaseous mass transfer from the ground to the atmosphere. Agric. For. Meteorol., 29, 183-189.

WILSON, J.D., SHUM, W.K.N., 1992. A re-examination of the integrated horizontal flux method for estimating volatilization from circular plots. Agric. For. Meteorol., 57, 281-295.

WILSON, J.D., THURTELL, G.W., KIDD, G.E., BEAUCHAMP, E.G., 1982. Estimation of the rate of gaseous mass transfer from a surface source plot to the atmosphere. Atmos. Environ., 16 (8), 1861-1867.

WINIWARTER, W., 1989. A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders. Atmos. Environ., 23 (9), 1997-2002.

WYERS, G.P., OTJES, R.P., KUIPERS, J., SLANINA, J., 1993 b. Sampling of HNO_2 in an automated denuder. A contribution to subproject BIATEX. Proceedings of Eurotrac Symposium, 1992, P. Bornell et al. (eds.), 710-712.

WYERS, G.P., OTJES, R.P., SLANINA, J., 1993 a. A continuous flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchanges fluxes of ammonia. Atmos. Environ., 27 (13), 2085-2090.

WYERS, G.P., VERMEULEN, A.T., SLANINA, J., 1991. Measurement of dry deposition of ammonia on a forest. Environ. Poll., 75, 25-28.

ANNEXE 2

FICHES DE SUIVI DE LA VOLATILISATION D'AMMONIAC

PENDANT L'APPORT

CEMAGREF

CONTROLE DE REPARTITION AU CHAMP

POSITION DES BACS

DATE 1 0 0 2 1 9 9 4 SITE RUBLET

MESURES PREALABLES

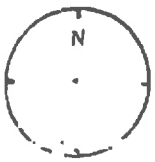
- Largeur d'aspersion approximative 2a = 9,85 m
- Voie maxi des passages de roues 2v = 2,50
- Largeur des passages de roues 2r = 0,60
- Ecartement des rangées de bacs e = 2,00 cm

POSITION DES BACS A LISIER

VITESSE DU VENT

≤ . . . . m/s

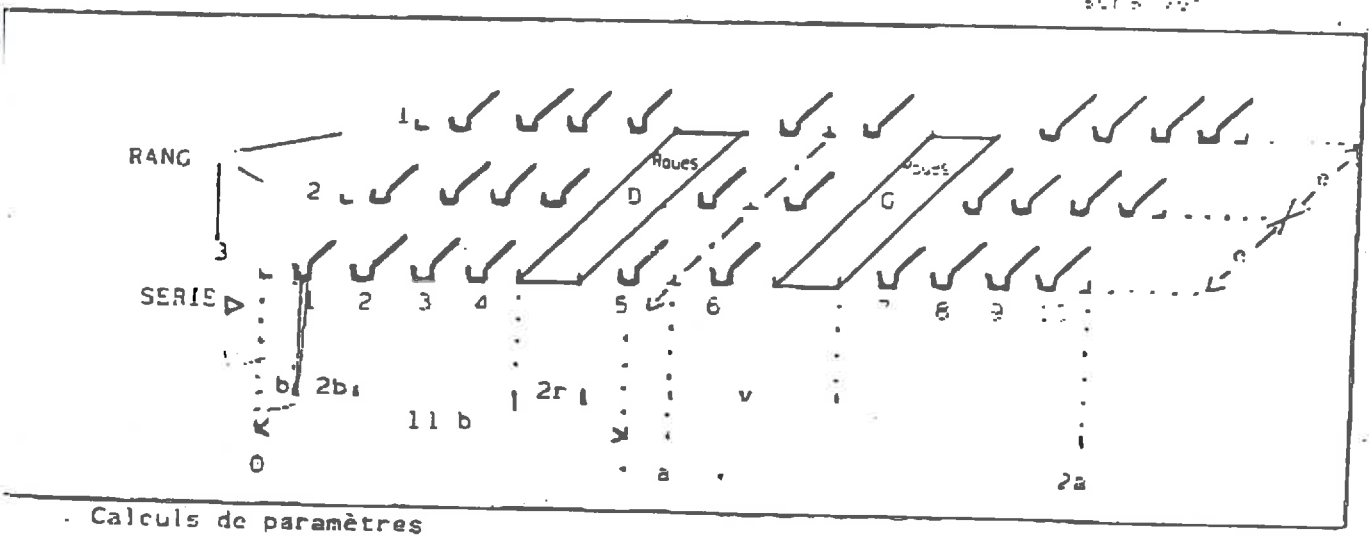
3 x 10 bacs 76 x 16.5 x 14.5



SYMBOLES DE REPERAGE

→ sens déplacement

⊃ sens vent



- Calculs de paramètres

demi-largeurs a = 4,90 cm v = 1,25 cm r = 3,0 cm

demi-largeur représentée par un bac b = (a - v + r) / 9 = 44 cm

RESULTATS avec 10 bacs

SERIE n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Distance en cm	b	3b	5b	7b	11b	2a-11b	2a-7b	2a-5b	2a-3b	2a-b
	44	132	220	308	484	501	677	765	853	941
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]				[illegible]

REPARTITION DU LISIER AU CHAMP
METHODE SIMPLE

Objet . . . . . .

VITESSE - REGIME

C | 1 2 3 4 | L
R | | R

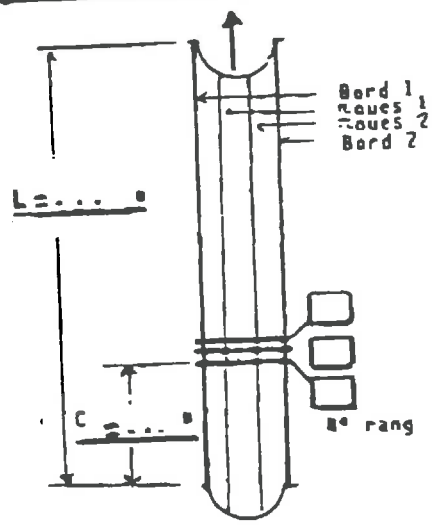
PASSAGE n° . . .

SYMBOLES DE REPERAGE

Vent . . . . . m/s

Déplacement ⟶

TRACTEUR	EPANDEUR	REPARTITEUR	LISIER	DEPLACEMENT	TERRAIN
que	marque	nature, réglage,	d = ...	vers	pente vers . .
REF . .	. . . .	jet à . . . mm	t = ... °C	. . . .	portance . . .
RR . . .	capacité . m3	.	brassage . .	. . .	. . . . .
CV . . .	pression .	.	.	. . .	. . . . .



3 x 10 bacs 76 x 16,5 x 14,5 cm

Bord 1 à . . . (cm)	Roues 1	Roues 2	Bord 2
1			
2			
3			
4			
5			
6			
moyenne écart CV %			

Position AXE INTER-ROUES/bord 1 . . . . . m

Position du bac (1,1) . . . . . .

DOSE GLOBALE DE LISIER (m3/ha)

Visée . . . . . .

Obtenue . . . . . .

Série / Rang	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mesur en
1	traces	1,20	1,43	2,25	1,3	1,23	0,86	1	2,68	1,78	l
2	traces	0,8	2,40	1,66	1,18	1,53	0,84	1,15	1,71	1,91	l
3	traces	1,42	1,74	2	1,26	1,20	1,12	1,36	3,04	2,18	l

(+200 mPH₂ dont_

REPARTITION DU LISIER AU CHAMP
METHODE SIMPLE

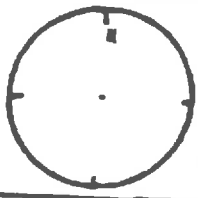
Objet . . . . . .

VITESSE - REGIME

C	1 2 3 4	L
R		R

PASSAGE

N°

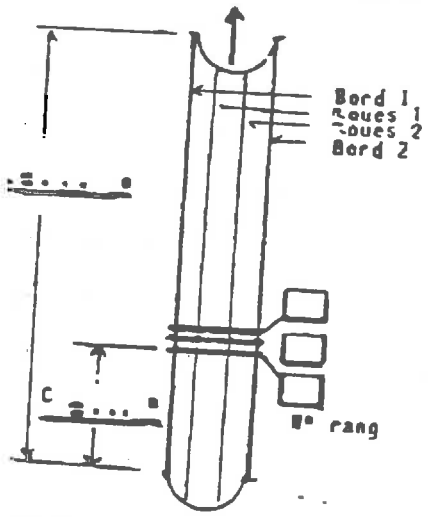


SYMBOLES DE REPERAGE

Vent . . . . m/s

Déplacement

TRACTEUR	EPANDEUR	REPARTITEUR	LISIER	DEPLACEMENT	TERRAIN
'que	marque	nature, réglage,	d = ...	vers . . .	pente vers . .
REF . .	. .	jet à . . .	t = ... °C	. . .	portance . . .
RM . . .	capacité . m3	.	brassage . .	. .	. . . . .
CV . .	pression .		. . .		. . .



x 10 bacs 76 x 16,5 x 14,5 cm

Bord 1 à . . . (cm)	Roues 1	Roues 2	Bord 2
1			
2			
3			
4			
5			
6			
moyenne écart CV %			
Position AXE INTER-ROUES/bord 1			m

Position du bac (1,1)

. . . . . .

DOSE GLOBALE DE LISIER (m3/ha)

Visée

Obtenue

érie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mesures en
	traces	2,14	2,38	1,48	1,26	1,38	1,4	1,32	1,87	1,60	ℓ
	traces	1,7	1,84	1,4	1,3	1,26	1,20	1,40	2,80	2,58	ℓ
	traces	0,88	2,63	1,3	1,74	1,74	1,22	1,48	1,90	3,2	ℓ

ont 200mP H_2SO_4