

# Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage

Jean-François Moal





# **Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage**

**Quantification et étude des facteurs d'influence**

Jean-François Moal



GROUPEMENT DE RENNES  
17, avenue de Cucillé  
35044 Rennes Cedex  
Tél. : 99 28 15 15 - Fax : 99 33 29 59

*Photo de couverture (J.-F. Moal) : Volatilisation de l'azote des lisiers après épandage.*

---

**Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage : quantification et étude des facteurs d'influence - Jean-François Moal - © Cemagref 1995, 1<sup>re</sup> édition, ISBN 2-85362-412-9, ISSN 1258-276X, dépôt légal 2<sup>e</sup> trimestre 1995 - Collection *Études* du Cemagref, série *Équipements pour l'eau et l'environnement* n° 20, dirigée par Rémy Pochat, chef du département - Impression et façonnage : Impression et façonnage : Ateliers Cemagref Dicova, 92162 Antony Cedex - Édition et diffusion : Cemagref Dicova, BP 22, 92162 Antony Cedex, tél. (1) 40 96 61 32 et Cemagref Rennes, division Production et économie agricoles, 17 avenue de Cucillé, 35044 Rennes Cedex, tél. 99 28 15 15. Diffusion aux libraires : TEC et DOC, 14 rue de Provigny, 94236 Cachan Cedex, tél. (1) 47 40 67 00 - Prix : 210 F TTC.**

# THÈSE

Présentée par Jean-François Moal

Pour obtenir le titre de Docteur  
de l'Université de Perpignan

Spécialité : agro-chimie

---

## Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage

Quantification et étude des facteurs d'influence

---

Soutenue le 16 décembre 1994  
devant le Jury composé de :

Camille-Michel COSTE	(Université Perpignan)	Président
Geneviève GRUNDMANN	(Université Grenoble)	Rapporteur
Gérard GUIRAUD	(CEA Cadarache)	Rapporteur
Brian PAIN	(AFRC - GB)	Examineur
José MARTINEZ	(Cemagref Rennes)	Examineur
Claude CHEVERRY	(ENSA Rennes)	Examineur
Pierre CELLIER	(INRA Thiverval Grignon)	Examineur



Le Cemagref, institut de recherche pour l'ingénierie de l'agriculture et de l'environnement, est un établissement public sous la tutelle des ministères chargés de la Recherche et de l'Agriculture.

Ses équipes conçoivent des méthodes et des outils pour l'action publique en faveur de l'agriculture et de l'environnement. Leur maîtrise des sciences et techniques de l'ingénieur contribue à la mutation des activités liées à l'agriculture, à l'agro-alimentaire et à l'environnement.

La recherche du Cemagref concerne les **eaux continentales**, ainsi que les **milieux terrestres** et **l'agriculture**. Elle a pour objectif d'élaborer des méthodes et des outils d'une part de **gestion intégrée** des milieux, d'autre part de conception et d'exploitation d'**équipements**.

Les équipes, qui rassemblent un millier de personnes réparties sur le territoire national, sont organisées en **quatre départements scientifiques** :

- **Gestion des milieux aquatiques**
- **Équipements pour l'eau et l'environnement**
- **Gestion des territoires**
- **Équipements agricoles et alimentaires**

---

Les recherches du département *Équipements pour l'eau et l'environnement* s'orientent vers :

- l'ingénierie et la prévention des risques naturels en montagne,
- l'ingénierie et la sécurité des barrages et des ouvrages hydrauliques,
- la maîtrise et la gestion des déchets,
- les techniques et la gestion de l'irrigation et du drainage,
- les techniques et la gestion d'équipements publics pour l'eau et les déchets,
- l'ingénierie des interactions eau-matériaux-ouvrages.

*à Morvan et à Véronique*

*à mes Parents et à mon Frère*

*aux vrais formateurs, de la petite à la grande école, ...*

*A la mémoire de Patrice*

## AVANT - PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein de la division Production et Economie Agricoles du Centre du Machinisme Agricole, du Génie Rural et des Eaux et Forêts (Cemagref) de Rennes.

J'adresserai mes premiers remerciements à José MARTINEZ, Chargé de Recherche au Cemagref, qui a initié ce projet de thèse. Durant ces trois années, il a su m'encourager et me soutenir pour mener à bien ce projet. Sa rigueur scientifique et sa clairvoyance dans la conduite de ces travaux m'ont été infiniment précieuses.

Ce travail n'aurait pas pu se réaliser sans l'aide de Marcel BERTRAND, alors chef de la division Production et Economie Agricoles. Qu'il soit assuré de ma vive reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Que Camille-Michel COSTE, Professeur à l'Université de Perpignan, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de cette étude et les encouragements dont il a fait preuve.

Il m'a été donné, au cours de ce travail, de m'initier aux techniques de marquage isotopique. Il est, à ce titre, particulièrement agréable de remercier Gérard GUIRAUD, Docteur et Ingénieur au Centre d'Etudes de Cadarache, pour m'avoir fait part de ses critiques constructives dans ce domaine et pour avoir accepté de juger, plus largement, l'ensemble de ce travail. Que Christine MAROL soit ici associée et remerciée pour sa contribution lors des analyses isotopiques et ses remarques toujours pertinentes.

J'adresse également mes très vifs remerciements à Geneviève GRUNDMANN, Maître de Conférence à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, qui, malgré ses nombreuses occupations, a bien voulu trouver le temps nécessaire pour juger ce travail.

Je remercie Claude CHEVERRY, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes et Pierre CELLIER, Chargé de Recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique, d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Brian PAIN, Docteur à l'*Institute of Grassland and Environmental Research* (Grande-Bretagne), m'a fait l'honneur de participer également à ce Jury. Je le remercie de l'accueil qu'il

m'a réservé à l'occasion des échanges que nous avons pu avoir à North Wyke. J'associerai à cet égard, David Lockyer et Tony Van Der Weerden.

La réalisation technique des outils nécessaires aux essais réalisés sur le terrain n'aurait pas pu se faire sans l'aide de Fabrice GUIZIOU. Je tiens, pour cela, à lui témoigner toute mon amitié et lui adresser mes remerciements pour les conseils avisés et les nombreux encouragements dont il m'a fait part tout au long de ces trois années.

Je n'aurai garde d'oublier les stagiaires, Marie-Christine CAUDAL et Nathalie DUCLOS, dont le travail accompli a été remarquable.

Je remercie encore toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer de près ou de loin au Cemagref de Rennes. Un « merci braz » particulier à Marie-Noëlle MAUDET dont le dynamisme et la disponibilité qui la caractérisent ont été utiles à de nombreuses occasions.

Mes remerciements s'adressent également à Dominique MICHEL-COMBE (Ministère de l'Agriculture et de la Pêche – D.E.R.F.) grâce à qui notre projet d'échange avec nos homologues britanniques a pu se réaliser.

La Région Bretagne avec le Cemagref ont financé cette thèse ; je leur en suis particulièrement reconnaissant.

Enfin, je remercie François ROCHE, Directeur du groupement de Rennes, de m'avoir accueilli au sein de son établissement.

## RESUME

La volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers (déjections animales liquides) consécutive à l'épandage sur les terres agricoles, contribue à diminuer leur valeur fertilisante et à augmenter la charge polluante de l'air. Deux études, l'une au champ et l'autre en laboratoire, sont réalisées afin de préciser (i) l'importance des émissions d'ammoniac et (ii) les facteurs qui influencent ce processus.

Sur le terrain, l'utilisation de tunnels de ventilation a permis de mettre en évidence des taux de volatilisation (pour-cent de l'azote ammoniacal apporté par le lisier) s'échelonnant entre 5 et 75%. Les trois quarts des émissions mesurées ont eu lieu, en moyenne, durant les quinze premières heures après l'application du lisier (65 à 880 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.ha<sup>-1</sup>). Une étude statistique, réalisée à partir des dix-huit essais répartis entre février et novembre 1993 dans les quatre départements bretons, montre que le processus de volatilisation de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est significativement corrélé à la température (air et sol), au taux initial de matières sèches du lisier épandu et, dans une moindre mesure, à sa concentration en azote ammoniacal. Les quantités de NH<sub>3</sub> volatilisées se sont avérées plus de deux fois plus importantes en période estivale que lors des épandages d'hiver. Au cours d'un essai particulier, l'utilisation du traceur <sup>15</sup>N incorporé au lisier de porc, montre que cinq semaines après l'épandage du lisier, 24, 16 et 42% du <sup>15</sup>N-ammoniacal apporté sont respectivement volatilisés, absorbés par la plante (ray-grass) et présents dans le sol sous la forme organique (56%) et nitrique (37%).

En laboratoire, l'utilisation de cellules de mesure renfermant l'échantillon de sol et de lisier permet de corréler également les émissions de NH<sub>3</sub> avec la teneur initiale du lisier en acides gras volatils. La technique du marquage à l'azote 15 du lisier de porc démontre qu'à court terme (< 48h), la volatilisation de l'ammoniac représente l'unique devenir de l'azote ammoniacal des lisiers. A partir de 72h d'incubation en cellule de mesure, une inhibition de la nitrification et une dégradation des nitrates initialement présents dans le sol ont été observées sous l'effet de doses de N-ammoniacal importantes (> 500 ppm). L'application de doses plus faibles (295 à 465 ppm) n'a pas d'incidence sur l'azote initialement présent dans le sol. Ceci a pu être vérifié grâce au marquage de l'azote du sol (<sup>15</sup>N-organique et <sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) préalablement à l'apport de lisier.

Ces travaux soulignent l'importance et la variabilité du processus de volatilisation de NH<sub>3</sub> selon les conditions pédo-climatiques locales et les caractéristiques des lisiers de porc (principalement) et de bovins étudiés. Compte tenu des quantités considérables d'azote mises en jeu dans les régions d'élevages intensifs comme en Bretagne, la volatilisation de NH<sub>3</sub> conduit, localement, à des transferts importants d'azote vers l'atmosphère.

## ABSTRACT

Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) volatilization following the surface spreading of animal slurries on lands contributes to reduce the value of slurry as a source of nitrogen and can have repercussions on the wider environment. Field and laboratory studies were carried out to specify (i) the magnitude of ammonia emissions and (ii) the factors that influence the process of  $\text{NH}_3$  volatilization.

Using a wind tunnel system, percentages of  $\text{NH}_3$  volatilization ranging from 5 to 75% of the ammoniacal-N applied in pig (mainly) and cow slurries were measured during field experiments. On average, 75% of the total loss in all experiments (18) occurred within the first 15 hours following slurry application. Ammonia loss, measured during winter and autumn experiments were more than two times lower than loss from spring and summer experiments. Statistical analysis were performed using data from these field experiments, carried out between february and november 1993 in different sites of Brittany (west part of France). Simple correlation and stepwise multiple regression procedures showed that ammonia volatilization was significantly related to temperature (air and soil), initial slurry dry matter content (%) and to a lesser extend, initial slurry ammoniacal-N content (%). During a specific experiment involving the use of N-15 labelled pig slurry, 24, 16 and 42% of the ammoniacal- $^{15}\text{N}$  applied were respectively volatilized, utilised by the grass during its growing and remained into the soil as organic- $^{15}\text{N}$  (56%) and ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ )- $^{15}\text{N}$  (37%).

Small volatilization chambers, containing the soil and slurry samples, were used during laboratory experiments. A relation between  $\text{NH}_3$  volatilization and the slurry volatil fatty acids content was clearly observed. The application of labelled pig slurry showed that, within 48 hours, the main fate of ammoniacal- $^{15}\text{N}$  applied was through  $\text{NH}_3$  volatilization. From 72 hours, an inhibition of the nitrification process and a decrease of the nitrate concentrations initially present into the soil appeared when applying ammoniacal-N rates higher than 500 ppm. Under 500 ppm, the application of pig slurry on soil samples previously labelled (organic- $^{15}\text{N}$  and  $\text{NO}_3^-$ - $^{15}\text{N}$ ) demonstrated that, within 72 hours, no effect of slurry ammoniacal-N applied (295-465 ppm) was noticeable on soil N-transformation processes.

Results from the current work indicate that, in agricultural situations commonly found in Brittany,  $\text{NH}_3$  volatilization is an important way of nitrogen loss which affect the efficiency of nitrogen recycling from the spreading of animal slurries.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	13
<b>PARTIE 1 : Étude bibliographique</b>	
Chapitre I : La Volatilisation de l'ammoniac : enjeux de l'étude et description du processus.	21
Chapitre II : Méthodes de mesure des émissions ammoniacales	43
<b>PARTIE 2 : Matériels et méthodes</b>	
Chapitre III : Mise au point d'un outil et d'une méthodologie pour la mise en évidence des émissions de NH <sub>3</sub> sur le terrain.	71
Chapitre IV : Mise au point d'un outil et d'une méthodologie de laboratoire pour la mesure du processus de volatilisation de NH <sub>3</sub> .	97
<b>PARTIE 3 : Résultats et discussions</b>	
Chapitre V : Volatilisation de l'ammoniac au champ : 1. Quantification des émissions de NH <sub>3</sub> .	123
Chapitre VI : Volatilisation de l'ammoniac au champ : 2. Étude des facteurs d'influence.	145
Chapitre VII : Étude en laboratoire de l'influence des caractéristiques du lisier sur les émissions de NH <sub>3</sub> . Mécanismes physico-chimiques mis en jeu.	163
Chapitre VIII : Devenir de l'azote ammoniacal des lisiers : bilans sol/air à court terme.	191
<b>Conclusion générale</b>	225



## INTRODUCTION GENERALE

*« Mais il y a une mesure en toutes choses et savoir la saisir est la première des Sciences. »*

(Pindare 521–456 av. JC, Treizième république)



Dans tous les systèmes écologiques gérés par l'Homme ou naturels, le transfert d'azote (N), de la surface du sol vers l'atmosphère, contribue avant tout à la continuité du cycle de l'azote. Les émissions gazeuses constituent des mécanismes majeurs responsables de ces transferts azotés vers l'atmosphère.

Les transformations et le devenir de l'azote de la biosphère ont fait l'objet de nombreuses recherches dans les compartiments Sol, Plante et Eau. Dans l'étude des écosystèmes naturels, et surtout, des systèmes de productions agricoles, les défauts de bilan azotés ont souvent été attribués aux fuites gazeuses. Il apparaît ainsi, que pour diverses raisons, notamment méthodologiques, le devenir atmosphérique de l'azote ait été jusqu'à présent quelque peu ignoré.

Selon Asman (1992), plus de 80% des émissions d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) en Europe seraient d'origine agricole. La Bretagne, première région agricole française, s'est spécialisée au cours des trente dernières années dans l'élevage intensif. Dans le domaine porcin notamment, cette région représente plus de la moitié (53%) de la production nationale (Bertrand 1994). Les quantités de N, mises en jeu localement, sont donc considérables : 200 000 tonnes de N, d'origine animale, sont ainsi rejetées chaque année (Abrassart *et al.* 1993). Le principal devenir des déjections animales, issues de ces élevages, demeure l'épandage sur les terres agricoles. Ce recyclage traditionnel, par le sol et la plante, constitue le premier système de « traitement » naturel des effluents d'élevage. Cependant, le manque d'informations, concernant le devenir des déjections après épandage, conduit à une absence totale de contrôle de ce système. Cela se traduit par l'apparition de pollutions dans le milieu naturel (nitrates, eutrophisation, ...).

Dans les systèmes intensifs de productions animales, les effluents d'élevages renferment une part importante d'azote sous forme ammoniacale ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ) susceptible d'être volatilisée aux différents stades de la gestion de ces déjections (bâtiment, stockage et épandage). La volatilisation d'une espèce chimique est, par définition et *sensu stricto*, le passage d'un état liquide à un état gazeux. Au sens large, il convient d'englober sous le terme de volatilisation, la dispersion de la molécule gazeuse dans son environnement atmosphérique immédiat.

Ce transfert d'azote ammoniacal vers l'atmosphère constitue une « perte » d'azote pour le système sol-plante et limite l'utilisation efficiente et raisonnée des déjections animales vers la fertilisation minérale des cultures.

La volatilisation de l'ammoniac conduit potentiellement à un déséquilibre des proportions et des réactions chimiques dans l'atmosphère, y compris l'atmosphère de proximité. A ce titre, le processus de volatilisation constitue également une source de pollution de l'air (acidification de l'environnement).

Compte tenu, à la fois de l'importance de l'azote comme élément majeur de la production végétale et, d'une sensibilisation accrue du public et des politiques pour le maintien de la qualité de l'air (Barnier 1994), une meilleure connaissance des émissions d'ammoniac d'origine agricole s'avère indispensable.

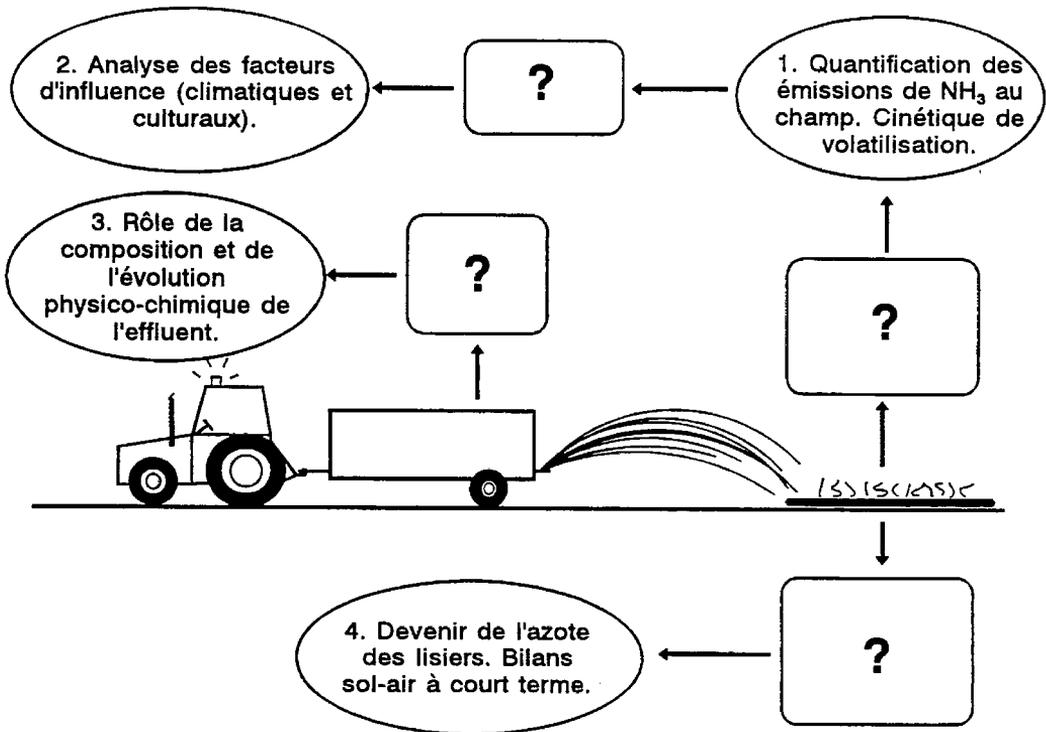
Le travail envisagé vise à *identifier et situer, dans le contexte pédo-climatique local, l'importance du processus de volatilisation de  $NH_3$ , conséquent aux épandages de lisiers (déjections animales liquides)*. Pour ce faire, la mise en place d'une méthodologie adaptée permettant de quantifier, directement dans le compartiment *air*, les émissions d'ammoniac en conditions réelles (champ) et contrôlées (laboratoire) constitue la première étape du travail.

La quantification des émissions d'ammoniac au champ sera complétée *par une étude des principaux facteurs susceptibles d'influencer la volatilisation de  $NH_3$* . L'analyse systématique des paramètres climatiques (température, humidité) et la détermination des principales caractéristiques physico-chimiques des lisiers épandus (teneur en matières sèches, en ammonium,...) seront réalisées conjointement à la quantification du processus de volatilisation de l'ammoniac. Une maîtrise accrue des émissions d'ammoniac sur le terrain justifie, à court terme, l'intérêt de ce type de démarche.

Parallèlement à cette approche expérimentale sur le terrain, des études en laboratoire destinées à *connaître l'influence, sur la volatilisation de  $NH_3$ , de certaines caractéristiques physico-chimiques spécifiques aux lisiers* constitue la troisième étape de ce travail. Est-il envisageable d'estimer le potentiel d'un lisier « à volatiliser » ?

Enfin, le processus de volatilisation de  $NH_3$  doit être replacé dans un contexte global nécessitant l'élaboration de bilans azotés sol/air (laboratoire) ou sol/air/plante (champ). L'objectif de cette dernière étape du travail présenté est de *resituer l'importance de la volatilisation de  $NH_3$  vis à vis des autres devenir potentiels de l'azote ammoniacal apporté (nitrification, réorganisation, ...)*.

La *partie 1* de ce mémoire constitue l'analyse bibliographique et resitue les enjeux du problème qui est posé (chapitres I et II). La *partie 2* présente les démarches méthodologiques mises en place sur le terrain (chapitre III) et au laboratoire (chapitre IV). La présentation et l'analyse des résultats obtenus (chapitres V à VIII) sont rassemblées dans la *troisième partie*.



OBJECTIFS DE L'ETUDE.  
Objectives of the study.

## Références bibliographiques – Introduction générale

ABRASSART J., BERTRAND M. & HERVE A.-M. (1993). Bilan global de l'azote, du phosphore et du potassium. *Informations techniques du CEMAGREF*, 91, note 1, 8 pages

ASMAN W.A.H. (1992). Ammonia emissions in Europe : updated emission variations. Rapport n° 228471008 du *National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands*, 88 pages

BARNIER M. (1994). La pollution atmosphérique urbaine. *Les Entretiens de Ségur, Paris le 26 Septembre 1994*, 29 pages

BERTRAND M. (1994). De la production à l'épandage : la gestion des lisiers de porcs. *Bulletin Technique d'Information (BTI)*, 14, 53-71

Partie 1

**Étude bibliographique**



# CHAPITRE I

---

## LA VOLATILISATION DE L'AMMONIAC : ENJEUX DE L'ETUDE ET DESCRIPTION DU PROCESSUS

Les émissions d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) constituent à la fois une perte d'éléments fertilisants lors d'apports azotés et une source de pollution atmosphérique. Dans ce dernier cas, après réaction dans l'atmosphère, l'ammoniac contribue indirectement à l'acidification de notre environnement (végétaux, sols, eaux). Les inventaires des émissions de  $\text{NH}_3$  en Europe indiquent que plus de 80% de ces émissions seraient d'origine agricole parmi lesquelles 95% proviendraient des déjections animales. Compte tenu des chiffres de la production animale française, ce pays contribue potentiellement aux émissions d'ammoniac de façon importante en Europe. Le processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  est présenté comme une succession d'équilibres physico-chimiques en solution et à l'interface solution/atmosphère. Ces réactions conduisent au transfert et à la dispersion de  $\text{NH}_3$  dans l'atmosphère sous l'action conjointe d'un gradient de concentration (diffusion) et du vent (convection).

Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) emissions not only reduce the value of fertilizers or animal slurry as a source of N, but also contribute to atmospheric pollution and environmental acidification (plants, soils, water). Calculations of  $\text{NH}_3$  emissions show that more than 80% of all aerial ammonia originated from agriculture with a major contribution (95%) from livestock wastes. Taking french livestock statistics into account, this country potentially represent an important source of atmospheric ammonia in Europe. Experimental data regarding the magnitude of  $\text{NH}_3$  emissions in this country are missing. The volatilization process is described as a combination of chemical equilibriums leading to  $\text{NH}_3$  emission. Relationships between the different ammoniacal species in solution and at the solution/atmosphere interface are presented. Ammonia emitted is transported in the air following diffusive ( $\text{NH}_3$  gradient) and convective (wind) processes.

a



b



Figure 1 : Localisation des principaux bassins de production porcine (a) et de la concentration d'azote d'origine agricole (b) dans la Communauté Européenne.

*Pig production areas (a) and nitrogen concentrations derived from agriculture (b) in European Community.*

Source : Service Gouvernemental d'Aménagement du Territoire, 1993

# La Volatilisation de l'Ammoniac :

## Enjeux de l'Etude et Description du Processus

### I. INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé en Bretagne, principale région française concernée par l'intensification des productions animales depuis la fin des années 1960. Cette intensification a été possible grâce au développement des ateliers hors sol (porcs et volailles) qui ne sont pas limités par la production de l'aliment sur les terres de l'exploitation.

En Bretagne, l'ensemble des élevages (porcs, bovins et volailles) produit chaque année environ 200 kt<sup>(1)</sup> d'azote élémentaire (N) contenu dans les effluents (déjections animales). La part respective, produite par chaque type d'élevage est la suivante : bovins (57% soit 114 kt N), porcs (25% soit 50 kt N) et volailles (13% soit 26 kt N) (Abrassart *et al.* 1993). Selon le type d'élevage, la nature de l'effluent rejeté est liquide (lisier) ou solide (fumier, fientes). On estime que les lisiers représentent respectivement 80, 20 et 50% de l'ensemble des déjections produites dans le cas des élevages porcin, bovin et avicole (Gaudiche 1994). La partie liquide (lisier) de l'ensemble de ces effluents renferme donc environ 75 000 t de N par an dont plus de la moitié provient du secteur porcin. La Fig. 1 représente les principales régions de production porcine en Europe ainsi que la charge azotée provenant de l'agriculture.

Le devenir de ces lisiers demeure l'épandage sur les terres agricoles. L'azote y est essentiellement présent sous la forme ammoniacale ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ). La volatilisation de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) constitue un transfert possible de l'azote contenu dans le lisier vers l'atmosphère. Ce processus physico-chimique est susceptible d'avoir lieu aux différents stades de la gestion des lisiers : dans les bâtiments d'élevage, au cours du stockage et après épandage au champ.

Ce chapitre décrit dans une première partie l'incidence de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  sur la fertilisation et sur l'environnement. Des inventaires des émissions d'ammoniac ont été entrepris pour différents pays européens. Les modes de calculs mis en place, ainsi que les résultats obtenus sont, par la suite, présentés.

<sup>(1)</sup> : kt = kilotonne

L'analyse bibliographique décrite dans la seconde partie de ce chapitre rappelle brièvement certaines caractéristiques et propriétés de l'azote ammoniacal. Ceci nous conduit à expliquer les étapes, les équilibres et les conditions physico-chimiques qui conduisent ou qui favorisent le dégagement de  $\text{NH}_3$  dans l'atmosphère.

## II. CONSEQUENCES DES EMISSIONS DE $\text{NH}_3$

### II.1. Incidences sur la fertilisation

Jusqu'au début des années 1980, l'épandage restait, pour la plupart des exploitants agricoles, un moyen de "se débarrasser" des déjections animales (le sol demeurant le meilleur système d'épuration). Depuis environ 5 ans, les Chambres Départementales d'Agriculture incitent les agriculteurs à utiliser le lisier comme fertilisant sur les cultures (blé, maïs et prairies). Le lisier de porcs, produit relativement bien homogène, est considéré comme équivalent au phosphate d'ammonium. Dans les zones de productions porcines intensives, on mesure déjà l'intérêt économique de pouvoir valoriser ainsi ce sous-produit d'élevage entre agriculteurs voisins jouant l'offre ou la demande. Dans le cas des exploitations de bovins, le lisier excédentaire après apport sur les cultures est en général utilisé sur les prairies.

Les pertes d'azote, par volatilisation d'ammoniac, contribuent à diminuer la valeur fertilisante du lisier épandu et nécessitent dès lors de pouvoir être estimées.

### II.2. Incidence sur l'environnement

L'ammoniac est le composé alcalin le plus abondant dans l'atmosphère. Les études réalisées sur le devenir de ce gaz après émission concernent son transport et sa réactivité dans la partie basse de l'atmosphère (troposphère = 0-12 kms).

Après son émission, une partie de l'ammoniac est rapidement transformée en ammonium sous l'action conjointe ou séparée de :

- l'humidité de l'air
- la présence d'oxydes précurseurs d'acides ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ )

Le caractère acide-base de ce couple ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) fait que l'azote ammoniacal émis dans l'atmosphère peut, soit neutraliser en partie l'acidité créée par d'autres espèces chimiques, soit contribuer à l'acidification des retombées ("pluies acides"). L'azote ammoniacal peut également persister sous ces 2 formes avant de rejoindre les écosystèmes terrestres.

L'ammoniac est susceptible de neutraliser jusqu'à 70% de l'acidité contenue dans certaines précipitations acides en Europe (Buijsman *et al.* 1987).

D'autres études ont indiqué qu'au dessus de grandes surfaces agricoles en Suisse, 50 à 60% de l'acidité totale des pluies étaient neutralisées par l'ammoniac (Fuhrer 1986). En présence de  $\text{SO}_2$  ou  $\text{NO}_x$ , la forme basique ( $\text{NH}_3$ ) permet le maintien du pH au sein des aérosols eau- $\text{H}_2\text{SO}_4$  et ainsi la continuité du processus d'oxydation de ces composés soufrés et azotés qui nécessite des  $\text{pH} > 2$ . (Meeus-Verdinne *et al.* 1985, Asman & Janssen 1987).

L'ammoniac émis vers l'atmosphère retombe en partie (50%) à proximité du lieu d'émission (Allemand 1991), retenu par les feuillages, les sols ou les eaux de surface. L'autre partie peut parcourir de longues distances, selon les conditions climatiques, avant de retourner à la biosphère sous forme de précipitations (Meeus-Verdinne *et al.* 1985). L'azote ammoniacal retombe, soit sous forme humide ou sèche ( $\text{NH}_3$  et aérosols de  $\text{NH}_4^+$ ), soit sous forme humide uniquement (gouttelettes de  $\text{NH}_4^+$ ) (Buijsman *et al.* 1987, Allemand 1991). La Fig. 2 représente le devenir des émissions de  $\text{NH}_3$ . Les dépôts secs d'ammonium à partir de  $\text{NH}_3$  sont possibles lorsque la pression partielle d'ammoniac est plus importante dans l'air qu'en surface de la plante ou du sol (gradient de concentration). Dans la plupart des écosystèmes naturels, une part non négligeable des apports azotés provient des dépôts atmosphériques d'azote ammoniacal (Asman & Janssen 1987).

Une étude réalisée dans le Sud-Est de l'Angleterre a récemment mis en évidence des apports azotés d'origine atmosphérique équivalents à 35 kg/ha/an (Goulding 1990). Les conséquences peuvent être bénéfiques sur les cultures ou sur certaines espèces naturelles. Ainsi, des travaux (Roelofs & Houdijk 1991) ont montré une forte augmentation de la biomasse produite par deux plantes (*Agrostis canina L.* et *Molinia caerulea*) sous des conditions artificielles de précipitations contenant du sulfate d'ammonium. L'augmentation de biomasse mesurée pour *Molinia* était la plus forte pour des apports d'azote ammoniacal par déposition de 20 à 40 kg/ha/an.

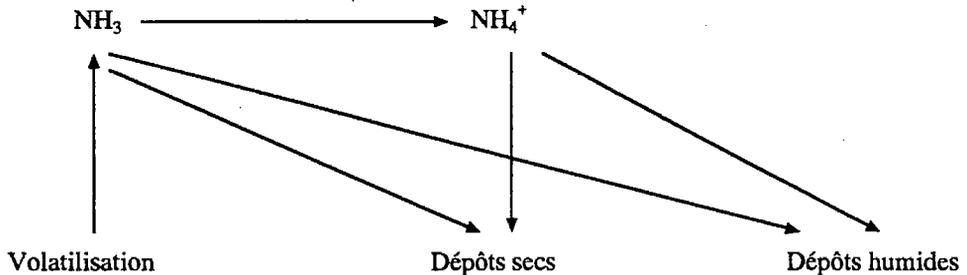
Dans certaines conditions (pH acide / sécheresse / températures très basses), l'azote ammoniacal absorbé par les racines ou directement assimilé par les feuilles peut avoir des effets toxiques. Plusieurs conséquences néfastes sont ainsi observables sur les arbres et forêts (Roelofs & Houdijk 1991) :

- à proximité des sources d'émissions (bâtiments, surfaces d'épandage), la combinaison de faibles températures (gel) et de fortes concentrations en ammoniac dans l'air peut entraîner une diminution importante de la capacité de détoxification de l'ammoniac par les arbres.

- le jaunissement des aiguilles (pins) est dû à des carences en potassium et/ou magnésium. Celles-ci sont directement corrélées à des équilibres azotés perturbés dans l'air ou dans le sol.

D'autres conséquences sur les cycles biochimiques des plantes sont connues (perturbation du métabolisme glucidique, augmentation de la formation de composés solubles dans la plante entraînant une sensibilité accrue aux attaques d'insectes ou aux maladies fongiques,...) (Roelofs & Houdjik 1991).

Les retombées d'azote ammoniacal atmosphérique, non assimilées par les parties aériennes des végétaux, atteignent les sols. La nitrification de cette forme azotée peut entraîner une acidification locale non négligeable.



**Figure 2 :** Devenir des émissions de  $\text{NH}_3$   
*Fate of  $\text{NH}_3$  emissions*

### III. INVENTAIRE DES EMISSIONS DE $\text{NH}_3$ EN EUROPE

#### III.1. Données initiales

Le principe du calcul des émissions d'ammoniac repose sur la connaissance des sources d'émissions et l'utilisation de facteurs d'émissions propres aux différentes sources. Les 3 sources importantes d'émission d'ammoniac retenues par Buijsman *et al.* (1987) sont :

- les déjections animales (élevages),
- l'utilisation des engrais chimiques azotés,
- certaines activités industrielles notamment la fabrication de l'ammoniac et des engrais azotés.

Les sources mineures ne sont pas prises en compte dans ces inventaires (émissions naturelles par le sol et la plante, émissions d'origine humaine et domestique, émissions issues des animaux sauvages et domestiques,...).

Dans le modèle initial de Buijsman *et al.* (1987), l'estimation des émissions issues des déchets animaux est réalisée de la façon suivante :

1. Comptabilisation du cheptel par pays – Organisation de catégories (bovins, porcs, volailles, chevaux et moutons) et de sous-catégories par stade physiologique (ex. : bovins de moins d'1 an).
2. Estimation des quantités de N produites par chaque sous-catégorie et donc par chaque catégorie. Pour la plupart des pays ces données proviennent des commissions spécialisées de la Communauté Européenne.
3. Adaptation – d'après les travaux présentés dans la littérature scientifique ou selon des estimations lorsque les données manquent – de facteurs d'émissions propres à chaque catégorie et aux différents lieux d'émission (stockage, après épandage et lors du pâturage).
4. Estimation des quantités d'ammoniac émises vers l'atmosphère à partir des données précédentes, par catégories et lieux d'émission puis pour la globalité du cheptel.

### III.2. Evolution des données

Peu de modifications ont été faites par Asman & Janssen (1987) par rapport aux données Buijsman *et al.* (1987). Ces auteurs surestiment les pertes après épandage de 20% par rapport aux données de Buijsman *et al.* (1987). Ceci entraîne une augmentation moyenne du total des émissions de l'ordre de 4%. Les données de base pour ces deux inventaires sont identiques et datent de 1982. Les deux autres modèles (Thomas 1988 *in* Bartnicki & Alcamo 1989 et Asman 1992) sont essentiellement des réactualisations des données de Buijsman *et al.* (1987). Asman (1992) utilise des données de 1989 et établit une classification des animaux en sous-catégories sur le modèle hollandais avant de l'appliquer aux autres pays (toujours en terme de classification). Le résultat est l'obtention de facteurs moyens d'émissions par catégories et lieux d'émission, communs à tous les pays (Tableau 1).

Catégorie	Etable + Stockage	Epandage	Pâturage	Total
Bovins	7.4	12.24	3.40	23.04
Porcs	2.52	2.84	0.00	5.36
Volailles	0.09	0.15	0.00	0.24
Chevaux	3.90	3.60	4.70	12.20
Moutons	0.38	0.69	0.62	1.70

**Tableau 1** : Facteurs d'émissions moyens et annuels de NH<sub>3</sub> appliqués pour les animaux en Europe (kg NH<sub>3</sub>.animal<sup>-1</sup>.AN<sup>-1</sup>), d'après Asman 1992.

*Annually averaged emission factors for livestock categories for Europe (kg NH<sub>3</sub> animal<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>), from Asman 1992.*

Buijsman <i>et al.</i> 1987		Asman & Janssen 1987		Thomas 1988*		Asman 1992	
Pays	NH <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> t.an	Pays	NH <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> t.an	Pays	NH <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> t.an	Pays	NH <sub>3</sub> , 10 <sup>3</sup> t.an
France	709	France	822	France	1025	Allemagne	834
Turquie	683	Allemagne	687	Pologne	921	France	774
Allemagne	578	R.U. + Irlande	583	Allemagne	862	R.U. + Irlande	636
R.U. + Irlande	522	Pologne	479	Turquie	683	Pologne	496
Pologne	405	Italie	400	Italie	510	Turquie	492
Italie	361	Turquie	367	R.U. + Irlande	488	Italie	412
Roumanie	301	Roumanie	342	Roumanie	411	Roumanie	372
Espagne	232	Espagne	221	Espagne	340	Espagne	346
Ex-Tchécoslovaquie	170	Ex-Tchécoslovaquie	195	Pays-Bas	252	Pays-Bas	222
Pays-Bas	150	Pays-Bas	166	Ex-Tchécoslovaquie	244	Ex-Yougoslavie	214

\* in Bartnicki & Alcamo 1989

**Tableau 2 :** Total des émissions annuelles d'ammoniac pour les dix premiers pays Européens (hors ex-URSS).

*Total ammonia emissions in the ten main european countries.*

### III.3. Résultats obtenus

Les émissions d'ammoniac estimées d'après les quatre inventaires précédemment décrits (Buijsman et al. 1987, Asman & Janssen 1987, Thomas 1988 in Bartnicki & Alcamo 1989, Asman 1992) sont analysées ici suivant deux critères :

- émissions totales d'ammoniac par pays,
- part des déjections animales dans le total des émissions.

Le Tableau 2 rassemble les données concernant les émissions globales pour les dix principaux pays émetteurs.

Deux faits marquants ressortent de ces estimations :

1. Selon ces inventaires, la contribution de la France, vis à vis des émissions d'ammoniac dans l'atmosphère, serait très importante puisqu'elle "dispute" la première place avec l'Allemagne.
2. Plus de 80% (83.4% pour les 10 pays présentés, d'après Asman, 1992) des émissions d'ammoniac en Europe seraient d'origine agricole. Selon Buijsman *et al.* (1987), 95% des émissions d'origine agricole proviendraient des déjections animales.

Ces quelques données, bien qu'il ne s'agisse que d'estimations et non de mesures systématiques, permettent largement d'appréhender le problème : les déjections animales produites par les élevages représentent la principale source d'azote ammoniacal atmosphérique. Plusieurs pays Européens ont entamé des recherches depuis quelques années pour quantifier et comprendre le processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  dans les bâtiments d'élevage, lors du stockage des déjections et à l'issue de leur épandage. Il est d'ailleurs intéressant de constater que les pays ayant initié des programmes de recherche dans ce domaine sont ceux qui présentent une densité d'émission importante ( $\text{t NH}_3/\text{km}^2/\text{an}$ ) (d'après Asman 1992) : les Pays-Bas (6.1), la Belgique (3.6), le Danemark (2.7), l'Allemagne (2.5) ou encore la Grande Bretagne (1.9). La France possède quant à elle, d'après cette même source, une densité d'émission de 1.4  $\text{t NH}_3/\text{km}^2/\text{an}$ . Dans une région comme la Bretagne, les densités d'émissions ammoniacales sont, en théorie, probablement plus proches de celles calculées pour les Pays-Bas (6.1) que pour la France entière (1.4).

## IV. RAPPELS SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES DE NH<sub>3</sub>

### IV.1. Structure de NH<sub>3</sub>

La molécule NH<sub>3</sub> existe à la fois sous forme gazeuse *ammoniac* (NH<sub>3g</sub>) dans l'air et sous forme dissoute *ammoniaque* en solution (NH<sub>3l</sub>). Compte tenu de la structure électronique de l'azote (Z = 7) celui-ci est entouré de quatre doublets externes dont un non liant (2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>) : dans la molécule NH<sub>3</sub>, la géométrie est de type pyramidale à base triangulaire (Fig. 3a), le degré d'oxydation de l'azote est minimal (-3) ; du point de vue rédox, NH<sub>3</sub> est donc un *réducteur*.

En solution dans l'eau, NH<sub>3</sub> peut établir des liaisons *hydrogène NH* avec les molécules d'eau et ceci, grâce à la présence du doublet non liant disponible et au caractère très électro-négatif de l'azote (Fig. 3b) :

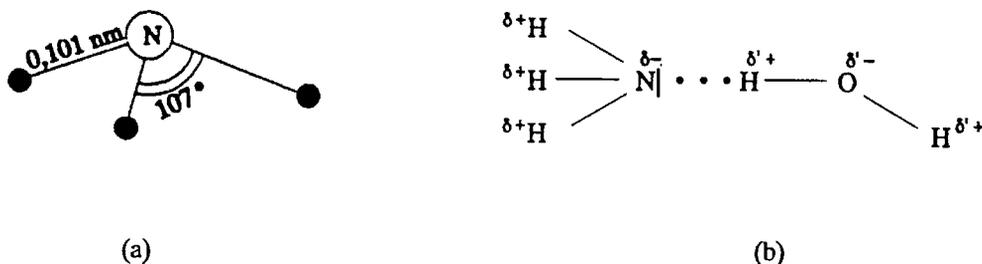


Figure 3 : Structure de la molécule de NH<sub>3</sub> (a) et liaisons hydrogène mises en jeu en présence de molécule d'H<sub>2</sub>O (b).

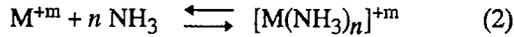
*Molecular structure of NH<sub>3</sub> (a) and hydrogen bond involved in presence of H<sub>2</sub>O (b).*

### IV.2. Propriétés de NH<sub>3</sub>

L'ammoniac est un gaz toxique, incolore et à odeur piquante. Compte tenu des caractéristiques précédemment décrites, NH<sub>3</sub> est très soluble dans l'eau. Il est possible de dissoudre jusqu'à 50 moles de NH<sub>3</sub> par litre d'eau. C'est 2.5 fois plus que pour HCl et 500 fois plus que H<sub>2</sub>S (autre gaz malodorant que l'on retrouve dans les déjections animales) L'ammoniaque (NH<sub>3l</sub>) est une base faible car elle ne réagit que partiellement sur l'eau pour donner une solution basique. Ces propriétés basiques se traduisent par l'existence d'un équilibre acide/base avec l'ion ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en solution :



$\text{NH}_3$  peut également jouer le rôle de ligand dans la formation de complexes avec de très nombreux cations métalliques possédant des orbitales externes *d* incomplètes. Ces complexes sont appelés "amminocomplexes" :

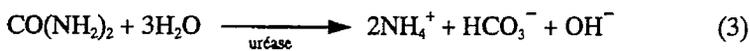


Ainsi, les complexes suivants sont particulièrement stables :  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Sachant que le cuivre, le zinc, le cobalt, et le fer sont des métaux que l'on trouve dans les lisiers (notamment les lisiers de porc), il est probable que de tels amminocomplexes puissent être présents dans ce milieu.

## V. L'AZOTE AMMONIACAL DU LISIER

Le lisier est par définition un produit liquide pouvant contenir de 2 à 20% de matière sèche (féces, poussière d'aliment, paille...). Au delà de 14 – 15% de matières sèches, le lisier est difficilement pompable et donc difficilement épandable.

L'azote ammoniacal contenu dans ce type d'effluent provient pour plus de la moitié (environ 60%) de l'hydrolyse de l'urée contenue dans les urines ainsi que de l'azote organique des féces. L'hydrolyse de l'urée par des uréases en milieu aqueux amène à la formation d'ions ammonium et de bicarbonates :



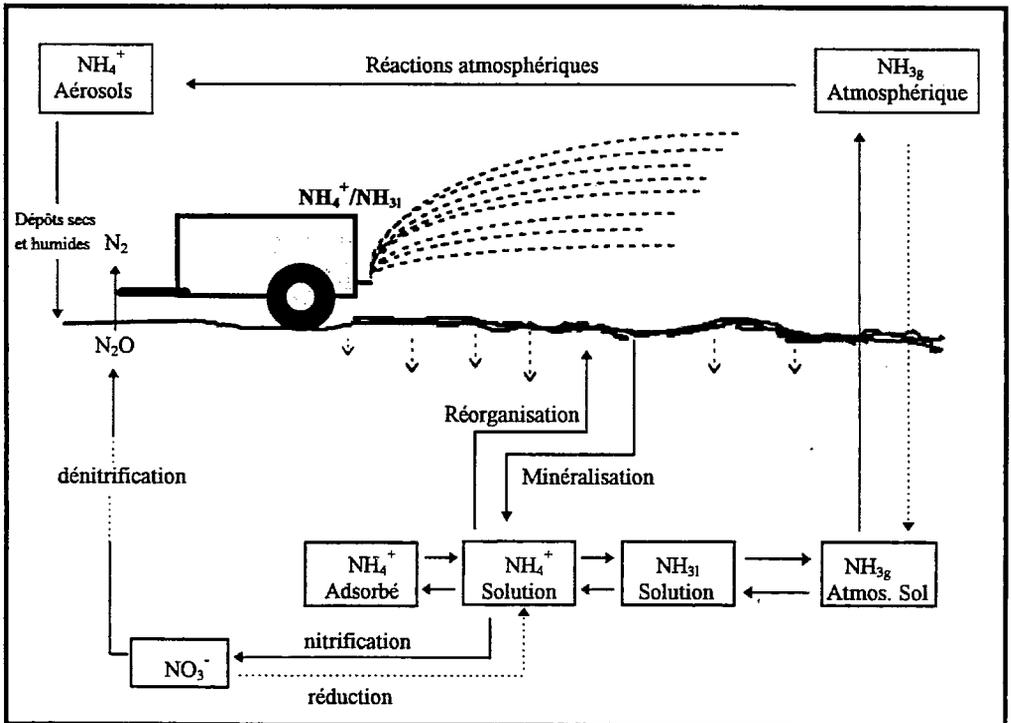
Les lisiers sont en général stockés dans des fosses en conditions anaérobies. L'uréase (urée amidohydrolase) est produite par la biomasse (vivante ou en état de dégradation) formée en conditions anaérobies lors du stockage. Après environ trois semaines de stockage, l'azote ammoniacal peut représenter respectivement 50 et 70% de l'azote total dans le cas d'un lisier de bovins (vaches laitières) ou de porcs (Bertrand, 1987). Les teneurs en azote ammoniacal varient de 2 à 6 gN-NH<sub>4</sub>/kg pour un lisier de porc et de 0.5 à 3 gN-NH<sub>4</sub>/kg pour un lisier de bovins.

## VI. VOLATILISATION DE L'AMMONIAC

### VI.1. Cycle de l'azote

Après épandage de lisier sur un sol, l'ammonium contenu dans l'effluent va connaître plusieurs devenir comme cela est représenté dans le cycle de l'azote (Fig. 4) :

- adsorption sur les colloïdes du sol
- nitrification ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$ )
- organisation ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N-organique}$ )
- volatilisation de  $\text{NH}_3 \uparrow$



**Figure 4 :** Schéma simplifié du cycle de l'azote pris dans le cas d'un apport de lisier sur une parcelle agricole  
*Schematic representation of the nitrogen cycle following animal slurry application*

Le processus de volatilisation de l'ammoniac peut-être décrit en trois étapes dont les deux premières mettent en jeu des équilibres physico-chimiques :

1. Equilibre ammonium/ammoniac
2. Equilibre liquide/gaz
3. Transfert de masse vers l'atmosphère

Ces trois étapes sont décrites dans les paragraphes ci-après.

## VI.2. Equilibre ammonium/ammoniac

Comme nous l'avons noté précédemment (§ II.2.), il existe un équilibre en solution, entre la forme dissoute  $\text{NH}_3$  et l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ , que l'on peut représenter sous sa forme simplifiée :



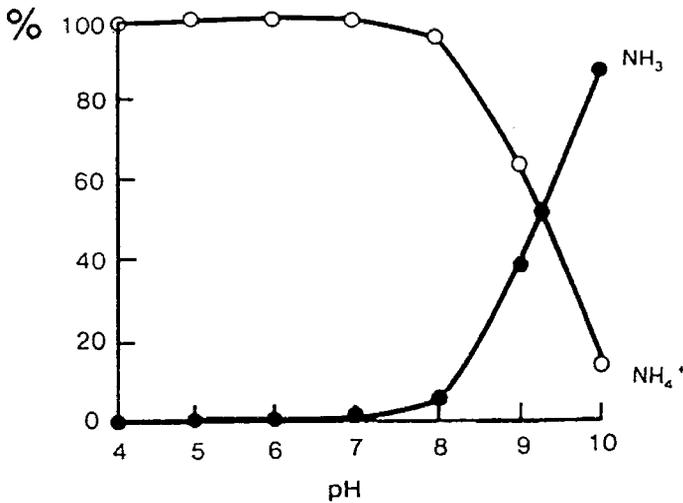
A partir de l'expression (5) du  $K_a$ , nous pouvons déduire les équations (6) et (7) suivantes conduisant à l'expression du rapport des concentrations en ammonium et en ammoniac (équation 8) en fonction du  $pK_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (1) et du  $pH$  du milieu :

$$\log_{10} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = -\log_{10} K_a + \log_{10} [\text{H}^+] \quad (6)$$

$$\log_{10} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = pK_a - pH \quad (7)$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{pK_a - pH} \quad (8)$$

Les concentrations relatives en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  sont fonction du  $\text{pH}$  (Fig. 5). La volatilisation sera donc favorisée dans le cas de  $\text{pH}$  élevés. Les valeurs de  $\text{pKa}$  pour une même entité chimique varient en fonction de la température. Pour le couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ces valeurs sont représentées dans le Tableau 3. Lorsqu'on est en présence d'une solution fortement chargée en ions, comme cela est le cas pour un lisier, la valeur des  $\text{Ka}$  à l'équilibre cesse d'être constante pour une température donnée. Un calcul exact supposerait alors l'introduction des *activités* ( $a_{xi}$ ) des différentes espèces chimiques ( $xi$ ) pour calculer les valeurs de  $\text{Ka}$ . Pour  $\text{NH}_4^+$  par exemple, on a  $a_{\text{NH}_4^+} = [\text{NH}_4^+].\eta_{\text{NH}_4^+}$  où  $\eta_{\text{NH}_4^+}$  représente le *coefficient d'activité* de l'ion ammonium.  $\eta_{\text{NH}_4^+}$  est déterminé de manière empirique ; il dépend des molarités de toutes les espèces chimiques présentes – donnée représentée par la *force ionique I* du milieu. Ainsi pour un lisier de bovins dont  $I \approx 0.25 \text{ M}$ , Husted et al. (1991) suggèrent l'utilisation d'un  $\text{pKa}_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3} = 9.46$ .



**Figure 5 :** Influence du  $\text{pH}$  sur les concentrations relatives en ammonium et ammoniac en solution (d'après Freney et al. 1983)

*Effect of pH on relative concentrations of ammonium and ammonia in solution (from Freney et al. 1983)*

Température	pKa NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>
0	10.082
5	9.904
10	9.731
15	9.564
20	9.400
25	9.246
30	9.093
35	8.947
40	8.805
45	8.670
50	8.539

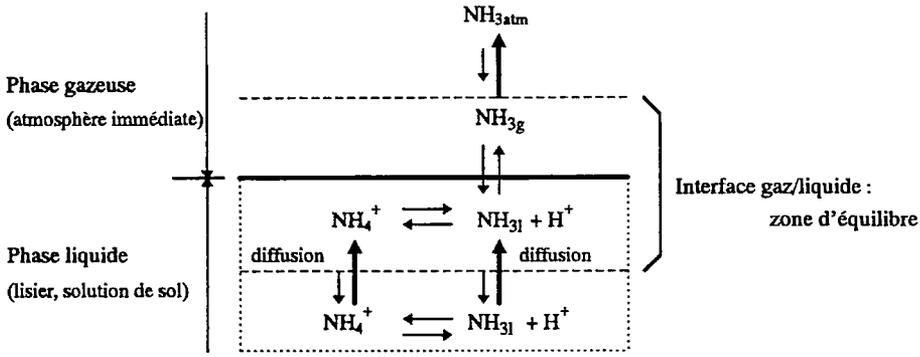
**Tableau 3** : Influence de la température sur le pKa du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> en milieu aqueux  
(d'après Bates & Pinching 1950).

*Effect of temperature on pKa (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) values in aqueous systems (from Bates & Pinching 1950).*

### VI.3. Equilibres phase liquide/phase gazeuse

Lorsque la dose de lisier épandue est suffisamment importante pour former une couche liquide en surface du sol, les échanges ont lieu directement à l'interface lisier/atmosphère. Lorsque le lisier épandu s'infiltré de façon rapide et importante dans les premiers centimètres de sol, les échanges ont d'abord lieu entre la solution du sol et l'atmosphère du sol avant que les molécules volatiles ne rejoignent l'atmosphère de surface. Dans tous les cas la volatilisation d'ammoniac nécessite l'établissement d'équilibres moléculaires entre une phase aqueuse et une phase gazeuse atmosphérique (Fig. 6) :





**Figure 6 :** Représentation simplifiée des réactions mises en jeu à l'interface lisier/atmosphère conduisant à la volatilisation de l'ammoniac.

*Schematic view representing the different reactions involved at the slurry/atmosphere interface and lead to ammonia volatilization.*

Selon la « loi de Henry », dans la zone d'équilibre, la pression partielle en ammoniac ( $p_{\text{NH}_3}$ ) dans la phase gazeuse est proportionnelle à la concentration en gaz dissout ( $[\text{NH}_{3l}]$ ) dans la solution (lisier) :

$$\boxed{[\text{NH}_{3l}] = K_H p_{\text{NH}_3}} \quad (11)$$

où,  $K_H$  représente le coefficient de Henry :  $K_H = \frac{H}{RT}$   $R=0.0831$ , T en °Kelvin (12)

La volatilisation d'ammoniac à l'interface lisier/atmosphère réduit les concentrations d'azote ammoniacal total ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_{3l}$ ) dans les couches superficielles. Pour que le processus de volatilisation se poursuive, l'azote ammoniacal, non adsorbé par les colloïdes du sol, doit pouvoir être transporté vers les couches supérieures de l'effluent. Ceci est rendu possible grâce essentiellement au processus de diffusion moléculaire en milieu liquide du fait des différences de concentration en azote ammoniacal total entre les couches superficielles et les couches inférieures. Ce type de transport peut-être décrit par la première loi de Fick (Sommer 1992):

$$J = -D \frac{d[\text{NH}_4^+ + \text{NH}_{3l}]}{dh} \quad (13)$$

J : transport par diffusion de l'azote ammoniacal total au sein du lisier ( $\text{mole} \cdot \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )

D : coefficient de diffusion de l'azote ammoniacal total ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

h : distance de la surface du lisier (mm)

Alors que pour l'équilibre ammonium/ammoniac nous avons vu que le pH du milieu était le paramètre prédominant pouvant modifier cet équilibre, ici la température (degrés Kelvin) intervient puisque la constante (H) et le coefficient ( $K_H$ ) de Henry sont dépendants de ce facteur. Ainsi, Hales & Drewes (1979) proposent pour l'ammoniac :

$$\log_{10} H = -1.69 + 1477.7/T \quad (14)$$

De la même façon, Beutier & Renon (1978) proposent l'équation suivante :

$$\ln H = 160.559 - 8621.06/T - 25.6767 \ln T + 0.035388T \quad (15)$$

Il apparaît d'après (11), (12), (14) et (15) que lorsque la température augmente la pression partielle en ammoniac augmente également pour une concentration en ammoniac donnée (Tableau 4).

T° (K)	H	$K_H$	$pNH_3(10^{-3} \text{ atm})^*$
273	5234	230.7	0.9
283	3639	154.7	1.3
291	2421	100.1	2.0
298	1840	74.3	2.7

\* pour une concentration en  $NH_3$  de  $0.200 \text{ mol.l}^{-1}$

**Tableau 4 :** Evolution des constantes (H) et coefficients ( $K_H$ ) de Henry et de la pression partielle en ammoniac (solution aqueuse) en fonction de la température (d'après Hales & Drewes 1979).  
*Evolution of Henry constants (H) and coefficients ( $K_H$ ) and the partial pressure of  $NH_3$  in aqueous systems as a function of temperature (from Hales & Drewes 1979).*

Ces mêmes auteurs (Hales & Drewes, 1979) ainsi que Marion & Dutt (1974) montrent qu'en présence de  $CO_2$  dissout et des dérivés ioniques bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) et carbonates ( $CO_3^{2-}$ ) la solubilité de l'ammoniac augmente, entraînant une diminution de la concentration et donc de la pression partielle en ammoniac gazeux (Tableau 5). Les raisons de ces modifications sont essentiellement la formation de sels d'ammonium ( $NH_4HCO_3$ ,  $NH_4CO_3^-$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ) et la possibilité de réactions entre  $NH_3$  et  $CO_2$  pouvant donner du carbamate d'ammonium ( $NH_4CO_2NH_2$ ). Dans un lisier ces espèces carbonées sont en concentrations importantes et variables selon l'âge de l'effluent épandu.

N-(NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	C-(CO <sub>2</sub> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	pNH <sub>3</sub> (10 <sup>-4</sup> atm)
mol.l <sup>-1</sup>		
0.128	0.0653	6.45
0.128	0.0704	5.66
0.128	0.0735	5.53
0.128	0.0781	4.87
0.128	0.0865	3.95
0.128	0.0890	3.82
0.128	0.1024	2.50
0.128	0.1050	2.24
0.128	0.1126	1.45

**Tableau 5** : Influence de la présence de carbone sur la pression partielle en NH<sub>3</sub> (solutions aqueuses diluées à 20°C et 1 atm) d'après Marion & Dutt 1974.

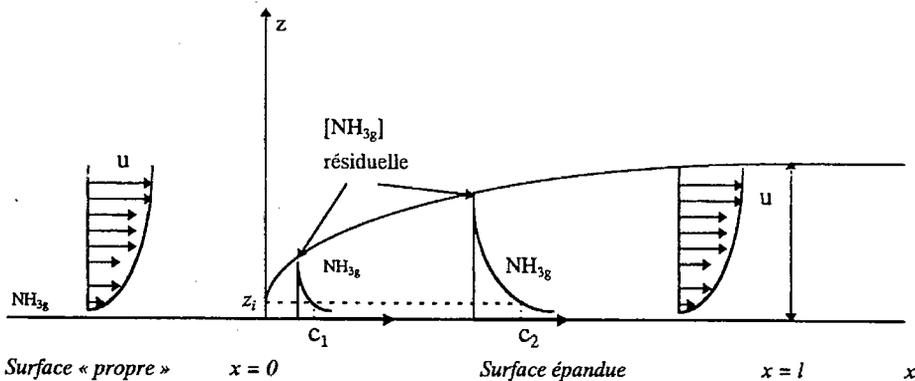
*Effect of carbone concentrations on the partial pressure of NH<sub>3</sub> (diluted aqueous solutions at 20°C and 1 atm) from Marion & Dutt 1974.*

#### VI.4. Transfert de l'ammoniac dans l'atmosphère

La Fig. 7 représente de façon schématique l'allure du profil de concentration de NH<sub>3g</sub> au dessus d'une parcelle ayant reçu un épandage de lisier. Le gaz ammoniac est nettement moins dense que l'air ( $d=17/29=0.6$ ). L'ammoniac qui s'échappe du mélange sol/lisier après application de l'effluent (réaction 7) est dispersé verticalement sous l'action d'un gradient de concentration entre la surface et l'atmosphère de proximité (**diffusion**) et horizontalement sous l'action du vent (**u**) (**convection**) (Denmead *et al.* 1977, Ryden & Mc Neill 1984).

Compte tenu de ces mouvements, une couche limite se met en place au dessus de laquelle la concentration en NH<sub>3g</sub> est proche de la concentration résiduelle de l'air environnant (= couche d'air perturbée par la présence de l'épandage). En dessous de cette couche limite, il est possible de mettre en évidence deux zones :

1. dans la partie de gauche ( $0 < x < l$ ), le profil est en évolution et si l'on se place à une hauteur donnée,  $z_i$ , on s'aperçoit que la concentration en NH<sub>3g</sub> (lue en abscisse) augmente avec  $x$ . Cette partie correspond à une zone non stabilisée, encore appelée zone de flux non conservatif : les échanges en surface ne sont pas en équilibre avec le profil de concentration.
2. dans la partie de droite ( $x > l$ ), la couche limite devient parallèle au sol et les concentrations en NH<sub>3g</sub>, à hauteur donnée, cessent d'évoluer avec la distance  $x$  : il s'agit d'une zone de stabilité (flux conservatif) au sein de laquelle le profil de concentration en NH<sub>3g</sub> est en équilibre avec les concentrations de surface.



$u$  : vitesse verticale du vent  $c_1, c_2$  : concentrations de  $\text{NH}_3$  mesurées à deux endroits différents ( $x$ ) à la même hauteur ( $z_i$ )

**Figure 7 :** Représentation schématique du développement du profil de concentration de  $\text{NH}_3\text{g}$  sur une surface après un épandage de lisier (d'après Van Der Molen *et al.* 1990).

*Schematic representation of the development of the concentration profile of  $\text{NH}_3\text{g}$  over the manured field (from Van Der Molen *et al.* 1990).*

## VII. CONCLUSION

Compte tenu de la responsabilité attribuée aux activités agricoles dans les inventaires précédents, il devient urgent d'obtenir des données expérimentales permettant de situer l'importance effective de ces émissions. Lors d'un colloque sur la pollution atmosphérique (ENS Cachan 1993), un participant s'est étonné du manque de références concernant les émissions d'ammoniac en France. En Bretagne, mis à part l'intérêt agronomique de pouvoir estimer la volatilisation de  $\text{NH}_3$ , il a été mis en évidence une dégradation de certains monuments en pierre (granite). Le développement d'une flore nitrifiante, utilisant l'azote ammoniacal contenu dans l'air comme substrat et conduisant à la formation d'acide nitrique, serait à l'origine de ces dégradations (Robert 1994).

Ces préoccupations sont à l'origine d'une partie importante du travail présenté dans ce mémoire (chapitres V & VI) : quantifier au champ la volatilisation de  $\text{NH}_3$  après épandage de lisier. Quelle est, en effet, l'importance de ce processus dans les conditions pédo-climatiques bretonnes, principale région d'élevage en France ?

L'analyse des réactions physico-chimiques conduisant à la volatilisation de  $\text{NH}_3$  montre que les équilibres mis en jeu sont soumis à l'influence de facteurs externes ou internes. La température et le pH interviennent sur la pression partielle en  $\text{NH}_3$  dans le milieu. Les données exposées au cours de ce chapitre concernent essentiellement des solutions aqueuses pures. On peut dès lors s'interroger sur la transposition de ces données au cas des déjections animales liquides, milieux « vivants » fortement chargés en divers composés chimiques solubles et insolubles. Une meilleure connaissance des caractéristiques de la source d'émission (lisier) et de leur influence sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$  est nécessaire. Les recherches menées jusqu'à présent sur les émissions d'ammoniac issues des effluents d'élevage ont mis en évidence le rôle de certains facteurs (Tableau 6). Cet état de faits souligne un manque d'informations concernant l'influence de la composition de l'effluent sur les pertes d'ammoniac par volatilisation. Ceci représente le second objectif du travail présenté. Il convient également d'ajouter la nécessité d'étudier les réactions chimiques susceptibles de se dérouler parallèlement à la volatilisation de  $\text{NH}_3$  pour une meilleure connaissance de ce processus.

Gestion de l'effluent	Sol	Air
Origine des déjection (type d'animaux)	Infiltration	Température
Stockage –Transport	Capacité d'échange	Humidité
Technique d'épandage	pH	Précipitations
	Humidité résiduelle	Vent
	Température	
	Activité uréasique	
	Activité nitrifiante	

**Tableau 6 :** Quelques facteurs connus comme pouvant influencer la volatilisation de  $\text{NH}_3$  après épandage de déjections animales (d'après Bless *et al.* 1991).

*Some factors influencing ammonia emissions in agricultural farming (from Bless et al. 1991)*

L'ensemble du travail envisagé nécessite la mise en place d'une méthodologie permettant à la fois la mesure des flux et un échantillonnage représentatif de l'air chargé en  $\text{NH}_3$ . Plusieurs approches expérimentales ont été proposées dans la littérature. La présentation des techniques disponibles fait l'objet d'un développement particulier au chapitre suivant. L'analyse des méthodes existantes doit conduire au choix d'une méthodologie adaptée aux objectifs poursuivis dans le cadre de notre travail.

## Références bibliographiques Chapitre I

ABRASSART J., BERTRAND M. & HERVE A.-M. (1993). Bilan global de l'azote, du phosphore et du potassium. *Informations techniques du CEMAGREF*, 91, note 1, 8 pages

ALLEMAND N. (1991). Inventaire des émissions de  $\text{NH}_3$  en France en 1985. *Etudes Documentaires du CITEPA*, 99, 28 pages

ASMAN W.A.H. (1992). Ammonia emissions in Europe : updated emissions and emission variations. Rapport n° 228471008 du *National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands*, 88 pages.

ASMAN W.A.H. & JANSSEN A.J. (1987). A long-range transport model for ammonia and ammonium for Europe. *Atmospheric Environment*, 21, 2099-2119

BARTNICKI J. & ALCAMO J. (1989). Calculating nitrogen deposition in Europe. *Water, Air, and Soil Pollution* 47, 101-123

BATES R.G. & PINCHING G.D. (1950). Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50°C from E.m.f. studies of the ammonium salt of a weak acid. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1393-1396

BERTRAND M. (1987). Composition des déjections animales. *Document interne CEMAGREF de Rennes*, 14 pages.

BEUTIER D. & RENON H. (1978). Representation of  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , and  $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 220-230

BLESS H.G., BEINHAEUER R. & SATTELMACHER B. (1991). Ammonia emissions from slurry applied to wheat stubble and rape in North Germany. *J. Agric. Sci., Cambridge* 117, 225-231

BUIJSMAN E., MAAS H.F.M. & ASMAN W.A.H. (1987). Anthropogenic  $\text{NH}_3$  emissions in Europe. *Atmospheric Environment*, 21, 1009-1022

DENMEAD O.T., SIMPSON J.R. & FREYNEY J.R. (1977). A direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 1001-1004

FRENEY J.R., SIMPSON J.R. & DENMEAD O.T. (1983). Volatilization of ammonia. In *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems* (Eds J.R. Freney & J.R. Simpson), pp. 1-32. *Developments in Plant and Soil Science*, Vol. 9. The Hague : Martinus Nijhoff.

FUHRER J. (1986). Study of acid deposition in Switzerland : temporal variation in the ionic composition of wet precipitation at rural sites during 1983-84. *Environmental pollution*, Series B, 12, 111-130

GOULDING K.W.T. (1990). Nitrogen deposition to land from the atmosphere. *Soil Use and Management* 6, 61-63.

GAUDICHE J.-J. (1994). *Les déjections avicoles et l'environnement*. Mémoire de fin d'études. Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers. 72 pages.

- HALES J.M. & DREWES D.R. (1979). Solubility of ammonia in water at low concentrations. *Atmospheric Environment*, **13**, 1133-1147
- HUSTED S., JENSEN L.S. & JØRGENSEN S.S. (1991). Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives : the role of the buffer system. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **57**, 335-349
- MARION G.M. & DUTT G.R. (1974). Ion association in the ammonia-carbon dioxide-water system. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **38**, 889-981
- MEEUS-VERDINNE K., SCOKART P.O. & GUNS M. (1985). L'ammoniac émis par les déchets animaux et la pollution atmosphérique. *Revue de l'Agriculture*, **2**, 239-251
- MOLEN J. VAN DER, BELJAARS A.C.M., CHARDON W.J., JURY W.A. & VAN FASSEN H.G. (1990). Ammonia volatilization from arable land after application of cattle slurry. 2. Derivation of a transfer model. *Neth. J. Agric. Sci.*, **38**, 239-254
- ROBERT M. (1994). (INRA Versailles - Sciences du Sol). Communication personnelle.
- ROELOFS J.G.M. & HOUDIJK A.L.F.H. (1991). Ecological effects of ammonia. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp 10-16. Elsevier Applied Science, London & New-York.
- 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
- SOMMER S.G. (1992). Ammonia volatilization from cattle and pig slurry during storage and after application in the field. Ph. D. Thesis. Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Sweden, 37 pages.

# CHAPITRE II

---

## METHODES DE MESURE DES EMISSIONS AMMONIACALES

De nombreuses approches méthodologiques sont recensées dans la littérature pour quantifier la volatilisation de  $\text{NH}_3$  sur le terrain. Ce chapitre décrit les principales techniques existantes. Un aperçu rapide des outils utilisés en laboratoire souligne également l'originalité des nombreux concepts expérimentaux proposés par les différents auteurs. Sur le terrain les « chambres de volatilisation », les « tunnels de ventilation » et les méthodes micrométéorologiques sont les outils disponibles pour mesurer les émissions de  $\text{NH}_3$ . Certains travaux rapportent la comparaison de quelques méthodes entre-elles. Ces essais sont cependant trop peu nombreux pour confirmer la validité d'une technique par rapport à une autre. Cette analyse descriptive conduit au choix méthodologique réalisé dans le cadre de ce travail. L'utilisation des tunnels de ventilation nous est apparue comme la réponse à nos besoins. Ce choix résulte d'un compromis entre des exigences techniques et pratiques nécessaires à la mise en place des expérimentations au champ.

A number of experimental approaches has been presented in the literature to measure  $\text{NH}_3$  volatilization at field. Further description of tools used in laboratory conditions to study ammonia emissions are presented elsewhere. At field, « volatilization chambers », « wind tunnel systems » and micrometeorological methods are used depending the size of the experimental plot chosen by workers. Few works show the comparison of different techniques together but further experiments would be necessary to confirm the validity of the different methodologies tested. This presentation of available techniques is concluded by a discussion regarding the choice of a methodological approach for the present work. The wind tunnel system appears to be useful and practical.



# Méthodes de Mesure des Emissions Ammoniacales

## I. INTRODUCTION

Aux Etats-Unis et en Australie, à l'issue de la seconde guerre mondiale, les enjeux économiques liés à l'utilisation de plus en plus intensive des engrais et fertilisants chimiques (urée, ammoniacale, sels d'ammonium), amènent les producteurs, les utilisateurs et les chercheurs à se pencher sur l'importance des émissions d'ammoniac après apports d'engrais azotés. La mesure de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  a toujours présenté des difficultés du fait de la nature diffuse de ce type d'émission, des propriétés chimiques de ce gaz et donc des problèmes techniques rencontrés pour son analyse. L'évolution des connaissances sur le processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  s'est faite parallèlement à l'évolution des techniques et méthodes de mesure. Ce n'est que depuis le début des années 1980 que ces techniques sont utilisées pour la mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  après épandages de déjections animales. La quantification des émissions de  $\text{NH}_3$  issues des effluents d'élevage repose donc sur l'utilisation de techniques préalablement expérimentées pour les fertilisants chimiques.

Les premiers essais réalisés au cours des années 1950 (Martin & Chapman 1951, Kresge & Satchell 1960) mentionnaient l'utilisation de techniques assez rudimentaires : récipient en verre (183 x 183 x 50 (h) mm) au fond duquel était fixé de la laine de verre imbibée d'acide sulfurique ; l'ensemble était posé à l'envers sur le sol ayant reçu un apport d'urée (Volk 1959). La mesure des émissions d'ammoniac sur le terrain a nécessité le développement de techniques à petite, moyenne ou grande échelle selon l'utilisation de « chambres de volatilisation », de « tunnels de ventilation » ou de « méthodes micrométéorologiques » à l'échelle de la parcelle. Parallèlement, à la quantification des fuites ammoniacales au champ, les chercheurs ont développé des outils de laboratoire (cellules de mesure) de taille réduite dans le but d'estimer plus simplement le processus puis ensuite de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu : étude des facteurs d'influence, mécanismes de transfert, modélisation...

Une synthèse sur l'évolution des méthodes conduisant à une description des principales techniques aujourd'hui utilisées dans la littérature est présentée au cours des paragraphes suivants.

## II. PREAMBULE : MESURES DIRECTES ET INDIRECTES

La quantification des émissions de  $\text{NH}_3$  au champ après épandage de substances azotées (engrais ou effluents d'élevages) peut être réalisée selon deux approches différentes :

1. une mesure directe de  $\text{NH}_3$  dans le compartiment *air*, nécessitant la connaissance de notions propres à la chimie des gaz et la dynamique des fluides (flux, transferts, échantillonnages d'air...).
2. une mesure indirecte estimée à partir du défaut de bilan azoté après analyse des différentes formes azotées dans le compartiment *sol/plante*. Cette approche fait appel aux techniques d'analyse des sols et végétaux (extractions, minéralisations,..) et aux connaissances sur les interactions physico-chimiques dans ces milieux.

Bien que la mesure indirecte ait été initialement employée (Heck 1931) puis comparée aux autres méthodes de mesure directe (Terman & Hunt 1964, Nõmmik 1973, Catchpoole *et al.* 1983, Black *et al.* 1985) elle est actuellement peu utilisée pour quatre raisons principales :

1. technique « lourde » sur le plan analytique (traitement des échantillons de sol et/ou de végétaux)
2. problème de l'échantillonnage et de sa représentativité
3. technique basée sur un défaut de bilan pouvant inclure aussi bien les erreurs d'échantillonnage, d'analyse des sols/végétaux ainsi que d'autres formes azotées volatiles ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2$ , amines volatiles). Un défaut de bilan de ce type peut donc avoir d'autres origines que des pertes par volatilisation de l'ammoniac.
4. les pertes aériennes demeurent faibles par rapport aux teneurs en N total dans le sol. Ceci est la source d'une imprécision supplémentaire.

Pour ces raisons, la mesure de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  au champ est maintenant réalisée le plus souvent par des approches directes d'analyse du compartiment AIR.

Nous décrivons ici les méthodes impliquant successivement :

1. les « chambres de volatilisation »
2. les tunnels de ventilation
3. les techniques micrométéorologiques

Au cours d'une quatrième partie nous développerons brièvement les approches expérimentales mises en oeuvre en laboratoire.

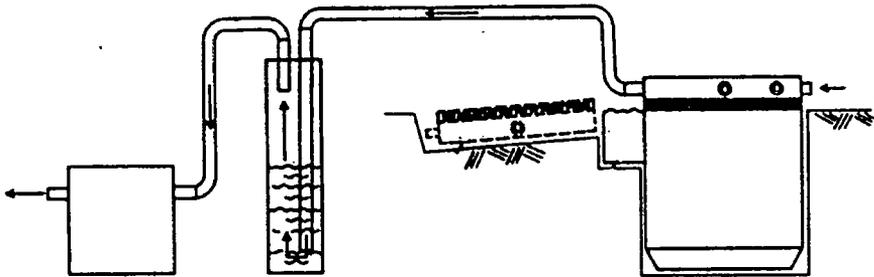
### III. METHODES A ECHELLE REDUITE AVEC ENCEINTE : « CHAMBRES DE VOLATILISATION »

Le principe de ces techniques est de renfermer un volume d'air au dessus du sol en l'aspirant rapidement sous une enceinte avant que cet air ne vienne barboter dans une solution acide pour piéger  $\text{NH}_3$ . Dans ce cas, tout l'air circulant en surface du sol est analysé : il n'y a pas d'échantillonnage. Ainsi Mc Garity & Rajaratman (1973) ont utilisé des systèmes fermés (62.5 (L) x 25 (l) x 16.2 (h) cm) posés sur le sol et au travers desquels l'air est aspiré à un débit de 20 l/min. avant passage dans une solution d'acide sulfurique. Plus récemment, Sherlock & Goh (1984) ont employé des tubes en PVC (10 (h) x 23 ( $\emptyset$ ) cm) enfoncés de 7 cm dans le sol préalablement à l'apport azoté. Suite à l'apport, des couvercles sont positionnés de façon étanche sur chaque tube. L'air est aspiré en continu à travers ce système à un débit de 0.4 l/sec. avant passage dans la solution acide. Un appareillage et une technique similaires ont également été employés par Stevens *et al.* (1989) ainsi que Whitehead & Raistrick (1990).

L'inconvénient majeur de cette méthodologie est que l'appareillage utilisé crée un environnement artificiel au dessus et dans les environs de la surface expérimentale. Ce type d'approche ne permet pas l'étude de l'influence de certains paramètres sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$  (hygrométrie et température de l'air, humidité du sol).

Pour combler cette carence méthodologique, l'équipe américaine de Hargrove et Kissel propose un nouveau type de chambre de volatilisation (Hargrove *et al.* 1977) qui sera automatisé pour faciliter sa mise en oeuvre (Kissel *et al.* 1977). Le système schématisé sur la Fig. 1 présente la particularité d'être *dynamique* : le couvercle ( $\emptyset$  23 cm) est actionné par un moteur et vient à pas de temps fixé par l'opérateur recouvrir l'échantillon de sol pour effectuer le prélèvement d'un échantillon d'air avant son analyse (piégeage de  $\text{NH}_3$  dans une solution acide). Le cylindre principal est ouvert à sa base et est enfoncé directement dans le sol.

Celui-ci reste donc en l'état (sol non remanié). Le temps de prélèvement d'air est ensuite suivi d'une étape où, couvercle relevé, l'échantillon de sol est exposé aux conditions environnementales ambiantes. Selon le protocole fixé, un cycle d'analyse peut avoir des durées variables. Les protocoles font malgré tout état de séquences de prélèvement/analyse (couvercle rabattu) de 10 minutes toutes les 3 heures. Les pertes totales sont alors calculées en intégrant les pertes mesurées ponctuellement sur la durée de l'essai.

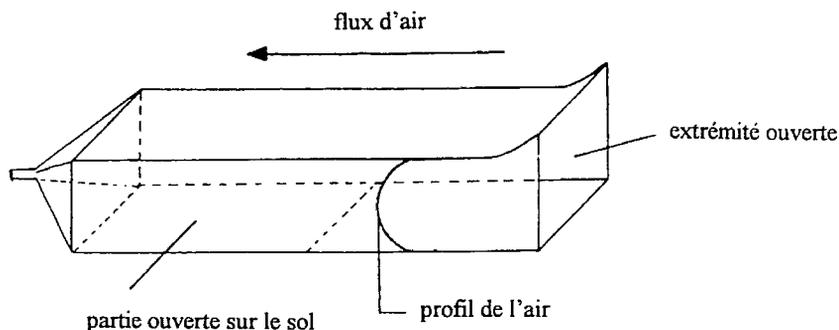


**Figure 1 :** Schéma de la « chambre dynamique » de Kissel et Hargrove (d'après Kissel *et al.* 1977)  
*Schematic diagram of the basic components of the ammonia volatilization field sampler used by Kissel & Hargrove (from Kissel et al. 1977)*

Malgré un usage important dans les années 1970–80 après apport d'engrais chimiques (Ferguson *et al.* 1988, Hargrove & Kissel 1979, Hargrove *et al.* 1977, Kissel *et al.* 1977), ce type d'appareillage a été et demeure peu employé pour la mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  provenant d'un épandage de lisier (Hoff *et al.* 1981, Schilke–Gartley & Sims 1993).

Plus récemment, l'équipe Belge de Van Den Abbeel *et al.* (1989) a utilisé des enceintes (base rectangulaire) couvrant une surface de  $500 \text{ cm}^2$  et dont la face avant, entièrement ouverte, laisse entrer l'air (Fig. 2). Celui-ci circule à travers l'enceinte au moyen d'un système d'aspiration permettant un taux de renouvellement d'air de 17.5 volumes/min. La totalité de l'air aspiré vient barboter dans une solution acide apte à piéger l'ammoniac.

La quantité de  $\text{NH}_3$  volatilisé peut être influencée par le taux de renouvellement d'air au sein de tels systèmes. Le renouvellement d'air est fonction du débit imposé par la pompe (l/min.) et du volume de l'enceinte. Kissel *et al.* (1977) ont toutefois montré que les pertes d'ammoniac n'étaient plus influencées par ce paramètre au delà de 15 renouvellements d'air par minute.



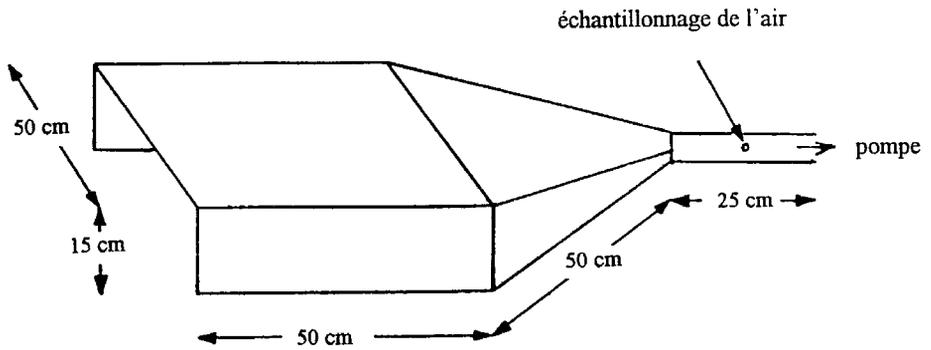
**Figure 2 :** Vue latérale de la « chambre de volatilisation » utilisée par Van Den Abbeel *et al.* (1989).  
*Side view of the chambers used for NH<sub>3</sub> measurements by Van Den Abbeel et al (1989).*

## IV. METHODES A ECHELLE MOYENNE : LE TUNNEL DE VENTILATION

### IV.1. Evolution vers un tunnel de ventilation

En 1982, Vallis *et al.* présentent un système proche dans ses dimensions (surface au sol = 250 cm<sup>2</sup>) de la « chambre de volatilisation » (et nommé comme tel) mais proposant une idée nouvelle : échantillonner l'air en sortie au lieu d'analyser la totalité de l'air ayant traversé le système. Une pompe puissante permet alors de faire circuler l'air à des vitesses plus importantes sous l'enceinte (jusqu'à 1.9 m.s<sup>-1</sup>). Une autre pompe est utilisée pour prélever une partie de l'air en continu à la sortie du système. L'objectif d'un tel appareillage est de minimiser les variations de température et de vitesse d'air sous la « chambre de volatilisation » par rapport à l'extérieur.

Malgré cet aspect innovateur repris pour son principe dans la mise au point du tunnel de ventilation, l'appareil présenté ici (Fig. 3) a donné des rendements faibles en terme d'ammoniac mesuré. En effet, des étalonnages réalisés à partir de solutions alcalines de sulfate d'ammonium n'ont permis aux auteurs de retrouver que 48±5% des quantités réelles de NH<sub>3</sub> volatilisé.



**Figure 3 :** Schéma simplifié du système proposé par Vallis *et al.* 1982.  
*Schematic view of the volatilization chamber used by Vallis et al. 1982.*

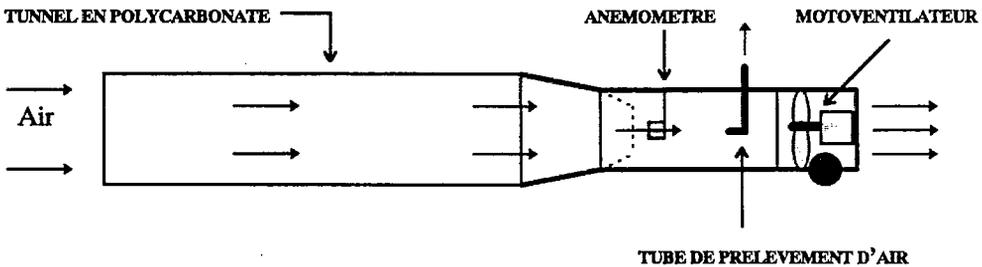
#### IV.2. Le tunnel de ventilation (« wind tunnel », d'après Lockyer)

Le tunnel de ventilation proposé par Lockyer (1984) est un appareil permettant la mesure des émissions d'ammoniac issues de surfaces de l'ordre de  $1 \text{ m}^2$ . Dans la suite des travaux de Vallis *et al.* (1982) – travaux cités dans l'article de Lockyer (1984) – ce système représente un concept intermédiaire entre les enceintes de volatilisaison (surface réduite, et facilité de mise en oeuvre mais création de conditions artificielles) et les méthodes micrométéorologiques nécessitant de grandes parcelles mais respectant les conditions réelles (technique d'épandage, conditions environnementales). Le but recherché avec ce type d'appareil est de pouvoir appliquer des vitesses d'air réalistes en surface de la micro-parcelle expérimentale. Ceci nécessite une circulation d'air de plusieurs  $\text{m}^3/\text{min}$ , rendant impossible l'analyse (par barbotage) de la totalité du volume d'air passé à travers le système. La seule possibilité de connaître la concentration de  $\text{NH}_3$  dans l'air est d'échantillonner celui-ci en vue de son analyse.

L'appareil représenté sur la Fig. 4 est constitué de deux parties :

1. le tunnel proprement dit ( $2\text{m(L)}$ ,  $0.5\text{m(l)}$ ,  $0.45\text{m(h)}$ ), constitué d'une plaque transparente en polycarbonate (Makrolon®) formant un U inversé posé sur le sol (= placette expérimentale) et dont la surface à la base est de  $1 \text{ m}^2$

2. la conduite cylindrique en acier située dans le prolongement du tunnel. Cette partie renferme un motoventilateur chargé de faire circuler l'air à travers le tunnel. La conduite est également équipée d'un système d'échantillonnage de l'air. Celui-ci est prélevé en continu au moyen d'une pompe extérieure au tunnel (débit : 5l/min). L'analyse de l'ammoniac est réalisée par barbotage de l'air dans une solution acide.



**Figure 4** : Schéma simplifié du tunnel de ventilation (d'après Lockyer 1984).  
*The wind tunnel system (Lockyer 1984).*

Le taux de volatilisation de  $\text{NH}_3$  de la placette expérimentale ( $1\text{m}^2$ ) est donné par l'expression suivante :

$$F = (\overline{c_s} - \overline{c_e}) \times \overline{u} \times 3600 \quad (1)$$

où, pour une période donnée de 1 heure :

$F$  : flux de  $\text{NH}_3$  volatilisé ( $\text{mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$\overline{c_s}$  et  $\overline{c_e}$  : concentration moyenne de l'air en sortie et en entrée du tunnel ( $\text{mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\overline{u}$  : vitesse moyenne de l'air sous le tunnel ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

L'ensemble des données nécessaires au calcul des pertes de  $\text{NH}_3$  est enregistré :

1. La vitesse d'air sous le tunnel ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) permet de connaître le flux d'air à travers l'appareil ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). Ainsi, pour le « wind tunnel » de Lockyer (1984),  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 720 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Ces données sont enregistrées sur une centrale de mesure à partir des signaux transmis par le capteur de vitesse (anémomètre).

Auteur	Année	Pays	Source azotée	Vitesse d'air	Solution de piégeage
Lockyer	1984	G-B	Urine artificielle	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.005M
Ryden & Lockyer	1985	G-B	Urée	Fixée à 1m/s	Non précisé
Ryden & Lockyer	1985	G-B	Urée	Ajustée sur air extérieur	Non précisé
Thompson <i>et al</i>	1987	G-B	Lisier de bovins	Ajustée sur air extérieur	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dilué
Pain & Klarenbeek	1988	P-B	Lisiers	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Lockyer <i>et al.</i>	1989	G-B	Lisiers	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Christensen & Sommer	1989	DK	Urée. Solution urée. Ammonium. Nitrate (30%N)	Variable	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.005M
Lockyer & Whitehead	1990	G-B	Urine de bovins	Fixée ou Ajustée	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Pain <i>et al.</i>	1990	G-B	Lisier de porcs traité	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.001M
Pain <i>et al.</i>	1990	G-B	Lisier de bovins	Ajustée sur air extérieur	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.002M
Thompson <i>et al.</i>	1990	G-B	Lisier de bovins	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.002M
Klasink <i>et al.</i>	1991	A	Lisier de porcs	Non précisé	Non Précisé
Pain <i>et al.</i>	1991	G-B & P-B	Lisier de porcs	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Sommer & Olesen	1991	DK	Lisier de bovins	Fixée à 1 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.005M
Sommer <i>et al.</i>	1991	DK	Lisier de bovins	Fixée et/ou variable	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.005M
Vertregt & Rutgers	1991	A	Urine artificielle	Fixée à 1.5 m/s	Non précisé
Morken	1992	S	Lisier	Fixée à 1.4 m/s	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 2% ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N
Sommer & Christensen	1992	DK	Solutions d'ammoniaque	Fixée à 2.4 m/s	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Klarenbeek <i>et al.</i>	1993	P-B	Lisier de bovin	Fixée à 1 m/s	Non précisé
Vallli. & Bonnazzi .	1994	I	Solutions étalons d'ammonium.	Non précisé	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%

G-B : Grande - Bretagne P-B : Pays Bas DK : Danemark A : Allemagne S : Suède I : Italie

**Tableau 1** : Références bibliographiques mentionnant l'utilisation de tunnels de ventilation (d'après Lockyer 1984).

*Studies of ammonia volatilization using the wind tunnel system (from Lockyer 1984).*

2. Le volume d'air échantillonné en entrée et en sortie de tunnel est directement comptabilisé à l'aide d'un compteur à gaz mécanique.

Les pertes d'azote par volatilisation de l'ammoniac sont mesurées en continu. La connaissance des quantités volatilisées sur une période donnée (ex. 2 heures) nécessite donc la connaissance des trois paramètres suivants sur cette même période :

- le volume total d'air passé à travers le tunnel
- le volume d'air échantillonné en entrée et en sortie de tunnel
- la quantité d'ammoniac piégé dans la solution acide

De nombreux expérimentateurs ont obtenu des résultats de volatilisation de  $\text{NH}_3$  après épandage de déjections animales (lisiers, urine) en utilisant la méthode « wind tunnel » (Tableau 1). Ce tableau souligne également l'inexistence d'études utilisant ce type d'appareillage en France.

### IV.3. Le tunnel de ventilation d'après Braschkat

Un second type de tunnel de ventilation est présenté dans la littérature (Braschkat *et al.* 1993) pour la mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  issues des épandages de lisiers. Le système consiste en une succession de six « boîtes » posées sur le sol (Fig. 5) et communicant entre elles. Chacune de ces six boîtes (A à F) a une fonction bien précise :

**A.** entrée de l'air par la face supérieure et passage dans un coude de  $90^\circ$  pour amener le flux horizontal. Cette configuration (entrée par le haut et non directement par le côté) permet d'éviter les variations de flux dues aux « coup de vent » extérieurs.

**B.** régularisation du flux d'air : cette boîte renferme des lamelles disposées verticalement pour homogénéiser le flux entrant. Elle contient également un anémomètre thermique pour mesurer les vitesses d'air dans le tunnel.

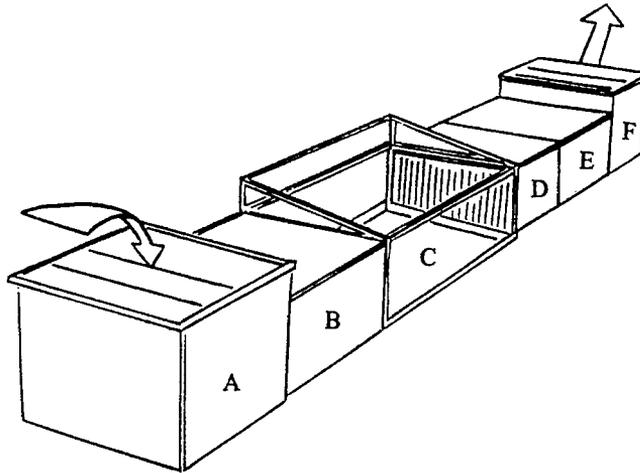
**C.** partie expérimentale du tunnel : l'épandage de lisier est effectué sous cette boîte.

**D.** homogénéisation du flux sortant provenant de C par un système de lamelles identique à celui contenu dans la partie B. Derrière ces lamelles une double rangée de 8 tubes de section rectangulaire (soit 16 tubes au total) prélève l'air à deux niveaux de hauteur sur toute la largeur de la boîte. C'est en sortie de ces tubes qu'un échantillon d'air moyen est prélevé en continu à l'aide d'une pompe pour l'analyse de  $\text{NH}_3$ .

**E.** boîte contenant les deux motoventilateurs chargés de faire circuler l'air sous le tunnel.

**F.** sortie de l'air par la face supérieure.

Chacune des six boîtes mesure 1 m de côté excepté la partie C (expérimentale) qui mesure 2 m de long. La surface épanchée est donc de 2 m<sup>2</sup>. La longueur de l'ensemble est de 7 m.



**Figure 5 :** Structure du tunnel de ventilation (d'après Braschkat 1993).  
A new wind tunnel system developed by Braschkat (1993).

Ce système Allemand reste très expérimental dans la mesure où sa mise au point est récente et que mis à part les travaux des auteurs (Braschkat *et al.* 1993) la littérature ne mentionne pas encore son utilisation et ses performances par rapport à d'autres techniques.

## **V. METHODES A GRANDE ECHELLE : TECHNIQUES MICROMETEOROLOGIQUES**

Bien que les techniques précédemment décrites apportent des informations sur l'évolution des émissions de NH<sub>3</sub> après épandage de déjections animales, ainsi que sur certains facteurs impliqués, on ne peut mesurer ces pertes à l'échelle de plus grandes parcelles. Les techniques micrométéorologiques ont été développées depuis une vingtaine d'années (Denmead *et al.* 1974) pour mesurer les flux d'ammoniac au champ. L'utilisation de ces techniques en Europe est plus récente (Ryden & McNeill 1984).

## V.1. Principes généraux

Le concept de base de ces techniques est que le transport des molécules de gaz (ici  $\text{NH}_3$ ) est réalisé par les mouvements turbulents de l'atmosphère. Les méthodes micrométéorologiques sont classées en trois catégories :

1. méthodes directes ou méthodes des corrélations turbulentes (« Eddy Correlations »)
2. méthodes indirectes ou méthodes par gradient (« Flux-gradient » ou « Gradient diffusion »)
3. méthodes par bilan de masse (« Mass balance »)

Les deux premiers types de méthodes micrométéorologiques nécessitent une grande surface homogène (*fetch*<sup>(1)</sup> allant de 100 à 1000 m) afin d'être en présence d'un flux conservatif (cf Figure 7 – Chap. I). Une mesure du flux vertical est alors possible, celui-ci étant, rappelons le, constant avec la hauteur.

Les méthodes micrométéorologiques par bilan de masse sont basées sur la détermination du flux horizontal dans la zone où celui-ci est qualifié de non conservatif.

Nous décrivons succinctement le principe de la méthode par bilan de masse dans la mesure où cette technique est majoritairement utilisée parmi les méthodes micrométéorologiques appliquées à l'étude des émissions de  $\text{NH}_3$  consécutives aux épandages de déjections animales.

## V.2. Méthodes micrométéorologiques par bilan de masse

La mise en place des méthodes des gradients ou des corrélations turbulentes nécessite de grandes surfaces uniformes. L'épandage sur ces surfaces peut s'avérer coûteux en matériel et en temps, limitant ainsi le nombre des essais à titre expérimental. Pour pallier à cet inconvénient Beauchamp et ses collaborateurs (1978) proposent d'utiliser une méthode micrométéorologique alternative basée sur la conservation de masse. Ces techniques nécessitent une surface réduite (*fetch* allant de 20 à 50 m). Cette méthode par bilan de masse est aujourd'hui la plus utilisée parmi les méthodes disponibles à grande échelle.

Le calcul des émissions repose ici sur la mesure des flux *horizontaux* de  $\text{NH}_3$  à travers un plan vertical hypothétique. Le flux instantané  $f$ , à une hauteur  $z$  donnée est égal au produit de la vitesse de vent horizontale  $u(z)$  et de la concentration en ammoniac  $c(z)$  :

$$f = u(z) c(z) \quad (2)$$

(1) *fetch* = distance parcourue par le vent au dessus de la surface épandue, du bord de cette surface jusqu'à l'endroit où est effectuée la mesure.

Le flux total moyen  $F'$ , à travers le plan vertical de hauteur  $Z$  résulte de l'intégration des flux horizontaux instantanés  $f$  :

$$F' = \int_0^z \bar{u}(z) \bar{c}(z) dz \quad (3)$$

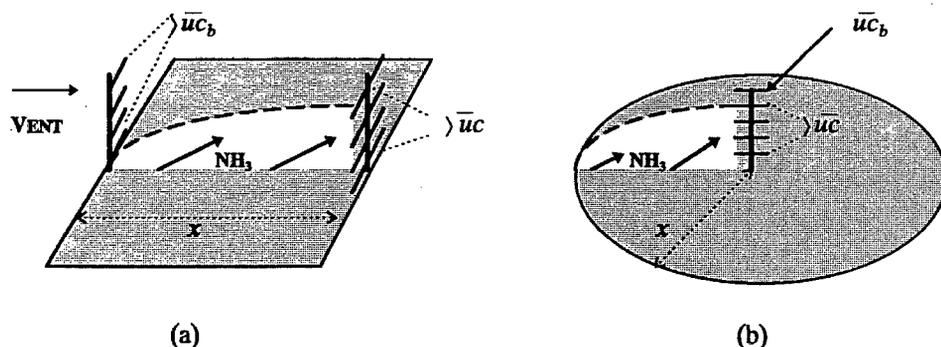
où,  $\bar{u}$  et  $\bar{c}$  sont les valeurs moyennes obtenues sur une même période d'enregistrement.

Si on appelle  $x$  le *fetch*, le flux total d'ammoniac  $F$ , issu de la parcelle expérimentale est donné par la relation suivante :

$$F = \frac{1}{x} \int_{z_0}^{z_p} \bar{u} \bar{c} dz \quad (4)$$

où,  $z_0$  et  $z_p$  représentent successivement la hauteur pour laquelle la vitesse du vent devient nulle et la hauteur pour laquelle la concentration en  $\text{NH}_3$  est égale à la concentration ambiante (résiduelle). L'équation (4) tient compte uniquement du transport horizontal par convection. Les fluctuations autour de la moyenne dues au transport horizontal par diffusion sont négligées (Denmead *et al.* 1977, Beauchamp *et al.* 1978, Ryden & McNeill 1984).

La mise en place du système de mesure sur le terrain nécessite l'emploi de mâts sur lesquels sont fixés, à différentes hauteurs le double système : anémomètre (mesure de  $u$ ) et échantillonnage d'air (mesure de  $c$ ). Le nombre de mâts, leur emplacement et le protocole de mesure varient selon la forme de la parcelle : rectangulaire ou circulaire (Fig. 6).



**Figure 6 :** Représentation schématique de la mesure des flux par Bilan de Masse sur une parcelle rectangulaire (a) ou circulaire (b).

*Schematic representation of flow measurements over a rectangular (a) or circular (b) field using the mass balance method.*

Le flux net de  $\text{NH}_3$  provenant de la parcelle expérimentale est obtenu après soustraction du flux résiduel  $\overline{uc_b}$  (« background »). La relation (4) devient :

$$F = \frac{1}{x} \int_{z_0}^{z_p} (\overline{uc} - \overline{uc_b}) dz \quad (5)$$

La mesure du flux résiduel est effectuée, soit en amont (côté vent) de la surface épandue à l'aide d'un mât supplémentaire prévu à cet effet (a), soit en haut du mât central (b). Dans ce dernier cas, au delà d'une certaine hauteur ( $z_p$ ), le flux provenant de la surface épandue devient nul et le flux mesuré est équivalent au flux résiduel de l'ammoniac contenu dans l'air ambiant. En général, il est reconnu que  $z_p = 0.1x$  ; ceci signifie que dans le cas d'une parcelle circulaire de 30 m de rayon ( $x$ ) la mesure des concentrations résiduelles peut-être effectuée à une hauteur minimale de 3 m.

L'avantage de la parcelle circulaire (b) est que, quel que soit la direction du vent,  $x$  garde toujours la même valeur. Dans le cas d'une parcelle rectangulaire (b) équipée de deux mâts, il est nécessaire que la direction du vent soit constante au cours de l'essai afin d'éviter des variations de  $x$ . Cependant, l'utilisation d'un mât central, équipé d'une girouette analogique, sur une parcelle rectangulaire peut être utilisée. En effet, la connaissance de la direction des vents permet sur des périodes données de connaître la valeur de  $x$  et donc d'estimer les flux de  $\text{NH}_3$  volatilisé. L'utilisation d'une surface expérimentale rectangulaire est donc souhaitable compte tenu du fait que l'épandage sur une parcelle circulaire est plus difficile à mettre en oeuvre.

N.B. : D'après les travaux de Wilson *et al.* (1982), il est possible, sous certaines conditions expérimentales liées au site, d'estimer les émissions à partir de mesures réalisées à une seule hauteur baptisée  $Z_{\text{INST}}$ . A cette hauteur le flux vertical est directement proportionnel au flux horizontal. Le flux global de  $\text{NH}_3$  volatilisé est donné par :

$$F = \overline{s} \cdot \overline{c} / \left( \frac{\overline{sc}}{F} \right) \quad (6) \quad \text{d'après Klarenbeek et al. (1993)}$$

où,  $F$  représente le taux d'émission d'ammoniac par unité de surface ( $\text{mg NH}_3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $\overline{s}$  et  $\overline{c}$  sont les valeurs moyennes de la vitesse du vent ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de la concentration de  $\text{NH}_3$  ( $\text{mg NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ ) mesurées à la hauteur  $Z_{\text{INST}}$ .

Le rapport  $(\overline{sc}/F)$  est un nombre sans dimension dont les valeurs sont données par Wilson et al. (1982).

Cette technique micrométéorologique par bilan de masse nécessite deux conditions pour sa mise en oeuvre :

1. disposer d'une grande surface uniforme autour de la parcelle expérimentale afin que les profils de vent soient équilibrés
2. la parcelle expérimentale, qui doit être circulaire, doit présenter peu ou pas de couvert végétal (rugosité faible)

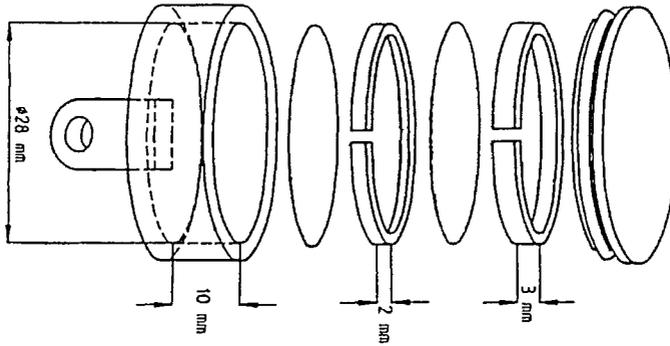
Du fait de ces restrictions, cette technique demeure peu employée (Pain *et al.* 1991, Klarenbeek *et al.* 1993)

### V.3. Autres techniques micrométéorologiques : échantillonnage de l'air à l'aide de systèmes passifs

Nous discuterons ici très brièvement de cette approche consistant à s'affranchir d'un échantillonnage actif (pompage de l'air vers une solution acide) pour utiliser des systèmes passifs. Trois techniques ont été développées :

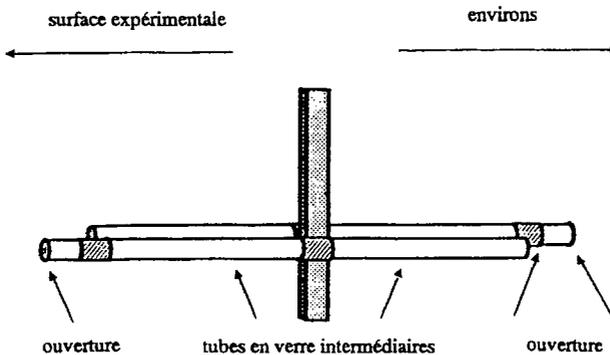
1. le « Badge » de Willems
2. le « Tube » de Ferm
3. le « Shuttle »

**1. Le badge à diffusion de Willems** (Willems & Hofschreuder, sous presse) (Fig. 7) est une petite capsule plate ( $\varnothing$  3 cm, h 2 cm) contenant deux filtres. Le premier est un filtre d'absorption en fibre de verre imbibé d'acide tartrique. Le second filtre, en Téflon, non imbibé, a pour rôle de réduire les turbulences de l'air. Le principe de ces badges repose sur la diffusion (1<sup>ère</sup> loi de Fick). Ces badges sont disposés sur le mât à la place des flacons d'acide. Cet outil à l'avantage d'être bon marché et facile d'utilisation sur le terrain. L'inconvénient majeur demeure son utilisation en laboratoire (imprégnation de l'acide, récupération après utilisation).



**Figure 7 :** Schéma éclaté du « badge » à diffusion de Willems  
*Sketch of the Willems-diffusion badge*

**2. Le tube de Ferm.** Cette technique (Ferm *et al.* 1991) utilise des tubes en verre ( $\varnothing$ int. 7 mm, long. 100 mm). Chaque unité est constituée de deux tubes mis bout à bout dont l'un est fermé par un disque en acier percé d'un petit orifice ( $\varnothing$  1 mm) à l'une de ses extrémités (Fig. 8). Le rôle de cette pièce métallique est de diminuer la vitesse ( $u$ ) de l'air à l'entrée du tube afin d'améliorer l'efficacité de piégeage de  $\text{NH}_3$ . L'ammoniac est en effet adsorbé sur les parois internes du tube préalablement imbibées d'acide oxalique. Ces unités sont disposées par paires à quatre hauteurs différentes sur chacun des quatre mâts disposés sur le périmètre de la parcelle. Cette méthode ne nécessite pas la mesure des vitesses et directions des vents. Cette technique présente l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre sur le terrain, notamment car elle ne nécessite pas d'électricité sur le site. Par contre, certaines conditions météorologiques (forte humidité ou pluie) peuvent affecter l'efficacité du piégeage de l'ammoniac à l'intérieur du tube.



**Figure 8 :** Représentation du tube de Ferm (d'après Klarenbeek *et al.* 1993).  
*Ferm tube sampler (from Klarenbeek et al. 1993).*

**3. Le « shuttle ».** Le fonctionnement du *shuttle* (Leuning *et al.* 1985) repose sur le même principe que le tube de Ferm : l'air chargé en ammoniac circule librement à travers le shuttle avec une vitesse proportionnelle à celle de l'air extérieur. L'intérieur du *shuttle* renferme une fine feuille d'acier enroulée en spirale et enduite d'acide oxalique. Ce système offre une surface d'échange importante. Le flux d'ammoniac est donné par l'équation suivante:

$$F = \overline{uc} = \frac{M}{At} \quad (7)$$

où, M est la masse d'ammoniac piégée lors de la période expérimentale t ; A représente la surface effective intérieure.

On rencontre avec ce système les mêmes limites qu'avec les tubes de Ferm (problèmes dus à une humidité excessive). Il présente globalement les mêmes avantages et inconvénients que les tubes de Ferm sur le plan de son utilisation.

## VI. ETUDE DE LA VOLATILISATION DE NH<sub>3</sub> EN LABORATOIRE

De nombreux auteurs rapportent des travaux de mesure des émissions de NH<sub>3</sub> réalisés en laboratoire. L'approche méthodologique est souvent similaire d'un article à l'autre et présente peu d'évolutions au cours du temps : un récipient (flacon en verre, colonne en PVC,...) contenant l'échantillon de sol et l'apport azoté (engrais minéraux, lisier, fumier,...) est recouvert d'un couvercle équipé d'une entrée et d'une sortie d'air. En sortie du système l'ammoniac est généralement piégé dans une solution acide. La circulation de l'air est réalisée et contrôlée par un système de pompage (pompe, débitmètre).

Les essais menés en laboratoire sur des petits échantillons (quelques dizaines ou centaines de grammes) ont pour objet :

1. la comparaison des émissions sur le terrain et en laboratoire (Hargrove & Kissel 1979, Döhler 1991) ou la connaissance du potentiel de volatilisation d'une source azotée (Ghaly 1989)
2. l'étude des différents facteurs susceptibles d'influencer le processus de volatilisation (Gasser 1964, Ernst & Massey 1960, Fenn & Kissel 1976, Whitehead & Raistrick 1991, Whitehead & Raistrick 1993, Bernal & Kirchmann 1992)
3. la connaissance et la modélisation du processus de volatilisation de NH<sub>3</sub> (Ismail *et al.* 1991, Rachhpal-Singh & Nye 1986, English *et al.* 1980, Avnimelech & Laher 1977, Van Der Molen *et al.* 1990)

On constate que certaines méthodes de mesure au champ (tunnel de ventilation, méthode micrométéorologique par bilan de masse) sont peu à peu reconnues par la communauté scientifique, à défaut d'être encore normalisées. Par contre, la conception des chambres de mesure en laboratoire, notamment leur « design », est spécifique de chaque équipe.

## VII. COMPARAISON DE QUELQUES METHODES PRESENTEES

Peu de travaux présentent des essais de comparaison de différentes méthodes de mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  au champ (Tableau 2). Dans la plupart des cas, il s'agit de comparer les techniques avec enceinte (chambre de volatilisation, colonne, tunnel de ventilation) avec une méthode micrométéorologique (généralement par bilan de masse). Malgré ces travaux, il est difficile de conclure définitivement sur la validité d'une approche méthodologique par rapport à une autre. L'ordre de grandeur des émissions mesurées est cependant constant d'une méthode à l'autre (si ce n'est peut-être les résultats obtenus par Fergusson *et al.*, 1988 avec la chambre de volatilisation de Kissel). Les tunnels de ventilation permettent d'obtenir des résultats proches des valeurs mesurées par bilan de masse en ajustant la vitesse d'air sous le tunnel à celle extérieure (Ryden & Lockyer 1985). A vitesse constante, ces mêmes auteurs ont obtenu une valeur bien inférieure à l'aide du tunnel. Par contre, très récemment, Klarenbeek *et al.* (1993) ont trouvé des pourcentages similaires de volatilisation, à partir de lisier, à l'aide des deux mêmes techniques. Le nombre réduit d'essais et de répétitions expérimentales ne nous autorise pas de conclusion définitive pour exprimer la validité d'une technique par rapport à une autre.

L'ensemble de ces essais indiquent que des expérimentations menées sur des micro-placettes (échelle réduite) permettent d'estimer la volatilisation de  $\text{NH}_3$  de façon réaliste et cohérente.

## VIII. CONCLUSION

Le choix d'une méthode de mesure au champ est avant tout dépendant de l'échelle spatiale souhaitée par l'expérimentateur. Les techniques mises en place à petite échelle sont peu intéressantes. Elles nécessitent un suivi et des équipements aussi importants que les méthodes de mesure développées à plus grande échelle. La réduction de la surface expérimentale à quelques  $\text{cm}^2$  conduit en plus à des problèmes de représentativité des résultats obtenus.

Les méthodes micrométéorologiques par bilan de masse permettent la mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  provenant de très grandes surfaces expérimentales (de l'ordre de l'hectare), sans que la technique employée n'ait d'incidence sur le processus étudié. Ces méthodes sont, de ce fait, représentatives des conditions réelles d'épandage. Cependant l'usage de grandes surfaces réservées à l'expérimentation et la nécessité de disposer du matériel d'épandage adapté (tracteur et tonne à liser ou épandeur) ne facilitent guère la multiplication des essais et la comparaison simultanée de deux ou plusieurs types de traitements.

Auteurs	Année	Source azotée	Méthodes comparées	% N Volatilisé
Black <i>et al.</i>	1985	Urée	ENC	24 (après 96h) / 28 (après 144h)
			BM	25 (après 96h) / 28 (après 144h)
Ryden & Lockyer	1985	Urée	BM	24.5 (après 15j)
			TV (1 m/s)	15.1 (après 15j)
Ryden & Lockyer	1985	Urée	BM	48.5 (après 15j)
			TV ( $\neq$ 1 m/s)	50.5 (après 15j)
Ferguson <i>et al.</i>	1988	Urée	ENC <sub>Kissel</sub>	6.7   6.3   5.8   1.1   1.0
			BM	4.2   9.2   16.7   7.5   16.5
Vermoesen <i>et al.</i>	1991 (?)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ENC <sub>VdA</sub>	8.5 (après 10j)
			BM	8.4 (après 10j)
Vermoesen <i>et al.</i>	1991 (?)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ENC <sub>VdA</sub>	40.5 (après 8j)
			BM	48.4 (après 8j)
Klarenbeek <i>et al.</i>	1993	Lisier de Bovins	BM	52   56   55
			Z <sub>DNST</sub>	54   47   /
			WILLEMS	52   /   43
			TV (1 m/s)	55   33   51

ENC : Système avec enceintes (colonnes avec couvercle)

ENC<sub>Kissel</sub> : Chambre de volatilisation de Kissel *et al.* (1977)

ENC<sub>VdA</sub> : Enceinte (Chambre) de volatilisation de Van den Abbeel *et al.* (1989)

BM : Méthode micrométéorologique par bilan de masse (Ryden & McNeill 1984)

Z<sub>DNST</sub> : Bilan de masse à hauteur unique (Wilson *et al.* 1982)

WILLEMS : Badges à diffusion passive de Willems (Willems & Hofschreuder sous presse)

TV (1 m/s) : Tunnel de ventilation (d'après Lockyer 1984) avec circulation d'air à vitesse constante de 1 m/s

TV ( $\neq$  1 m/s) : Tunnel de ventilation (d'après Lockyer 1984) avec circulation d'air ajustée sur celle de l'air extérieur

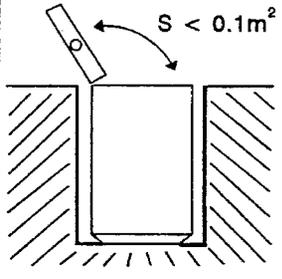
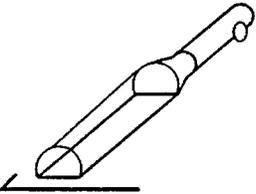
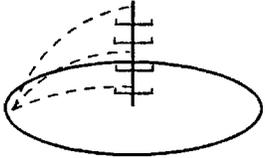
**Tableau 2** : Comparaison de différentes méthodes de mesure des émissions de NH<sub>3</sub> utilisables au champ.

*Comparison of methods for use in the measurement of NH<sub>3</sub> emissions during field experiments.*

Notre choix méthodologique s'est porté sur le tunnel de ventilation. Ce choix représente un compromis entre des méthodologies ayant chacune leurs avantages et leurs inconvénients (Fig. 9). Le tunnel de ventilation permet la mise en évidence des émissions de  $\text{NH}_3$  issues d'une micro-parcelle et donc, la mise en oeuvre des objectifs que nous nous sommes fixés au départ. La parcelle expérimentale ( $1 \text{ m}^2$ ) est suffisante pour s'affranchir des irrégularités du terrain (sol) et recevoir un épandage de lisier homogène. Cette technique influe très peu sur les conditions environnementales (Ryden & Lockyer 1985). Cependant, la surface expérimentale est soumise à des vitesses d'air constantes qui ne sont pas toujours représentatives des conditions extérieures.

Le choix d'une méthode de mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  pour cette étude a été conditionné par deux paramètres :

- les bases scientifiques et techniques sur lesquelles repose cette méthode,
- les conditions pratiques de sa mise en oeuvre.

 <p><math>S &lt; 0.1 \text{ m}^2</math></p>	 <p><math>S = 1 \text{ m}^2</math></p>	 <p><math>2500 &lt; S &lt; 10000 \text{ m}^2</math></p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Connaissance des flux non nécessaire</b></li> <li>- <b>Analyse de la totalité de l'air</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Mesure des flux</b></li> <li>- <b>Echantillonnage de l'air</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Estimation des flux</b></li> <li>- <b>Echantillonnage de l'air</b></li> </ul>

**Figure 9 :** Facteurs pris en compte dans le choix d'une méthode de mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  après épandage de lisier au champ.

*Factors involved for the choice of a field methodology to measure  $\text{NH}_3$  emission loss.*

## Références bibliographiques – Chapitre II

ABBEEL, Van Den R., CLAES A. & VLASSAK K. (1989). Gaseous nitrogen losses from slurry-manured land. In *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils* (Ed J. Aa Hansen & K. Henriksen), pp 213–224. Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, London.

AVNIMELECH Y. & LAHER M. (1977). Ammonia volatilization from soils : Equilibrium considerations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 1080–1084

BEAUCHAMP E.G., KIDD G.E. & THURTELL G. (1978). Ammonia volatilization from sewage sludge applied in the field. *J. Environ. Qual.*, **7**, 141–146

BERNAL M.P. & KIRCHMANN H. (1992). Carbon and nitrogen mineralization and ammonia volatilization from fresh, aerobically and anaerobically treated pig manure during incubation with soil. *Biol. Fertil. Soils*, **13**, 135–141

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

BRASCHKAT J., MANNHEIM T., HORLACHER D. & MARSCHNER H. (1993). Measurement of ammonia emissions after liquid manure application : I. Construction of a windtunnel system for measurements under field conditions. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **156**, 393–396

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

CHRISTENSEN B.T. & SOMMER S.G. (1989). Fordampning af ammoniak fra udbragt godning. Metode og ammoniaktab fra urea og urea-ammonium-nitrat. (Volatilization of ammonia from fertilizers and manure. Methodology and loss of ammonia from urea and urea-ammonium-nitrate). *Tidsskr. Planteavl*, **93**, 177–190

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

DÖHLER H. (1991). Laboratory and field experiments for estimating ammonia losses from pig and cattle slurry following application. In *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermitte) pp.132–140. Elsevier Applied Science, London and New York.

ENGLISH C.J., MINER J.R. Jr & KOELLIKER J.K. (1980). Volatile ammonia losses from surface-applied sludge. *Journal WPCF*, **52**, 2341–2350

ERNST J.W. & MASSEY H.F. (1960). The effects of several factors on ammonia volatilization of ammonia formed from urea in the soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **24**, 87–90

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., McINNES K.J., KISSEL D.E. & KANEMASU E.T. (1988). A comparison of methods of estimating ammonia volatilization in the field. *Fert. Res.*, **15**, 55–69
- FERM M., SCHJØRRING J.K., SOMMER S.G. & NIELSEN S.B. (1991). Field investigation of methods to measure ammonia volatilization. In *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite) pp.148–155. Elsevier Applied Science, London and New York.
- GASSER J.K.R. (1964). Some factors affecting losses of ammonia from urea and ammonium sulphate applied to soils. *J. Soil Sci.*, **15**, 258–272
- GHALY A.E. (1989). Air and ground water pollution from high application of animal manure. In *Land and Water Use* (Ed. Dodd & Grace), pp. 415–423. Balkema, Rotterdam.
- 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
- HECK A.F. (1931). Conservation and availability of the nitrogen in farm manure. *Soil Science*, **31**, 335–363
- HOFF J.D., NELSON D.W. & SUTTON A.L. (1981). Ammonia volatilization from liquid swine manure applied to cropland. *J. Environ. Qual.*, **10**, 90–95
- ISMAIL K.M., WHEATON F.W., DOUGLASS L.W. & POTTS W. (1991). Modeling ammonia volatilization from loamy sand soil treated with liquid urea. *Am. Soc. Agric. Eng. / Transactions of The ASAE*, **34**, 756–763
- 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
- KLARENBEEK J.V., PAIN B.F., PHILLIPS V.R. & LOCKYER D.R. (1993). A comparison of methods for use in the measurement of ammonia emissions following the application of livestock wastes to land. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **53**, 205–218
- KLASINK A., STEFFENS G. & KOWALEWSKY H.–H. (1991). Odour and ammonia emissions from grassland and arable land. In *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite) pp.170–176. Elsevier Applied Science, London and New York.
- KRESGE C.B. & SATCHELL D.P. (1960). Gaseous loss of ammonia from nitrogen fertilizer applied to soils. *Agron. J.*, **52**, 104–107
- LEUNING R., FRENEY J.R., DENMEAD O.T. & SIMPSON J.R. (1985). A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmos. Environ.*, **19**, 1117–1124
- LOCKYER D.R. (1984). A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilisation. *J. Sci. Food Agric.*, **35**, 837–848
- LOCKYER D.R., PAIN B.F. & KLARENBEEK J.V. (1989). Ammonia emissions from cattle, pig and poultry wastes applied to pasture. *Environ. Pollution*, **56**, 19–30

- LOCKYER D.R. & WHITEHEAD D.C. (1990). Volatilization of ammonia from cattle urine applied to grassland. *Soil Biol. Biochem.*, **22**, 1137–1142
- MARTIN J.P. & CHAPMAN H.D. (1951). Volatilization of ammonia from surface fertilized soils. *Soil Sci.* **71**, 25–34
- 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
- MOLEN, Van Der J., BELJAARS A.C.M., CHARDON W.J., JURY W.A. & VAN FAASSEN H.G. (1990). Ammonia volatilization from arable land after application of cattle slurry. 2. Derivation of a transfer model. *Neth. J. Agric. Sci.*, **38**, 239–254
- MORKEN J. Reducing ammonia emission from slurry spread on land. In *Proceeding of the International Conference on Agricultural Engineering (AgEng)*, Uppsala (Sweden), June 1992, pp 286–287
- NÔMMIK H. (1973). Assessment of volatilization loss of ammonia from surface-applied urea on forest by  $N^{15}$  recovery. *Plant and Soil*, **38**, 589–603
- PAIN B.F. & KLARENBEK J.V. (1988). Anglo–Dutch experiments on odour and ammonia emissions from landspreading livestock wastes. *Research Report 88–2 of the Institute of Agricultural Engineering*, Wageningen, The Netherlands, 36 pp.
- 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., PHILIPS V.R., HUIJSMANS J.F.M. & KLARENBEK J.V. (1991). Anglo–Dutch experiments on odour and ammonia emissions following the spreading of piggery wastes on arable land. *Rapport 91–9 IMAG–DLO*, Wageningen, The Netherlands. 28 pp.
- RACHHPAL–SINGH & NYE P.H. (1986). A model of ammonia volatilization from applied urea. II. Experimental testing. *J. Soil Sci.*, **37**, 21–29
- 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
- SCHILKE–GARTLEY K.L. & SIMS J.T. (1993). Ammonia volatilization from poultry manure–amended soil. *Biol. Fertil. Soils*, **16**, 5–10
- SHERLOCK R.R. & GOH K.M. (1984). Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture I. Fields experiments. *Fert. Res.*, **5**, 181–197
- SOMMER S.G. & CHRISTENSEN B.T. (1992). Ammonia volatilization after injection of anhydrous ammonia into arable soils of different moisture levels. *Plant and Soil*, **142**, 143–146
- 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
- STEVENS R.J., LAUGHLIN R.J. & FROST J.P. (1989). Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *J. Agric. Sci., Camb.*, **113**, 389–395
- 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
- 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
- THOMPSON R.B., PAIN B.F. & LOCKYER D.R. (1990). Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant and Soil*, **125**, 109–117
- VALLI L. & BONAZZI G. (1994). Predisposizione e taratura del sistema di campionamento per emissioni da superfi. Rapport Interne du Centro Ricerche Produzioni Animali (CRPA). Communication personnelle.
- 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
- VERMOESEN A., DEMEYER P., DOBBELAERE A., HOFMAN G. & VAN CLEEMPUT O. (1999?). Comparison between the chamber and micrometeorological method for determination of ammonia emission. Provenance ?
- VERTREGT N. & RUTGERS B. (1991). Ammonia emissions from grazing. In *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite) pp.177–183. Elsevier Applied Science, London and New York.
- VOLK G.M. (1959). Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf or bare soils. *Agron. J.*, **51**, 746–759
- 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. Soils*, **11**, 279–284
- WHITEHEAD D.C. & RAISTRICK N. (1993). The volatilization of ammonia from cattle urine applied to soils as influenced by soil properties. *Plant and Soil*, **148**, 43–51
- WILLEMS J.J.H. & HOFSCHEUDEM. Dans *Field Intercomparison Exercise on Ammonia and Ammonia Measurement* (Ed. I. Allegrini, A. Febo & C. Perrino). Air Pollution Research Report No 37, CEC Brussels, B, 1992) sous presse.
- 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**, 1861–1867

## Partie 2

# **Matériels et méthodes**



# CHAPITRE III

---

## MISE AU POINT D'UN OUTIL ET D'UNE METHODOLOGIE POUR LA MISE EN EVIDENCE DES EMISSIONS DE NH<sub>3</sub> AU CHAMP.

Ce chapitre décrit de façon détaillée le matériel et la méthode de mesure des émissions de NH<sub>3</sub> développés en vue des essais au champ. La mise en place d'un tunnel de ventilation et du matériel annexe (échantillonnage de l'air, mesure des paramètres environnementaux) constitue une unité complète et indépendante de mesure adaptée aux conditions de terrain. Des essais de calibration des tunnels, à partir de solutions étalons de sulfate et de chlorure d'ammonium (4-5 gN.l<sup>-1</sup>) ont été réalisés en conditions contrôlées (laboratoire, hall d'expérimentation). Au cours de ces essais, 75 à 95% de l'azote ammoniacal réellement volatilisé (déterminé par défaut de bilan dans la solution initiale) ont été mesurés à l'aide des tunnels de ventilation. Ces taux de recouvrement sont d'autant plus importants (> 85%) que la période de piégeage de NH<sub>3</sub> dans la solution acide (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4%) est courte (< 4h). Ces résultats ont été, en partie, confirmés au cours d'une série d'essais ayant pour objectif de comparer les tunnels et les méthodes expérimentales employés par notre équipe et ceux utilisés par nos homologues britanniques. La diminution de l'efficacité de la solution de piégeage lors de périodes plus longues (16, 24h) permet d'expliquer ces diminutions de rendement. Compte tenu de ces informations, il conviendra de renouveler régulièrement les solutions de piégeage lors des essais sur le terrain, notamment dans les premières heures qui suivent l'apport de lisier (risque de volatilisation de NH<sub>3</sub> plus important).

A detailed description is given of the characteristics and operation of a system of small wind tunnels used in the measurement of NH<sub>3</sub> volatilization following slurry landspreading. Indoor calibration trials, using standard solutions of ammonium sulphate and chloride (4-5 gN.l<sup>-1</sup>) exposed on PVC trays, were performed. Volatilization loss of ammonia from these solutions determined with the wind tunnel system was compared to the loss determined by analyzing for ammoniacal-N content in subsamples collected before and after the experiment period (difference method). The efficiency of the tunnels ranged from 75 to 95% depending on the duration of the sampling period without changing the trapping solution (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4%). Best results (≥ 85%) were obtained for short sampling period (≤ 4h). These results were confirmed during French and UK wind tunnel systems comparison experiments (percentages of efficiency lower than 100%). The decrease of efficiency with the duration of the sampling period was explained by a decrease of the trapping solution efficiency over longer periods (16-24h). It will be so necessary, during field experiments, to change acid trapping solution more often in the first hours following the application of slurry as higher losses are suspected during this period.



# Mise au Point d'un Outil et d'une Méthodologie pour la Mise en Evidence des Emissions de $\text{NH}_3$ au Champ

## I. INTRODUCTION

Le choix des tunnels ventilés pour l'étude des émissions de  $\text{NH}_3$  au champ repose sur une réflexion conclue au terme du chapitre II précédent. Cette méthode de mesure permet une connaissance et une maîtrise des flux d'air à l'échelle micro-parcellaire ( $1 \text{ m}^2$ ). Elle répond donc aux exigences et aux objectifs expérimentaux que nous nous sommes fixés.

Les tunnels de ventilation présentent l'avantage d'être facilement transportables, autorisant la multiplication d'essais et de traitements différents, sous réserve de disposer d'un nombre suffisant d'appareils. Ceci permet une autonomie dans la réalisation des essais (mise en place du système, épandage des lisiers, suivi des essais, ...) et la possibilité d'envisager plusieurs sites expérimentaux. L'étude de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  dans différents contextes pédo-climatiques locaux nécessite en effet une diversité des périodes et des sites expérimentaux.

Tenant compte de l'ensemble de ces considérations, notre choix s'est porté sur le tunnel de ventilation tel qu'il a été décrit par Lockyer (1984). Ce type d'appareillage peut-être ponctuellement commercialisé (Airflow Dvp<sup>1</sup> Ltd, High Wycombe, England). Afin de pouvoir réaliser d'éventuelles modifications ou adaptations, les trois appareils utilisés au CEMAGREF de Rennes pour les besoins de cette étude ont été fabriqués localement (Société AFM, Rennes - S<sup>t</sup> Jacques).

Nous présentons dans ce chapitre, les caractéristiques des tunnels ainsi que l'ensemble de la méthodologie et des tests effectués avant utilisation du système sur le terrain. Une partie de ces tests a été réalisée en laboratoire et a consisté en un étalonnage de l'appareil et de la méthode à partir d'une solution azotée de sulfate d'ammonium. Ces essais d'étalonnage ont été poursuivis au centre AFRC de North Wyke (GB) dans le double objectif de (i) décrire et comparer les procédures méthodologiques et analytiques des deux équipes et (ii) de confronter les résultats issus des tunnels français et anglais.

## II. MATERIELS ET METHODES

### II.1. Mesure de la volatilisation de $\text{NH}_3$ à l'aide du tunnel de ventilation

Le tunnel de ventilation utilisé pour cette étude a été conçu selon le plan décrit par Lockyer (1984). D'aspect extérieur, le tunnel se compose de deux parties (Fig. 1a) :

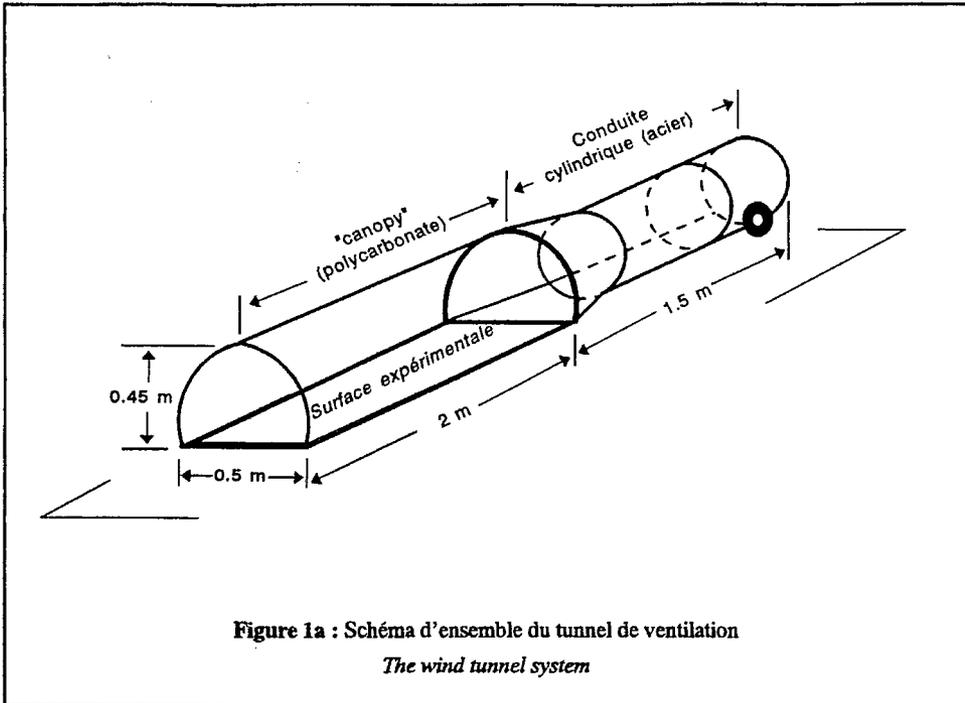
- une partie transparente en polycarbonate résistant aux chocs et autres déformations. Cette partie, baptisée « canopy » pour la différencier du tunnel dans son ensemble, vient couvrir la micro-parcelle expérimentale ( $1\text{m}^2$ ) sans y engendrer des modifications climatiques.
- une partie métallique cylindrique située dans le prolongement du canopy (Fig. 1b). Cette conduite renferme à son extrémité un moto-ventilateur permettant la circulation de l'air à travers le tunnel. Elle est également équipée d'un anémomètre à moulinet et d'un croisillon à trois branches en PVC gris (pas d'incompatibilité chimique avec  $\text{NH}_3$ ), disposé perpendiculairement au flux et permettant l'échantillonnage de l'air en continu.

#### *Echantillonnage et analyse de l'air chargé en ammoniac*

Chacune des branches du croisillon de prélèvement est percée de quatre petites ouvertures ( $\varnothing 2.5$  et  $1.5$  mm) réparties également sur la longueur. Le croisillon, initialement absent sur le tunnel de Lockyer a été ajouté ultérieurement sur ces tunnels dans le but d'homogénéiser l'échantillonnage de l'air sur l'ensemble de la surface perpendiculaire au flux d'air (section). L'air échantillonné est prélevé à un débit de  $4 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  au moyen d'une pompe à membrane située à l'extérieur du tunnel (Fig. 1c). A proximité du lieu d'échantillonnage, l'air prélevé dans le tunnel vient barboter dans une solution acide ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  4%) où se retrouve piégé l'ammoniac. Cette solution est ensuite titrée directement au laboratoire à l'aide d'un acide standard ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.02N) ou préalablement distillée à la vapeur en milieu basique avant titration. Le croisillon de prélèvement d'air est relié au flacon de barbotage (solution acide) par l'intermédiaire d'un tuyau souple en élastomère de type Tygon® possédant une bonne compatibilité avec  $\text{NH}_3$ .

Ce type d'échantillonnage et d'analyse permet de connaître les quantités cumulées de N- $\text{NH}_3$  piégé durant la période expérimentale définie par le protocole.

**Figure 1 : Quantification des émissions de NH<sub>3</sub> au champ : le Tunnel de Ventilation**  
*Field measurement of NH<sub>3</sub> emissions : the Wind Tunnel System*



**Figure 1a : Schéma d'ensemble du tunnel de ventilation**  
*The wind tunnel system*

Références et caractéristiques techniques des équipements (voir page suivante)  
*Technical references and characteristics (see next page)*

**Motoventilateur (6) Fan and motor**

Type : Axipal BZ 035.03.12.VA (ABB Solyvent-Ventec)  
 0.37 kW – 3000 trs/min. – 220V triphasé 50Hz  
 Régulé par modulateur de fréquence numérique  
 FMV 1103 (LeRoy Somer®)

**Compteur à gaz (10) Gas meter**

Type : Gallus 2000 G4 (Schlumberger Ind.)  
 Echelle : 40 à 6000 l/h

**Anémomètre à moulinet (3) Vane anemometer**

Type : MTCE ZS2S (CEMIC groupe AOIP)  
 Hélice : diamètre 1 cm en inox  
 Alimentation 12V – Sortie 4/20 mA  
 Echelle : 0.3 à 20 m/s

**Débitmètre pour air (11) Air flow meter**

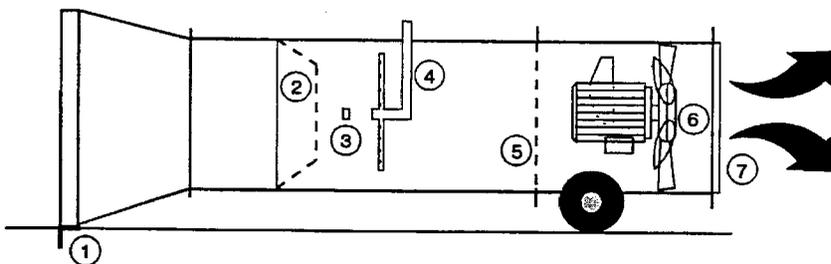
Type : Platon GT 1/4" B (Prometron)  
 Echelle : 2 à 25 l/min.

**Pompe (aspirateur – compresseur) (12) Pump**

Type : Marion (distribué par Prolabo)  
 Capacité maxi : 60 l/min.

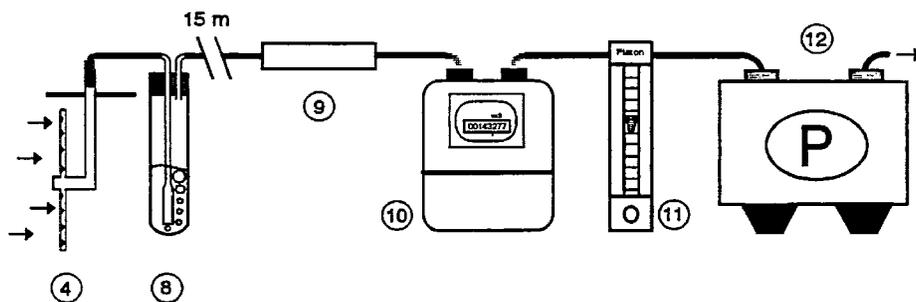
**Centrale d'acquisition de données Data logger**

Deux modèles ont été utilisés :  
 SAM 70, AOIP ou SAB 600 AGM, CR2M



**Figure 1b: Vue transversale de la conduite cylindrique**  
*Wind tunnel details (Steel duct)*

- |   |   |
|---|---|
| 1 : Equerre de maintien<br><i>Spade-edge</i>        | 4 : Croisillon de prélèvement de l'air<br><i>Air sampling collector</i> |
| 2 : Diaphragme<br><i>Flange</i>                     | 5 : Grille<br><i>Flow straightener grille</i>                           |
| 3 : Anémomètre à moulinet<br><i>Vane anemometer</i> | 6 : Motoventilateur<br><i>Fan and motor</i>                             |
|   | 7 : Grille de protection<br><i>Protective grille</i>                    |



**Figure 1c : Circuit d'échantillonnage et d'analyse de l'air**  
*Air sampling procedure*

- |  |   |
|--|---|
| 4 : Croisillon de prélèvement<br><i>Air sampling collector</i> | 10 : Compteur à gaz<br><i>Gas meter</i>             |
| 8 : Solution acide de piégeage<br><i>Trapping solution</i>     | 11 : Débitmètre à flotteur<br><i>Air flow meter</i> |
| 9 : Cartouche de silica gel<br><i>Silica gel column</i>        | 12 : Pompe<br><i>Pump</i>                           |

## *Calcul des quantités d'ammoniac volatilisées de la micro-parcelle expérimentale*

La détermination des quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées nécessite la connaissance préalable du **rapport d'air (Ra)** entre (1) la quantité d'air ayant traversé le tunnel durant la période considérée et (2) la quantité d'air échantillonnée durant cette même période.

### 1. Détermination du flux d'air à travers le tunnel

Celui-ci est déterminé à partir de la relation suivante :

$$Q = V \times S \quad (1)$$

où, pour un endroit donné du tunnel,

Q = débit d'air ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

V = vitesse de l'air ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

S = section ( $\text{m}^2$ )

Les vitesses d'air couramment adoptées dans la littérature sont de l'ordre de 1 à 2  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  sous le canopy (Tableau 1, Chapitre II). Dans la plupart des cas, celle-ci est fixée à 1  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les dimensions et la forme du canopy ne permettent pas le développement d'une couche limite à l'équilibre sous le tunnel. Aux vitesses de vent élevées, des mouvements de rotation autour des axes horizontaux peuvent avoir lieu (Rasmussen & Mikelsen 1988). Ces considérations réduisent en partie l'utilisation du tunnel de ventilation pour l'étude de l'influence de la vitesse de l'air sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$ . Malgré cela, des travaux font état d'expérimentations de ce type (Sommer *et al.* 1991, Thompson *et al.* 1990). Les auteurs montrent que l'influence de la vitesse d'air sur la volatilisation de l'ammoniac est importante durant les 4 premières heures (Thompson *et al.* 1990) et les 12 premières heures (Sommer *et al.* 1991) qui suivent l'épandage. Durant cette période une augmentation de la vitesse du vent de 1 à 3  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  peut accroître le processus de volatilisation de quelques pourcentage à 50% selon les cas. Au delà de ces périodes, l'influence de ce paramètre devient négligeable.

Dans le cadre de cette étude, la vitesse d'air a été fixée à 1  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (sous le canopy) pour l'ensemble des expérimentations. Ceci présente l'avantage de pouvoir comparer les émissions de  $\text{NH}_3$  dans différents contextes (lieux, nature des lisiers) en s'affranchissant d'un paramètre d'une grande variabilité (instantanée et moyenne).

La mesure des vitesses d'air sous le canopy est difficile (vitesses faibles, flux perturbés et non homogènes géographiquement). Pour pallier cet inconvénient, le tunnel dispose dans sa conduite cylindrique d'un diaphragme permettant une réduction de la section, une canalisation du flux d'air et surtout une accélération de la vitesse de l'air en sortie de diaphragme. Une grille métallique disposée perpendiculairement au flux atténue les perturbations créées par le motoventilateur (Fig. 1b).

Un coefficient de 4.40 à été déterminé entre la vitesse de l'air mesurée sous le canopy et la vitesse mesurée en sortie de diaphragme dans la partie cylindrique du tunnel. Ce coefficient résulte de plusieurs contrôles réalisés au laboratoire (Tableau 1). Cette valeur est en accord avec le rapport des sections :

$$\frac{\text{section du canopy}}{\text{section du diaphragme}} = \frac{0.20}{0.047} = 4.25 \quad (2)$$

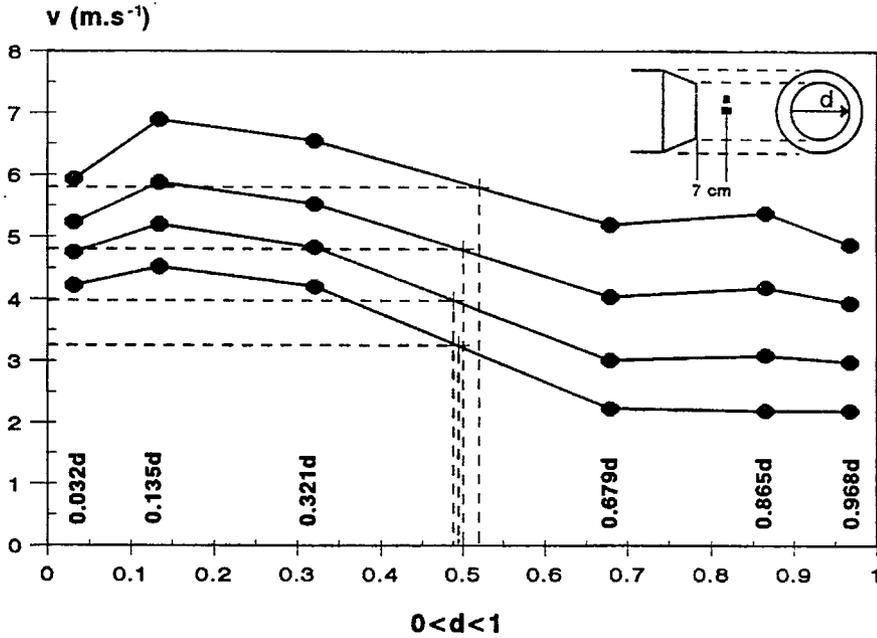
chiffres exprimés en m<sup>2</sup>

Contrôle n°	Nombre de répétitions	Fréquence appliquée (Hz)	Vitesses d'air canopy (m.s <sup>-1</sup> )	Vitesses d'air conduite cylindrique (m.s <sup>-1</sup> )	Rapport des vitesses
1	7	10.0	0.518 ±0.051	2.184 ±0.013	4.22
2	12	20.5	0.954 ±0.083	4.647 ±0.016	4.87
3	8	30.0	1.563 ±0.103	6.898 ±0.011	4.41
4	8	35.0	1.806 ±0.095	8.002 ±0.003	4.43
5	8	40.0	2.105 ±0.059	9.138 ±0.014	4.34
6	9	45.0	2.321 ±0.104	10.25 ±0.017	4.42
7	8	50.0	2.585 ±0.059	11.35 ±0.016	4.39

**Tableau 1** : Relations entre les vitesses d'air (moyenne ± écart-type) mesurées sous le canopy et à l'intérieur du conduit cylindrique en fonction de la puissance électrique appliquée au motoventilateur à l'aide du variateur de fréquence.

*Relationships between air speed (mean ± S.D.) measured through the canopy and through the steel duct at different electrical frequency levels applied to the motor.*

Les tunnels originaux (Lockyer) ont été équipés d'anémomètres à moulinet de grand diamètre (Ø=10cm). Dans le cas présent, le tunnel de ventilation est équipé d'un moulinet de petit diamètre (Ø=1cm). Celui-ci présente l'avantage de créer moins de perturbations vis à vis du croisillon de prélèvement qui se situe juste en retrait (Fig. 1b). Cependant, le flux d'air en sortie de diaphragme n'est pas homogène et selon la position de l'anémomètre le long d'un diamètre donné, les valeurs des vitesses d'air peuvent varier considérablement (Fig. 2). Nous avons donc été amené à positionner rigoureusement l'anémomètre à l'endroit pour lequel celui-ci indique une valeur moyenne des valeurs enregistrées aux six points testés.



**Figure 2 :** Evolution de la vitesse d'air mesurée ( $v$ ) en fonction de la position de l'anémomètre ( $a$ ) sur le travers de la section ( $d$ )

Localisation du capteur pour obtenir la valeur moyenne (.....)

(quatre niveaux de ventilation testés,  $n=12$  mesures à chaque position,  $cv < 1\%$ ).

*Influence of the location of the anemometer head ( $a$ ) along the steel duct section diameter ( $d$ ) on air speed ( $v$ )*

Probe location to measure the mean value (.....)

(Four ventilation levels tested,  $n=12$  measures at each location,  $cv < 1\%$ ).

La vitesse de l'air circulant sous le canopy est donc connue indirectement à partir des mesures de vitesse réalisées dans le tunnel (partie cylindrique). Une vitesse moyenne de  $4.40 \text{ m.s}^{-1}$  nous indique une vitesse d'air effective de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  en surface de la micro-parcelle expérimentale. Sachant que la section du canopy est de  $0.20 \text{ m}^2$ , l'air y circulant à  $1 \text{ m.s}^{-1}$  impose un débit de  $720 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ .

La sonde anémométrique mesure en permanence la vitesse de l'air sous le tunnel plusieurs fois par seconde. L'expérimentateur peut ensuite choisir, selon la durée de l'essai et la précision souhaitée, la fréquence d'échantillonnage (ex. toutes les 10 sec.) ainsi que les valeurs moyennes obtenues sur un intervalle de temps fixé (ex. toutes les 5 min.). Ces opérations, ainsi que le stockage des données s'effectuent à l'aide d'une centrale d'acquisition accessible par un ordinateur PC portable.

## 2. Détermination des volumes d'air échantillonnés

Les volumes d'air prélevés en continu dans le tunnel au niveau du croisillon sont déterminés à l'aide d'un compteur à gaz du type Gallus 2000 (Schlumberger Industries) incorporant une compensation de température (Fig. 1c). Le débit minimum donnant un risque d'erreur inférieur à  $\pm 1\%$  est de  $0.7 \text{ l.min}^{-1}$ , ce qui est largement acceptable compte tenu des débits auxquels nous sommes amenés à fonctionner ( $4 \text{ l.min}^{-1}$ ).

## 3. Détermination des quantités de $\text{NH}_3$ volatilisées

Les quantités cumulées d'azote ammoniacal volatilisées lors de la période expérimentale sont déterminées selon l'équation (3) suivante :

$$Q_{\text{N-NH}_3} = [(\text{N-NH}_3)_s - (\text{N-NH}_3)_e] \times \text{Ra} \quad (3)$$

$Q_{\text{N-NH}_3}$  : quantité d'azote ammoniacal volatilisée (mg N) de la surface expérimentale ( $1 \text{ m}^2$ )

$(\text{N-NH}_3)_s$  : mg N- $\text{NH}_3$  piégés en sortie de tunnel

$(\text{N-NH}_3)_e$  : mg N- $\text{NH}_3$  piégés en entrée de tunnel (blanc)

$$\text{Ra} : \text{rapport d'air} = \frac{\text{Volume total d'air passé sous le tunnel (canopy)}}{\text{Volume total d'air échantillonné}}$$

Ce type d'approche méthodologique permet de quantifier les émissions cumulées de  $\text{NH}_3$  en fonction du temps. Le renouvellement des solutions de piégeage ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  4%) dans

le temps apporte des informations sur les cinétiques de volatilisation de l'ammoniac après un épandage de lisier.

### ***Mesure des paramètres environnementaux***

Parallèlement à la mesure des émissions d'ammoniac un suivi de certains paramètres pédo-climatiques est réalisé au moyen de sondes disposées à l'intérieur et à l'extérieur du tunnel :

- température et humidité de l'air
- température du sol
- vitesse du vent

Les mesures intérieures de la température et de l'humidité de l'air sont effectuées à l'intérieur et au centre du canopy (hauteur  $\approx$  25 cm). A l'extérieur du tunnel, celles-ci sont enregistrées à une hauteur par rapport au sol variant de 70 à 90 cm à proximité du tunnel. La température du sol est mesurée dans l'horizon de surface entre 3 et 5 cm de profondeur (PT 100). Les sondes thermohygrométriques sont protégées du rayonnement direct par une plaque en PVC blanc. L'ensemble des données issues des capteurs est également recueilli sur la centrale de mesure. Ces données sont ensuite transférées sur un ordinateur PC portable et traitées sous un logiciel-tableur graphique.

### ***Configuration utilisée sur le terrain***

Afin de disposer d'un nombre suffisant de répétitions expérimentales, trois appareils identiques ont été utilisés pour quantifier la volatilisation de l'ammoniac des lisiers au champ. Seul, l'un des trois tunnels a été équipé d'un anémomètre, dans la mesure où les trois motoventilateurs sont pilotés par un modulateur de fréquence numérique commun, imposant rigoureusement à chaque appareil la même puissance d'aspiration. De la même manière, la valeur du blanc (cf éq. 3), indiquant la concentration résiduelle en  $\text{NH}_3$  dans l'air ambiant en entrée de tunnel, est commune aux trois appareils.

Sur le terrain, les tunnels de ventilation sont disposés parallèlement et séparés d'une distance d'environ 2 m. Ils sont positionnés sur le sol perpendiculairement à la direction des vents dominants afin que ceux-ci ne viennent pas perturber la circulation de l'air sous les tunnels.

L'ensemble du système de pompage (pompe, débitmètres à section variable, compteurs à gaz) ainsi que la centrale d'acquisition des données provenant des divers capteurs sont disposés dans un caisson indépendant aménagé à cet effet.

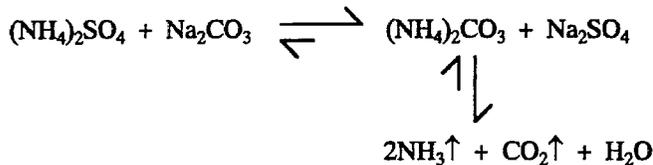
L'ensemble du matériel (tunnels et caisson) est aisément transportable sur le terrain à l'aide d'un véhicule adapté (fourgon).

## II.2. Etalonnage du tunnel de ventilation

L'appareil décrit précédemment présente quelques modifications importantes par rapport au prototype développé par Lockyer en 1984 : motoventilateur, anémomètre et croisillon de prélèvement différents. Une série de tests ayant valeur d'étalonnage a donc été entreprise au laboratoire afin de connaître le « rendement » des appareils utilisés. Cet étalonnage repose sur la comparaison de deux méthodes de détermination des quantités d'ammoniac volatilisées :

- une **méthode directe** : échantillonnage de l'air par le tunnel de ventilation
- une **méthode indirecte** : estimation de la quantité d'ammoniac volatilisée à partir de la quantité d'azote ammoniacal résiduelle contenue dans la source azotée en fin d'essai.

La source azotée utilisée est une solution de sulfate d'ammonium (SN) alcalinisée lors du lancement de l'essai à l'aide de carbonate de sodium. Cette opération conduit au dégagement d'ammoniac gazeux selon la réaction suivante :



La solution de SN est placée dans un bac en PVC aux dimensions du canopy situé sous celui-ci. L'apport initial est de 4 litres de solution à 5 g N.l<sup>-1</sup>, soit 20 g N au départ de chaque essai. Plusieurs durées d'échantillonnage ont été testées : 4, 8, 16 et 24h durant lesquelles la solution de piégeage n'est pas renouvelée. Le débit de prélèvement de l'air est fixé à 4 l.min<sup>-1</sup> tandis que la vitesse de l'air sous le canopy est fixée à 1 m.s<sup>-1</sup>. En début et en fin d'expérience une aliquote de la solution de SN est prélevée afin d'en déterminer la teneur en azote ammoniacal. Ceci est réalisé par distillation à la vapeur suivi d'une titration du distillat à l'aide d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N. En fin d'essai, le volume final de solution, nécessaire au calcul des quantités d'N résiduel, est mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée. Ceci permet aussi de connaître le taux d'évaporation de l'eau.

Chaque période expérimentale a été testée à trois reprises. Il s'agit de répétitions séparées obtenues à l'aide d'un seul tunnel et non d'un essai mettant en jeu les trois appareils.

### II.3. Comparaison des tunnels de ventilation français et anglais

Comme nous l'avons souligné plus haut, il existe des différences entre le « wind tunnel » de Lockyer (UKWT), utilisé outre-Manche, et le tunnel de ventilation mis en place au CEMAGREF de Rennes (TVF). Ces différences techniques et méthodologiques sont rassemblées dans le Tableau 2 ci-après :

	Tunnel de ventilation français (TVF)	Wind tunnel anglais (UKWT)
<i>Ajustement de la vitesse d'air dans les tunnels</i>	Groupe motoventilateur alimenté en 220V triphasé Un modulateur de fréquence numérique commun aux 3 tunnels	Groupe motoventilateur alimenté en 220V monophasé Un gradateur sur chaque ventilateur
<i>Contrôle de la vitesse d'air dans les tunnels</i>	Un anémomètre « Cemic » dans un des trois tunnels Diamètre du moulinet : 10 mm	Un anémomètre « Air Flow » dans chaque tunnel Diamètre du moulinet : 100 mm
<i>Homogénéisation du flux d'air</i>	Une grille fine percée de trous sur l'ensemble de sa surface	Paroi alvéolaire (« nid d'abeille ») de 4 cm d'épaisseur environ
<i>Système complémentaire d'atténuation des perturbations dues au vent</i>	Aucun	Grande lessiveuse (poubelle) en plastique disposée à l'arrière du tunnel
<i>Système d'échantillonnage et de prélèvement de l'air</i>	Croisillon à trois branches en plastique	Croisillon à six branches en acier inox
<i>Débit d'échantillonnage de l'air</i>	4 l.min <sup>-1</sup>	5 l.min <sup>-1</sup>
<i>Solution de piégeage</i>	50 ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 4%	30 ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.01M
<i>Détermination de l'ammoniac piégé dans les solutions acides</i>	Titration directe à l'aide d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.02N	Détermination colorimétrique en flux continu (Bristow, 1991)
<i>Diamètre de la conduite cylindrique</i>	350 mm	380 mm

**Tableau 2** : Détails des différences entre les tunnels de ventilation français et britanniques  
*Details of the differences between UK and French wind tunnel systems*

## *Essais de calibration en conditions contrôlées*

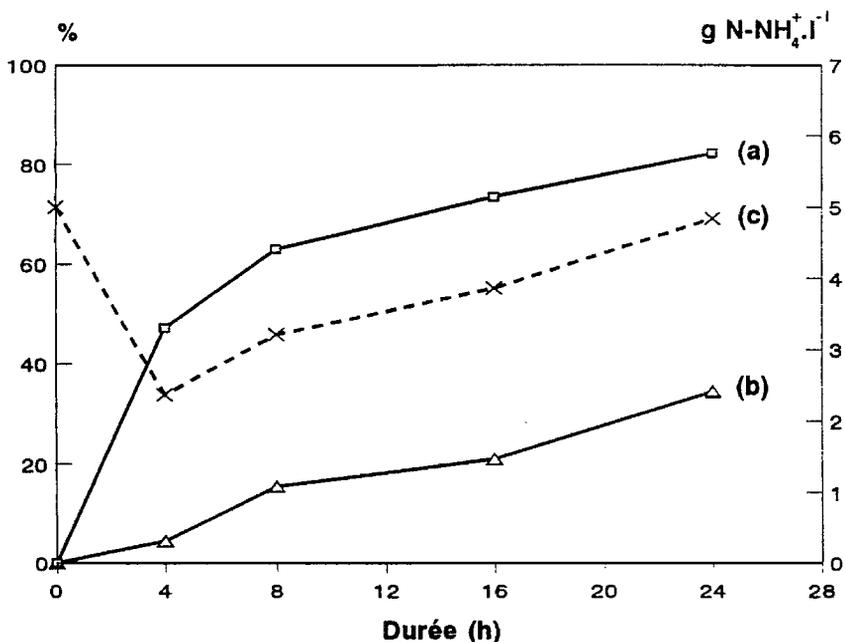
Il s'agit ici de reproduire les expériences menées au CEMAGREF (tests d'étalonnage précédemment décrits) sur six tunnels simultanément (3 TVF et 3 UKWT) intercalés côte à côte dans un hall d'expérimentation correctement aéré au moyen de ventilateurs (cf illustration Fig.1, chapitre 5). Chaque plateau sous chaque canopy est rempli de 4 litres d'une solution étalon de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Les concentrations initiales en N-ammoniacal sont respectivement de 4.7, 3.8 et 4.0 g N- $\text{NH}_4$ .litre<sup>-1</sup> pour les trois essais de 2, 4 et 21h. Le protocole, identique à celui décrit au cours du paragraphe précédent, consiste à comparer la méthode directe de mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  à la méthode indirecte (référence).

## III. RESULTATS - DISCUSSION

### III.1. Etalonnage du tunnel de ventilation

Une première observation des résultats obtenus par la **méthode indirecte** montre des pourcentages importants de N- $\text{NH}_3$  volatilisé, exprimés en fonction du N-ammoniacal apporté sous forme de sulfate d'ammonium (Fig. 3). En effet, 47% de cette forme ammoniacale de départ, soit 9.4 gN en moyenne, sont déjà volatilisés après 4 heures de ventilation. Après 24 heures, la volatilisation de  $\text{NH}_3$  représente 82% du N-ammoniacal initialement présent. Les coefficients de variation sont très faibles (< 5%) confirmant la validité de l'approche indirecte comme méthode de référence pour l'évaluation de la méthode directe. La Fig. 3 souligne également le parallélisme entre les pourcentages d'ammoniac volatilisé et les pourcentages d'évaporation de l'eau conduisant à une augmentation de la concentration en N-ammoniacal résiduel au cours du temps. Cette augmentation de concentration passe de 2.35 à 4.84 g N-ammoniacal.l<sup>-1</sup> pour des durées allant respectivement de 4 à 24 heures.

Les pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal obtenus par échantillonnage de l'air (**méthode directe**) sont variables en fonction du temps (Tableau 3). Après 4 heures de ventilation, nous retrouvons 95% de l'ammoniac volatilisé par la mesure directe du compartiment « air ». Sur des durées intermédiaires (8 à 16 heures), le « rendement » de la méthode directe diminue pour se situer à environ 85% de recouvrement. Enfin, sur une longue période de piégeage continu (24 heures), nous n'obtenons que 77.5% de recouvrement. Au delà de cette diminution de l'efficacité du système, nous avons observé une augmentation du coefficient de variation entre les trois répétitions. Celle-ci n'est plus acceptable pour le traitement « 24 heures ».



**Figure 3** : Etalonnage du tunnel de ventilation en laboratoire à partir d'une solution étalon de sulfate d'ammonium ( $5 \text{ gN-NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$ ) :

(a) pourcentages de volatilisation de  $\text{NH}_3$  par la méthode indirecte, (b) pourcentages d'évaporation de l'eau, (c) concentration de la solution étalon en azote ammoniacal ( $n=3$ ,  $cv < 5\%$ ).

*Laboratory calibration of the wind tunnel system from ammonium sulphate standard solution ( $5 \text{ gNH}_4^+ - \text{N} \cdot \text{l}^{-1}$ ) : (a) percentages of  $\text{NH}_3$  volatilized by the difference method, (b) rate of water evaporation, (c) ammoniacal-N concentration of the standard solution ( $n=3$ ,  $cv < 5\%$ ).*

Durée d'échantillonnage (h)	Recouvrement du N-ammoniacal (%)
	Moyenne (min. - max)
4	95.6 (94.7 - 97.3)
8	86.2 (79.0 - 92.1)
16	83.0 (73.5 - 89.2)
24	77.5 (65.9 - 97.6)

**Tableau 4** : Taux de recouvrement de l'azote ammoniacal obtenu à l'aide du tunnel de ventilation à partir d'une solution étalon de sulfate d'ammonium.

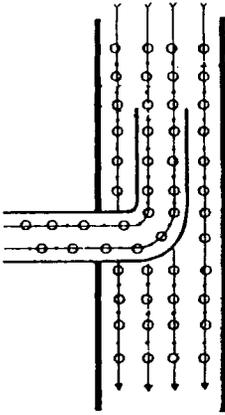
*Percentages ammoniacal-N recovery found by the wind tunnel system from ammonium sulphate standard solution.*

L'hypothèse d'une saturation des solutions de piégeage au cours du temps pourrait expliquer ce comportement. Les 50 ml de la solution de piégeage (acide borique à 4%) ont une capacité de neutralisation théorique et minimale de 100 mg N-NH<sub>3</sub> (Bremner & Keeney 1965) ce qui est bien supérieur à la quantité totale d'azote ammoniacal volatilisable présente dans l'air échantillonné (20000 / 3000 ≈ 7mgN). Cependant, des travaux récents soulignent que la capacité réelle de piégeage de l'acide borique par barbotage est deux fois inférieure à la capacité théorique avancée par Bremner & Keeney (1965) pour la méthode Kjeldahl (O'Halloran 1993).

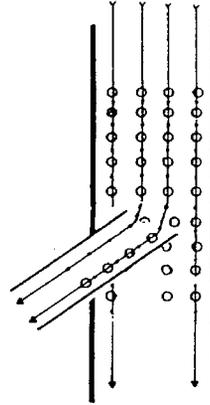
Nous avons par ailleurs noté la présence de cristaux dans la solution acide. Il est fortement probable que, lors de longues périodes de barbotage (> 6-8h), l'évaporation de l'eau entraîne une diminution de la solubilité de l'acide borique ayant pour conséquence une diminution de l'efficacité de piégeage.

Nous avons également évoqué un problème d'échantillonnage, non respectueux des volumes d'air circulant sous le tunnel et pouvant entraîner une « dérive » de la mesure dans le temps. Il est en effet reconnu que dans le domaine des particules (aérosols) un échantillonnage d'air réalisé dans une conduite cylindrique doit être iso-cinétique pour que l'échantillon prélevé soit représentatif du flux d'air circulant (Fig. 4). Une vitesse de prélèvement trop importante au niveau du coude de prélèvement entraîne une augmentation de la concentration du volume échantillonné en particules et inversement dans le cas d'une vitesse de prélèvement trop faible.

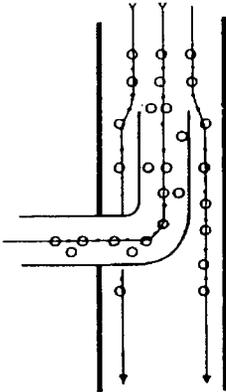
Malgré tout, ceci n'est pas applicable aux gaz qui sont plus faciles à échantillonner que les fumées ou autres poussières compte tenu de la dispersion homogène des molécules à l'état gazeux dans un volume donné. Dans ce cas, le débit d'échantillonnage ne peut influencer sur la concentration en gaz dissout de l'échantillon. Par contre, un débit d'échantillonnage de 4 l.min<sup>-1</sup> va concentrer deux fois moins de NH<sub>3</sub> dans la solution de piégeage qu'un débit de 8 l.min<sup>-1</sup>, et ceci pour une même durée de prélèvement. Mais, le rapport d'air (Ra) défini précédemment (éq. 3) est à l'inverse deux fois plus important dans le second cas. Un exemple, présenté ci-après, illustre notre propos :



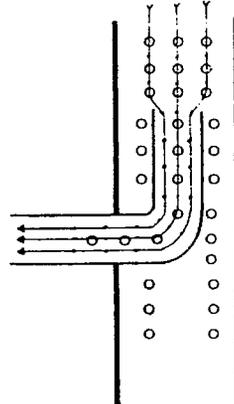
(a) Echantillonnage isocinétique  
*Isokinetic sampling*



(b) Tube de prélèvement désaxé : non isocinétique  
*Sample tube not in line : non-isokinetic*



(c) Vitesse d'échantillonnage trop faible :  
non isocinétique  
*Sample velocity too low : non-isokinetic*



(d) Vitesse d'échantillonnage trop forte :  
non isocinétique  
*Sample velocity too high : non-isokinetic*

**Figure 4** : Représentation schématique d'échantillonnages isocinétiques et non-isocinétiques de particules (air) (in Lodge, 1989).

*Schematic illustration of isokinetic and non-isokinetic particle sampling (air) (in Lodge, 1989).*

L'air circule à travers le tunnel à une vitesse de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  soit à  $720 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . La concentration de cet air en  $\text{N-NH}_3$  est de 5 ppb ( $5 \text{ } \mu\text{gN.litre}^{-1}$ ). La durée de l'essai est fixée à 3 heures.

Dans un premier cas, l'air est échantillonné à un débit de  $4 \text{ l.min}^{-1}$ . La quantité d'azote ammoniacal piégée est donc :

$$3 \times 60 \times 4 \times 5 = 3600 \text{ } \mu\text{g N-NH}_3$$

Sachant que le volume d'air ayant traversé le tunnel est de :  $720 \times 3 = 2160 \text{ m}^3$ , le rapport d'air est de :

$$2160 / (3 \times 60 \times 4) \times 10^{-3} = 3000$$

La quantité totale d'ammoniac volatilisé sous le tunnel est donc égale à :

$$3600 \times 3000 = 10.8 \text{ gN}$$

Dans le second cas, l'air est échantillonné à un débit de  $8 \text{ l.min}^{-1}$ . La nouvelle quantité de  $\text{N-ammoniacal}$  piégé devient :

$$3 \times 60 \times 8 \times 5 = 7200 \text{ } \mu\text{g N-NH}_3$$

Mais en même temps, le nouveau rapport d'air est de :

$$2160 / (3 \times 60 \times 8) \times 10^{-3} = 1500$$

Ce qui nous ramène à la même quantité totale de  $\text{N-NH}_3$  volatilisé :

$$7200 \times 1500 = 10.8 \text{ gN}$$

Cet aspect théorique a été vérifié expérimentalement, à partir de solutions étalons de SN, aux cours de quatre essais mettant en jeu un tunnel de ventilation (Tableau 4). La comparaison de débits d'échantillonnage de 6.8 et 5.0  $\text{l.min}^{-1}$  d'une part et 1.65 et 4.05  $\text{l.min}^{-1}$  d'autre part n'a pas entraîné de variations significatives pouvant être expliquées par ces différences de débits.

Essai	Durée (h)	Débit d'échantillonnage ( $\text{l.min}^{-1}$ )	Ra <sup>(1)</sup>	N-NH <sub>3</sub> volatilisé (g N)		Recouvrement (%)
				Méthode Indirecte <sup>(2)</sup>	Méthode directe <sup>(3)</sup>	
1	6.5	6.8	1773	10.6	10.40	98.1
	6.5	5.0	2402	11.7	10.70	91.4
2	8.0	4.05	2956	12.8	11.05	86.3
	8.0	1.65	7370	13.2	10.80	81.8

(1) Rapport d'air entre les quantités d'air passées à travers le tunnel et les quantités d'air prélevées par échantillonnage

(2) Méthode de référence pour le calcul des % de recouvrement. Différence des quantités de N-ammoniacal dans la solution étalon entre le début et la fin de chaque période de mesure.

(3) Analyse de l'ammoniac contenu dans l'air par échantillonnage.

**Tableau 4** : Influence du débit d'échantillonnage de l'air dans le tunnel de ventilation sur le taux de recouvrement de l'azote ammoniacal (vitesse constante sous le tunnel :  $1 \text{ m.s}^{-1}$ ).

*Effect of air sampling rate on the percentage ammoniacal-N recovery by the wind tunnel system (airflow through tunnel :  $1 \text{ m.s}^{-1}$ ).*

La littérature fait état d'une seule série de travaux concernant des essais de calibration de tunnels de ventilation conçus d'après le modèle de Lockyer (Christensen & Sommer 1989). Ces auteurs présentent une série d'étalonnages réalisée à partir de lisier selon la même démarche que celle présentée précédemment (utilisation d'un bac PVC

contenant le lisier, comparaison de la méthode directe et indirecte). Les résultats obtenus par cette équipe et repris dans le Tableau 5 viennent confirmer nos premières observations :

1. un rendement du système inférieur à 100%
2. une diminution de ce rendement dans le temps

Période expérimentale (h)	Emissions d'ammoniac (g N-NH <sub>3</sub> )		Recouvrement (%)	Moyenne ± écart-type
	Tunnel de ventilation	Méthode indirecte		
	24	2.02		
24	2.19	2.85	77	
24	2.35	2.85	82	
48	3.01	4.02	75	69 ± 4 (CV : 5.6%)
48	2.94	4.06	72	
48	5.95	8.89	67	
48	5.52	8.37	66	
48	5.97	8.93	67	
Moyenne			74 (CV : 9.7%)	

**Tableau 5 :** Etalonnage des tunnels de ventilation à partir de lisier par comparaison avec la méthode indirecte (dans Christensen & Sommer, 1989).

*Volatilization loss of ammonia from animal slurry determined with the wind tunnel system and by analysing for ammonia content in subsamples collected before and after experimental period (difference method).*

Sur une durée de 24 heures ces auteurs déterminent un pourcentage de recouvrement moyen de 81% proche des 77.5% obtenus lors de nos propres calibrations.

### III.2. Résultats des comparaisons des tunnels français et anglais

En préalable aux essais de calibration des appareils, une vérification des vitesses d'air sous chaque canopy a été réalisée. Pour cela, chaque opérateur fixe la puissance de son motoventilateur afin que la lecture indiquée par l'anémomètre placé dans la conduite cylindrique corresponde à une vitesse moyenne de 1 m.s<sup>-1</sup> sous le canopy. Au moyen d'un anémomètre portable (sonde à boule chaude omnidirectionnelle- Testoterm) placé au centre de chaque canopy (TVF et UKWT) nous avons vérifié que la vitesse théorique imposée correspondait bien, pour les deux ensembles de tunnels (TVF et UKWT), à la vitesse

mesurée. Les flux d'air circulant à travers les deux systèmes de tunnels sont donc comparables entre-eux.

Les résultats de volatilisation obtenus à partir de la mesure du N-ammoniacal résiduel après 21 heures montrent que plus de 90% de cette forme azotée se sont volatilisés (Tableau 6). Pour les trois durées testées, les six tunnels de ventilation utilisés fournissent des résultats très proches par cette méthode indirecte. Il semble donc que le flux ( $\text{NH}_3$ ) émis à partir de la solution étalon est homogène pour l'ensemble des six appareils. De meilleures répétitions sont obtenues à partir des TVF ( $cv < 5\%$ ) qu'à partir des UKWT ( $cv \approx 10\%$  lors des essais 2 et 4 heures). Pour autant, les différences existantes entre les deux systèmes (Tableau 2) ne modifient donc pas apparemment les conditions de volatilisation sous le canopy.

La mesure directe des quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées à l'aide des TVF vient confirmer les premiers essais réalisés en laboratoire à Rennes. Les pourcentages de recouvrement sont inférieurs à 100%. Pour la période étudiée de 4 h, le pourcentage de recouvrement obtenu (75%) est cependant inférieur au résultat précédent obtenu lors des premiers essais de calibration (95% - Tableau 4). La recherche d'une cause pouvant expliquer cette différence a permis de mettre en évidence une fuite sur l'un des trois circuits de prélèvement d'air (TVF n°1). La conséquence est un décalage entre le volume réel d'air prélevé dans le tunnel et le volume mesuré au compteur. La perte de charge conséquente (25%) a été déterminée en plaçant un compteur volumétrique à chaque extrémité du circuit. Les résultats corrigés tenant compte du nouveau rapport d'air ( $R_a$ ) conduisent à des pourcentages de recouvrement moyens de 98, 85 et 80% respectivement pour les périodes 2h, 4h et 21h. Ces chiffres sont plus proches des résultats initiaux (Tableau 4). Les coefficients de variation moyens, entre les trois tunnels (TVF) sont également améliorés (13% au lieu de 18%).

La disparité importante des résultats issus des trois répétitions expérimentales ne permet pas de considérer statistiquement ces moyennes ( $29\% < cv < 51\%$ ) et, de ce fait, n'autorise pas une comparaison rigoureuse des données provenant des deux systèmes.

Cette série d'essais permet de relativiser les résultats bruts issus des expérimentations mettant en jeu le tunnel de ventilation (rendements inférieurs à 100%). La cohérence des résultats obtenus en conditions contrôlées à Rennes et à North Wyke, ainsi que la bonne reproductibilité entre les trois appareils, nous permettent cependant d'envisager les essais au champ avec une bonne connaissance de l'outil utilisé et des informations que nous sommes susceptibles d'en attendre.

Durée (h)	Tunnel	Apport azoté (g N)	Pertes par mesure indirecte (g N-NH <sub>3</sub> )	% N-ammoniacal volatilisé	Pertes par mesure directe (g N-NH <sub>3</sub> )	Recouvrement (%)
2	TVF	18.9	7.5 ± 0.2	39.7 ± 1.2	6.5 ± 0.9	86.0 ± 12.0
	UKWT	18.8	7.2 ± 0.8	38.1 ± 4.2	5.2 ± 1.8	72.2 ± 21.0
4	TVF	15.3	9.6 ± 0.4	62.7 ± 2.9	7.2 ± 0.7	74.6 ± 9.6
	UKWT	15.2	9.5 ± 0.9	62.6 ± 5.4	8.1 ± 2.2	85.3 ± 43.5
21	TVF	16.1	14.5 ± 0.7	90.2 ± 3.5	10.2 ± 3.0	71.0 ± 24.1
	UKWT	15.9	14.6 ± 0.3	92.1 ± 2.4	10.3 ± 3.8	70.5 ± 24.7
Moyenne	TVF					77 ( $\bar{c}v$ : 18%)
	UKWT					76 ( $\bar{c}v$ : 38%)

**Tableau 6 :** Comparaison des tunnels français (TVF) et britanniques (UKWT) pour la mesure des émissions de NH<sub>3</sub>. Etalonnage de la mesure directe (air) par rapport à la mesure indirecte prise comme référence (analyse du N-ammoniacal dans une solution étalon de chlorure d'ammonium en début et en fin d'essai). Valeurs moyennes ± écart-type (n=3).

*Comparison of percentages N recovery between UK (UKWT) and French (TVF) wind tunnel systems. Recovery is the loss determined with the wind tunnel system expressed as a percentage of the loss determined from ammonium chloride standard solution by the difference method. Mean values ± standard deviation (n=3).*

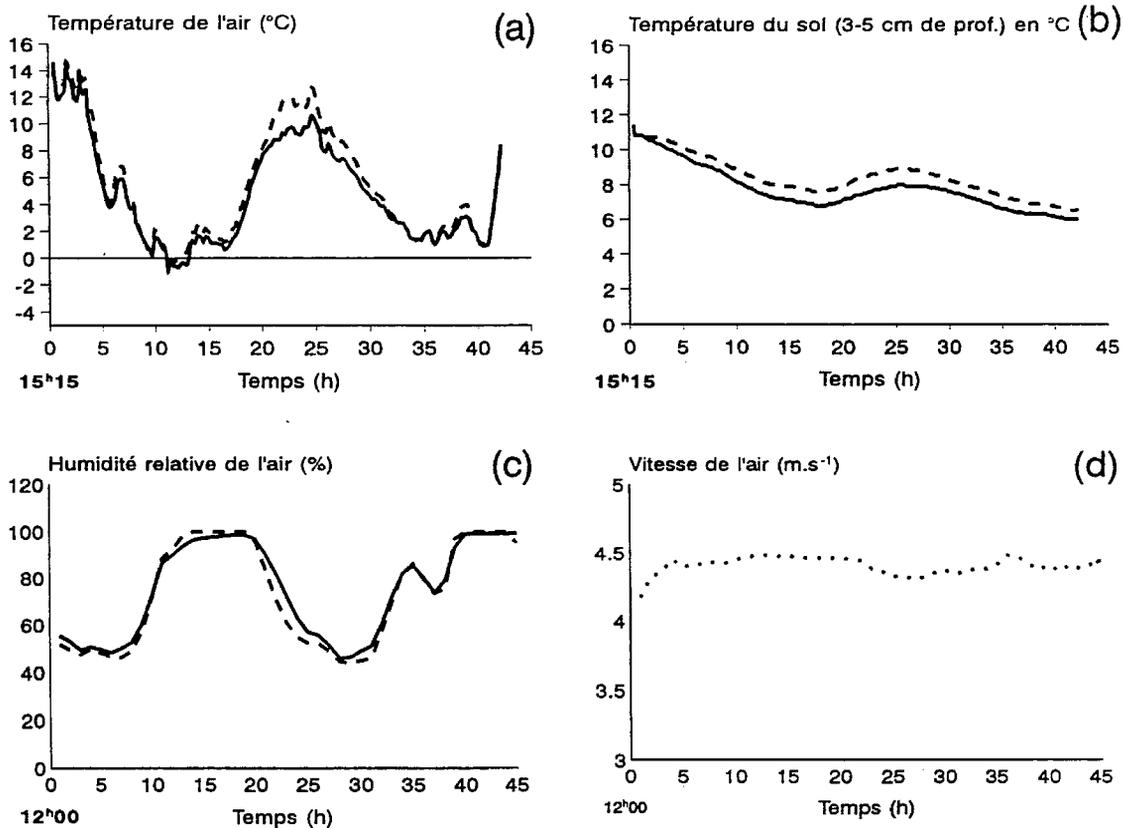
### III.3. Mesure des paramètres environnementaux

D'aspect extérieur, le tunnel de ventilation ressemble à une petite serre. Dans ces conditions, des variations de température et d'humidité entre l'extérieur et l'intérieur du tunnel peuvent avoir lieu. La mesure simultanée de ces paramètres sous et hors du canopy a montré peu de différences de part et d'autre (Fig. 5). Ces courbes sont des exemples de données pédo-climatiques telles que nous les avons enregistrées au cours de la plupart des essais menés au champ. Ponctuellement les différences de température et d'hygrométrie de l'air entre l'intérieur et l'extérieur du tunnel étaient respectivement de 3 °C environ et 5 % d'humidité. Sur la durée totale d'un essai, la différence des valeurs moyennes était de l'ordre de 1 °C et de 2 à 3 % d'humidité. Ceci est également valable pour les relevés de température de sol (3 – 5 cm de profondeur). Ryden & Lockyer (1985) rapportent, avec leur « wind tunnels », des écarts de température de l'air inférieurs à 1 °C entre l'intérieur et l'extérieur du canopy. Le réchauffement de l'air (et indirectement du sol) par effet de serre sous le tunnel est supprimé du fait de la circulation de l'air et de son renouvellement rapide et constant à partir de l'air extérieur.

Les essais d'étalonnage présentés précédemment ont enfin permis de mettre en évidence une constance du flux d'air sous le tunnel. Sur le terrain, la mesure de la vitesse, réalisée dans la conduite cylindrique, était d'une très grande régularité au cours du temps (Fig. 5). Les coefficients de variation calculés à partir des enregistrements de ces vitesses étaient inférieurs à 5%. Ceci traduit une excellente stabilité de la puissance de ventilation imposée par les motoventilateurs. L'ajout d'un système de protection à l'arrière du tunnel, comme cela est le cas sur les tunnels britanniques, n'est pas nécessaire ici. La raison de ces différences entre les deux types de motoventilateurs dépend visiblement de leur alimentation (TVF-triphasé et UKWT-monophasé). Lors des essais au champ, il convient cependant de placer les appareils perpendiculairement aux vents dominants, afin d'éviter des perturbations des flux d'air en cas de vents forts.

## IV. CONCLUSION

La mise en place d'une méthodologie de mesure des émissions de NH<sub>3</sub> telle qu'elle a été décrite constitue une partie importante de cette étude. Le renouvellement régulier des solutions de piégeage est nécessaire afin d'éviter de trop longues périodes d'échantillonnage diminuant l'efficacité du système. Des périodes d'échantillonnage inférieures ou égales à quatre heures offrent une efficacité supérieure à 85%. Selon le cas



**Figure 5 : Exemple de comparaison des relevés de données pédo-climatique effectués à l'intérieur (—) et à l'extérieur (-----) du tunnel (canopy). Evolution des vitesses d'air à travers la conduite cylindrique (.....) (a & b : Scaër, 22-23/03/1993 ; c & d : Caulnes 07-08/06/1993).  
 Environmental data measured inside the tunnel ( — ) and corresponding ambient values ( ----- ).  
 Evolution of air speed controlled in the steel duct ( ..... ) ( a & b : Scaër, 22-23/03/1993 ; c & d : Caulnes 07-08/06/1993).**

(suivis nocturnes, éloignement du site expérimental) il n'est pas toujours possible de renouveler les solutions de piégeage toutes les quatre heures (ou moins). La durée maximale acceptable d'échantillonnage sans renouvellement des solutions de piégeage est de 16 heures. Elle permet de quantifier au minimum 75 à 85% de l'ammoniac volatilisé. La mesure de la volatilisation de l'ammoniac, à l'aide des tunnels de ventilation, après épandage de lisier est donc légèrement sous-estimée par rapport à la réalité. Pour autant, l'application systématique d'un coefficient de correction aux résultats obtenus n'est pas judicieux dans la mesure où celui-ci ne pourrait être rigoureusement identique d'un essai à l'autre. Malgré une bonne reproductibilité des premiers résultats obtenus à l'aide des trois tunnels de ventilation (c.v. moyen  $\approx$  13%), il est apparu au cours de ces essais préliminaires que trois répétitions expérimentales de chaque traitement restent nécessaires au champ afin de valider les mesures de volatilisation obtenues.

### Références bibliographiques – Chapitre III

BREMNER J.M. & KEENEY D.R. (1965). Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. *Anal. Chim. Acta*, **32**, 485–495

BRISTOW A.W. (1991). The measurement of low concentrations of ammonia in the atmosphere by flow injection analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **22**, 1741–1752

CHRISTENSEN B.T. & SOMMER S.V. (1989). Volatilization of ammonia from fertilizers and manure. Methodology and loss of ammonia from urea and urea–ammonium–nitrate. *Tidsskr. Planteavl* **93**, 177–190 (en Danois, résumé en Anglais)

LOCKYER D.R. (1984). A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilisation. *J. Sci. Food Agric.*, **35**, 837–848

LODGE J.P.Jr. (Editor) *Methods of air sampling and analysis*. (1989) Third Edition. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA. 763 pp.

O'HALLORAN I.P. (1993). Ammonia volatilization from liquid hog manure: influence of aeration and trapping systems. *Soil Sci. Soc. Am. j.* **57**, 1300–1303

RASMUSSEN K.R. & MIKKELSEN H.E. (1988). Development of a boundary layer wind tunnel for aeolian studies. *Geoskrifter* No 27. Aarhus, Denmark : Institute of Geology

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

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

THOMPSON R.B., PAIN B.F. & REES Y.J. (1990). Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant and Soil*, **125**, 119–128



# CHAPITRE IV

---

## MISE AU POINT D'UN OUTIL ET D'UNE METHODOLOGIE DE LABORATOIRE POUR LA MESURE DU PROCESSUS DE VOLATILISATION DE NH<sub>3</sub>.

Parallèlement au développement d'une méthode de mesure des émissions de NH<sub>3</sub> sur le terrain, la mise en place d'un dispositif expérimental en laboratoire est présentée dans ce chapitre. Ce dispositif est basé sur l'utilisation de cellules de mesure (PVC ou verre) renfermant l'échantillon de sol et de lisier. La circulation de l'air à travers ces cellules de mesure conditionne la volatilisation de NH<sub>3</sub>. Au cours de ce chapitre, une comparaison de deux modèles différents de cellules (forme, taille, matériau) a conduit à des pourcentages de volatilisation de NH<sub>3</sub> identiques. Le marquage isotopique du lisier de porcs par addition directe de <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été entrepris au laboratoire dans le but de préciser la validité d'une telle procédure de marquage. Un bilan sol/air réalisé au terme d'une cinétique de 48 heures indique un pourcentage de recouvrement du <sup>15</sup>N apporté proche de 100%. Ce résultat confirme à la fois la validité du dispositif expérimental utilisé et la faisabilité de la technique de marquage isotopique du lisier. Au cours de cet essai, 40% de l'azote ammoniacal apporté par le lisier se sont volatilisés. L'analyse des excès isotopiques de l'ammoniac volatilisé, après apport du lisier marqué, suggère que l'ammonium ajouté se comporte de façon similaire à l'azote ammoniacal endogène.

Concurrently to the development of a field methodology, a laboratory procedure involving the use of volatilization chambers is described in this chapter. The volatilization chamber (glass or PVC) contains the soil and slurry sample. Air flows through the chamber just before entering the chemical trap (4% boric or 0.1N sulfuric acid solution). In this chapter, a comparison of two different volatilization chambers (size, shape, material) lead to similar NH<sub>3</sub> loss. Labelled pig slurry was prepared by direct addition of <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. An average <sup>15</sup>N recovery close to 100% was obtained. This result demonstrates the reliability of the experimental procedure used to measure NH<sub>3</sub> loss under laboratory conditions. The analysis of isotopic excess (E%) of volatilized ammonia, during a 48 h kinetic after labelled slurry application, suggested that the added ammoniacal-N behaves as the endogenous ammoniacal-N initially present in the slurry. During this experiment, 40% of the applied ammoniacal-N was volatilized after 48 h.



# Mise au Point d'un Outil et d'une Méthodologie de Laboratoire pour la Mesure du Processus de Volatilisation de $\text{NH}_3$ .

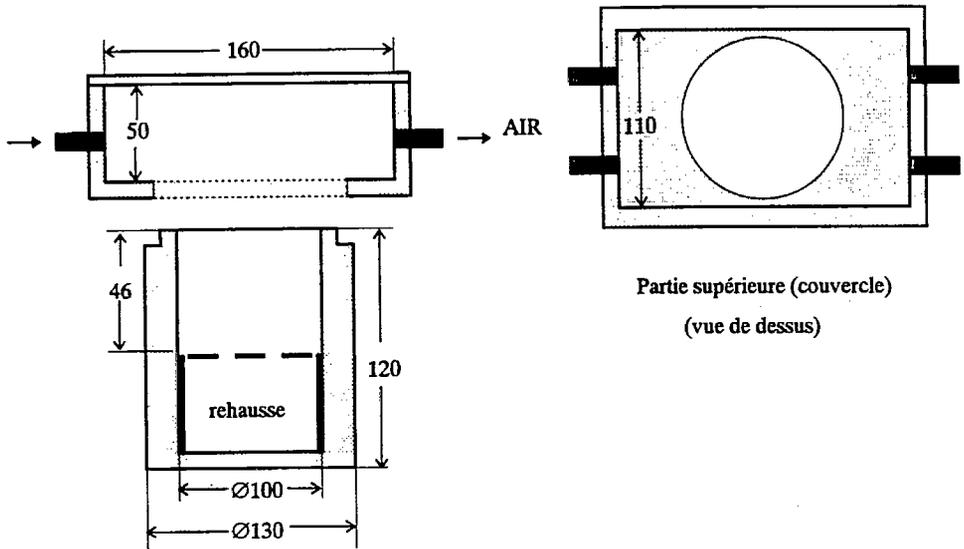
## I. INTRODUCTION

Le moyen à la fois le plus simple et le plus accessible pour produire une information de base sur la volatilisation de l'ammoniac est l'étude en laboratoire. De nombreux paramètres peuvent être testés séparément (conditions contrôlées) avec la possibilité de multiplier le nombre de répétitions expérimentales, voire de renouveler l'expérience. L'extrapolation de ces informations de base à l'échelle du champ est très variable. Dans la plupart des cas, les émissions de  $\text{NH}_3$  mesurées en laboratoire sont différentes des mesures réalisées au champ (Hargrove 1988). Les conditions de laboratoire sont peu souvent représentatives de la dynamique existant sur le terrain.

La mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  au laboratoire nécessite l'utilisation de « boîtes » dans lesquelles sont placés l'échantillon de sol et la source azotée (lisier, engrais,...). Un couvercle rend le système hermétique vis à vis de l'environnement extérieur tout en permettant, au moyen d'orifices, d'y faire circuler l'air.

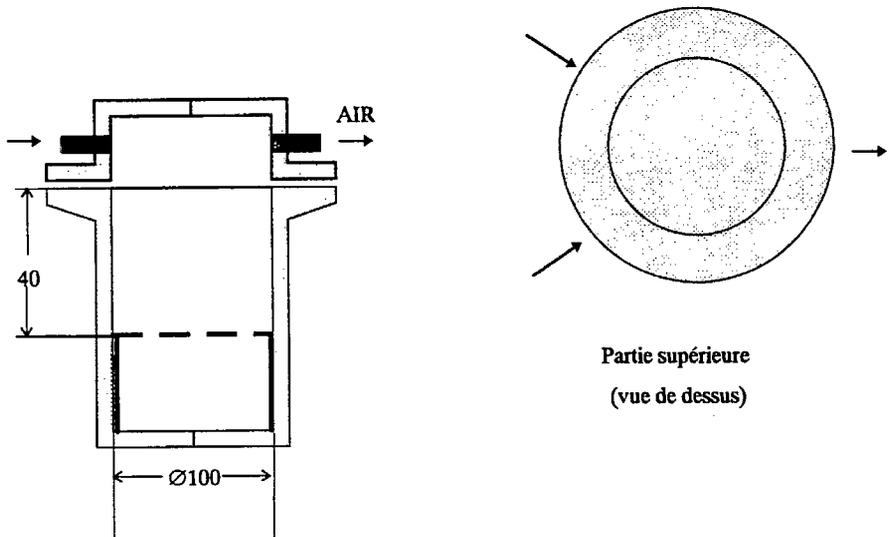
La littérature présente des appareillages basés sur des colonnes plus ou moins profondes et fermées dans leur partie supérieure (Fenn & Kissel 1973, Stevens *et al.* 1989, Ghaly 1989, Whitehead & Raistrick 1993) ou sur des cellules de mesure de profondeur généralement plus réduite (Ismail *et al.* 1991, Döhler 1991, Rachhpal-Singh & Nye 1986). Plus récemment, Svensson (1993) propose une nouvelle technique de « chambre dynamique » permettant l'étude de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  au laboratoire mais également au champ. Dans tous les cas, l'air circule à travers la « boîte » par l'intermédiaire d'une pompe et d'un régulateur-indicateur de débit (débitmètre). Généralement, le système fonctionne en dépression (aspiration de l'air extérieur vers la cellule de mesure) afin que le renouvellement d'air ait lieu directement à partir de l'air ambiant et non après passage dans la pompe (configuration de surpression). Mis à part le système développé par Svensson (1993) où la mesure des concentrations d'ammoniac est réalisée directement dans la « boîte », la connaissance des quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées se fait majoritairement par barbotage, dans une solution acide, de la totalité de l'air ayant traversé le système.

Les cellules de mesure ainsi que la méthodologie mises au place en vue de l'étude des émissions de  $\text{NH}_3$  en laboratoire sont présentées ci-après.



Partie supérieure (couvercle)  
(vue de dessus)

Parties supérieure et inférieure de la cellule de mesure en  
PVC  
(vue latérale)



Partie supérieure  
(vue de dessus)

Parties supérieure et inférieure de la cellule de mesure en  
verre (vue latérale)

**Figure 1** : Vues schématiques des cellules de mesure utilisées pour l'étude de la volatilisation de l'ammoniac des lisiers au laboratoire.

*Design of the chambers used to measure ammonia volatilization under laboratory conditions.*

## II. MATERIELS ET METHODES

### II.1. Outils méthodologiques et méthodes d'analyses

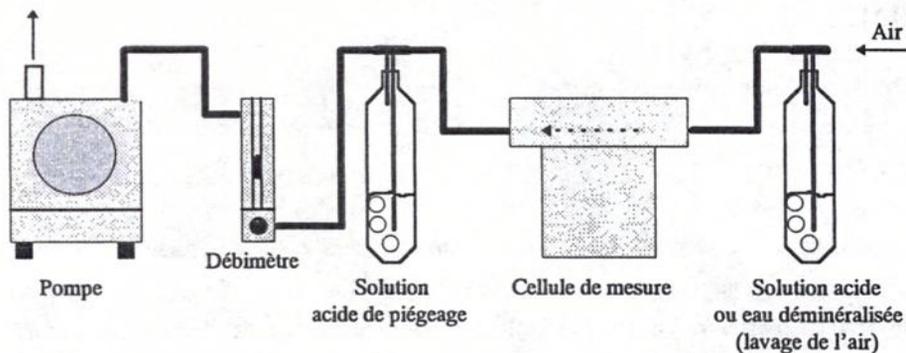
#### *Cellules de mesure*

Deux types de cellules de mesure ont été élaborées pour les études de laboratoire (Fig. 1). Chronologiquement un modèle en PVC a tout d'abord été fabriqué (Société AFM Rennes) puis expérimenté avec satisfaction. Mais la nécessité de disposer à la fois de plusieurs exemplaires aisément nettoyables (notamment en prévision d'essais avec isotope stable  $^{15}\text{N}$  pour pallier les effets « mémoire ») nous a conduit à concevoir un modèle en verre. Celui-ci a été réalisé sur mesure par un verrier (Herfray – 35). Trois exemplaires ont immédiatement été fabriqués puis trois autres par la suite.

Chaque type de cellule est constitué de 2 parties :

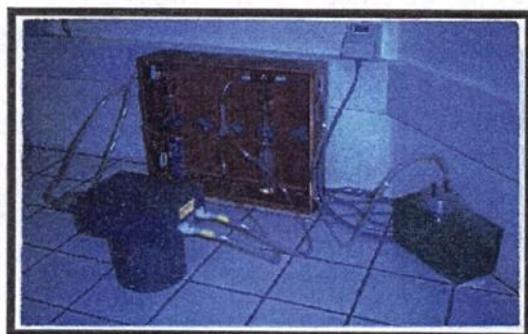
- la partie inférieure qui reçoit l'échantillon de sol et l'apport de lisier
- le couvercle qui vient se poser sur la partie inférieure et dans lequel ont lieu les échanges d'air. Ce couvercle est, soit vissé sur la partie inférieure (cellule en PVC), soit bloqué par une fermeture circulaire métallique (cellule en verre). Dans le premier cas l'étanchéité est réalisée au moyen d'un joint torique. Dans le second cas, un rodage plan et un joint supplémentaire maintiennent l'étanchéité entre les deux parties.

Dans les deux modèles, la partie supérieure (couvercle) est équipée d'orifices d'entrée et de sortie permettant une circulation d'air en surface de l'échantillon lisier+sol. Le volume de la partie supérieure est deux fois plus important sur la cellule en PVC ( $830\text{ cm}^3$ ) que sur la cellule en verre ( $415\text{ cm}^3$ ). Quant à la partie inférieure, la contenance maximale est de  $800\text{ cm}^3$  dans les deux cas, ce qui pour une densité de sol moyenne de 1.3 représente 1.04 kg de sol. Cette quantité s'avérant trop importante à gérer, notamment en cas d'extraction de l'azote restant dans le sol, un système de rehausse permet de diminuer de 55 à 60% le volume initial, respectivement pour la cellule en PVC et en verre. Les rehausses sont perforées afin de permettre un écoulement libre de tout liquide à travers le sol et éventuellement de récupérer un percolat en vue de son analyse.



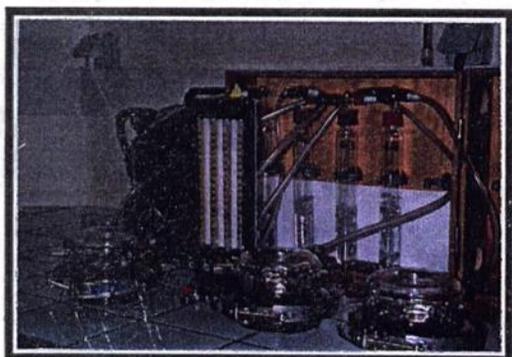
**Figure 2 :** REPRESENTATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE AU LABORATOIRE POUR LA MESURE DES EMISSIONS D'AMMONIAC.

*Experimental laboratory apparatus to measure ammonia volatilization.*



Cellule de mesure en PVC  
*PVC volatilization chamber*

Cellules de mesure en verre  
*Glass volatilization chambers*



### *Circuit expérimental*

Le montage de base utilisé pour la mesure des émissions de  $\text{NH}_3$  au laboratoire comprend (Fig. 2) :

- une cellule de mesure contenant l'échantillon,
- un flacon en verre contenant une solution acide pour le piégeage de l'ammoniac. Ce flacon est équipé d'un tube plongeant permettant le barbotage de l'air dans la solution acide,
- un débitmètre à flotteur et à section variable (Bioblock) permettant de contrôler des débits d'air allant de  $0.95$  à  $17.4 \text{ l.min}^{-1}$ ,
- un compresseur/aspirateur à membrane (Marion) utilisé en fonction aspirateur (pompe) d'une capacité maximale de  $60 \text{ l.min}^{-1}$ ,
- (accessoirement) un flacon de piégeage identique à celui décrit précédemment et situé en entrée de cellule afin de laver l'air ambiant de toute trace éventuelle d'ammoniac. Ce flacon peut occasionnellement être remplacé par une cartouche de silica gel en vue d'assécher l'air en entrée de cellule.

La présence de la pompe en fin de circuit indique un fonctionnement en dépression : l'air extérieur est aspiré vers l'intérieur de la cellule. Selon le cas, des configurations utilisant une seule cellule de mesure (PVC), trois ou six (verre) à la fois ont été employées.

### *Détermination de l'azote ammoniacal du lisier*

Les lisiers sont des produits hétérogènes et il existe un risque que des composés organiques azotés et que la force ionique créent des interférences lors de la détermination de l'ammonium. Sommer et al. (1992) ont comparé cinq méthodes différentes pour la détermination de l'ammonium dans dix-huit échantillons de lisier :

- distillation-titration manuelle
- distillation - titration automatique en présence de magnésie ( $\text{MgO}$ )
- distillation - titration automatique en présence d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ )
- électrode à ammonium
- méthode spectrophotométrique sur un autoanalyseur

Il est apparu que la détermination par colorimétrie à l'aide de l'autoanalyseur et la distillation-titration automatique en présence de  $\text{MgO}$  donnent un maximum de précision ( $\approx 1\%$ ).

Dans le cadre de ce travail, la détermination de l'azote ammoniacal des lisiers a été réalisée par distillation-titration en présence de magnésie (BÜCHI 323).

### *Détermination de l'ammoniac volatilisé*

L'ammoniac émis en surface du sol après apport de lisier est entraîné par l'air circulant et piégé dans une solution acide. Les références citées en introduction à ce chapitre mentionnent l'utilisation de différents types d'acides dans la préparation des solutions de piégeage (Tableau 1) :

Référence	Solution de piégeage utilisée
Fenn & Kissel, 1973	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 2%
Whitehead & Raistrick, 1993	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Stevens et al., 1989	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 3.3mM
Ghaly, 1989	non précisé
Ismail et al., 1991	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 4%
Döhler, 1991	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 2%

**Tableau 1** : Nature des solutions de piégeage de NH<sub>3</sub> utilisées pour des essais en laboratoire par différents auteurs.

*Ammonia trapping solutions used by different authors.*

D'autres composés azotés volatils présents dans les déjections animales peuvent être retenus par les solutions acides de piégeage. Quelques auteurs ont souligné la présence d'amines dans ces solutions de piégeage. D'après Lemon & Van Houtte (1980), ces composés volatils azotés représentent au maximum 10% de l'azote piégé. Dans la plupart des cas, il s'agit d'amines aliphatiques qui ne sont pas entraînées lors de la distillation des solutions (Luebs *et al.* 1974). L'ammoniac est donc le principal composé azoté volatil basique pris en compte par cette méthode.

Pour la plupart des essais réalisés en laboratoire, une solution de piégeage à 2 ou 4% d'H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a été employée. L'utilisation de l'isotope <sup>15</sup>N, lors de certaines expériences a nécessité l'emploi d'une solution de piégeage contenant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N (voir paragraphes suivants). A la fin de la période expérimentale, le contenu de NH<sub>3</sub> piégé est déterminé par titration directe de la solution de piégeage à l'aide d'acide sulfurique 0.2N ou 0.02N dans le cas où la solution acide est préparée à partir d'acide borique (Al-Kanani *et al.* 1990, Mackenzie & Tomar 1987). Selon Yuen & Pollard (1953), le pouvoir tampon de l'acide borique en présence de bases (NH<sub>3</sub>) augmente avec sa concentration jusqu'à des valeurs pouvant affecter sensiblement la titration de NH<sub>3</sub> présent. Ainsi, les pourcentages de

recouvrement de N-NH<sub>3</sub> piégé dans des solutions d'acide borique allant de 0.1 à 4% varient respectivement de 100 à 108%.

Lorsque les quantités de NH<sub>3</sub> piégées sont faibles (≈1mgN) ou lorsque la solution de piégeage est préparée à partir d'un acide autre que H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, la teneur en ammoniac est déterminée par distillation à la vapeur en milieu basique puis par titration à l'aide d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N (Bremner & Keeney, 1965). Selon ces auteurs, « 5 ml de solution d'acide borique à 2% peuvent neutraliser au minimum 5 mg de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ». Sachant que pour un bon nombre d'essais en laboratoire 30 à 50 ml de solution d'acide borique à 4% ont été utilisés par flacon de piégeage, la capacité de neutralisation est de 60 à 100 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. La détermination, par cette méthode chimique, des quantités de N-NH<sub>3</sub> volatilisées nous informe sur la valeur des pertes cumulées lors d'une période de temps donnée (1h à 24h) et non sur les pertes instantanées.

### *Détermination de l'azote minéral dans le sol*

Dans le but de réaliser des bilans azotés en fin d'essai, la connaissance des teneurs en N-minéral est nécessaire dans le sol de départ et dans le mélange sol+lisier en fin d'expérience. L'azote ammoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ainsi que l'azote sous forme nitrate (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et nitrite (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) sont extraits à l'aide de KCl 1M dans des proportions massiques 1/3 (sol/solution KCl 1M). Le mélange est agité sur une « roue de bicyclette » durant 40 minutes avant d'être filtré (filtres Whatman n°41). Les formes de l'azote minéral décrites précédemment sont dosées sur le filtrat par distillation à la vapeur en présence de magnésie (MgO) et d'alliage de Devardas, suivi d'une titration à l'aide d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N (Keeney & Nelson, 1982). Les quantités d'azote minéral ainsi déterminées sur une aliquote du filtrat sont ramenées au volume total d'extraction. Ce volume tient compte :

- de l'eau du sol au départ
- de l'eau du lisier au départ
- de l'évaporation d'eau durant l'incubation, déterminée par pesée de chaque cellule au début et en fin d'expérience
- du KCl ajouté

mémoire ont été réalisées au laboratoire du Département de Physiologie Végétale et Ecosystèmes (Centre d'Etudes de CADARACHE) sur un spectromètre Micromass VG 622.

Forme azotée	Protocole d'obtention de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$\text{NH}_3$	Barbotage de l'air dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ dilué - Evaporation de la solution
$\text{NH}_4^+$	Extraction KCl - Distillation du filtrat - Récupération du distillat dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Evaporation de la solution
$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$	Extraction KCl - Réduction par l'alliage de Devardas - Distillation du filtrat - Récupération du distillat dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Evaporation de la solution
N-organique	Extraction KCl - Minéralisation puis distillation du culot - Récupération du distillat dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Evaporation de la solution
N-total Kjeldahl	Minéralisation puis distillation- Récupération du distillat dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Evaporation de la solution

**Tableau 2 :** Etapes nécessaires à l'obtention des cristaux de sulfate d'ammonium en vue de l'analyse isotopique ( $^{15}\text{N}$ ) par spectrométrie de masse.

*Stages required to obtained solid ammonium sulphate for isotopic analysis ( $^{15}\text{N}$ ) using a mass spectrometer.*

## II.2. Protocoles expérimentaux

### *Essai 1 : Comparaison des deux types de cellule de mesure.*

Au cours de cet essai, les résultats obtenus à partir des deux types de cellules de mesure (PVC et verre) ont été confrontés. Pour ce faire, chaque cellule a reçu le même traitement : 270 g de sol frais, préalablement tamisés à 5 mm, et 42 g de lisier de porc. Le sol renferme une humidité résiduelle de 13.6%. Les teneurs en azote ammoniacal et nitrique sont respectivement de 1.6 ppm et 15.7 ppm. Le taux de matières sèches du lisier est de 15.2%. Sa concentration en azote ammoniacal total - NAT ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ) - est de 2.87  $\text{mgN.g}^{-1}$ . Les quantités d'azote minéral présentes au temps  $t_0$  de l'expérience sont rassemblées dans le Tableau 3 (§ Résultats - Discussion).

Le débit d'air imposé aux cellules en verre est de 4.7  $\text{l.min}^{-1}$  et de 9.4  $\text{l.min}^{-1}$  pour la cellule en PVC. Cette différence est nécessaire pour obtenir le même nombre de renouvellements d'air par minute dans chaque type de cellule. Selon Kissel et ses collaborateurs (Kissel *et al.*, 1977), ce paramètre gouverne le processus de volatilisation lorsqu'on utilise ce type d'enceinte pour mesurer les pertes de  $\text{NH}_3$ . Dans le cas présent, le taux de renouvellement d'air était d'environ 11.3 par minute.

Les pertes de  $\text{NH}_3$  par volatilisation sont mesurées par barbotage de l'air dans une solution d'acide borique à 4% puis par titration directe de cette solution à l'aide d' $\text{H}_2\text{SO}_4$

## Principe et utilisation de la méthode isotopique ( $^{15}\text{N}$ )

Afin de pouvoir valider rigoureusement l'outil et la méthodologie développés au laboratoire, la méthode quantitative par traçage isotopique a été employée. Une description complète de la méthode isotopique, basée sur l'utilisation de l'isotope stable  $^{15}\text{N}$ , a été présentée par Guiraud (1984). Seules les connaissances indispensables à la compréhension des essais présentés au cours de ce mémoire sont rassemblées ici.

Les deux isotopes stables de l'azote, de masse 14 et 15, sont naturellement présents dans un rapport 272:1. Ceci entraîne une abondance isotopique naturelle en  $^{15}\text{N}$  de 0.366%.

Tout composé chimique ayant une **abondance isotopique  $\Delta\%$**  différente de l'abondance naturelle peut être utilisé comme traceur de cet élément. L'abondance isotopique, grandeur sans dimension, est le rapport en pourcentage de l'isotope à l'ensemble des isotopes du même corps chimique. Pour l'azote, nous avons l'expression suivante :

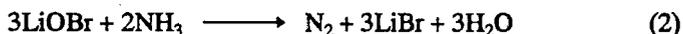
$$\Delta\% = \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N} + {}^{15}\text{N}} \times 100 \quad (1)$$

Dans la pratique, on utilise habituellement la notion d'**excès isotopique** qui se définit de la façon suivante :

$$E\% = \Delta\% - 0.3663$$

$\Delta\%$  = pourcentage du nombre d'atomes 15 par rapport au nombre total d'atomes d'azote  
0.3663 = abondance isotopique de l'air (étalon de référence)

En spectrométrie de masse, la mesure isotopique exige que tous les atomes d'azote (sous forme de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) soient convertis en azote moléculaire (réaction de Rittenberg) :



L'analyse d'échantillons marqués nécessite donc l'obtention préalable de cristaux de sulfate d'ammonium. Selon la forme azotée marquée, ceux-ci sont obtenus différemment (Tableau 2). Le passage d'un échantillon au spectromètre de masse permet de connaître la valeur de  $E\%$  : excès isotopique en  $^{15}\text{N}$  de l'échantillon.

La détermination de  $E\%$  et des quantités totales d'azote (QN) permettent de connaître la quantité de  $^{15}\text{N}$  ( $Q^{15}\text{N}$ ). Les analyses isotopiques présentées dans le cadre de ce

0.2N. La durée de l'essai est de 72 h. Les solutions de piégeage ont été changées à  $t_0 + 22$ , 31.75, 50.25 et 72h. A la fin de l'expérience, l'échantillon contenu dans chaque cellule est détruit au cours de l'extraction KCl. L'azote minéral y est analysé par extraction au KCl suivi d'une distillation des filtrats.

***Essai 2 : Cinétique de volatilisation. Vérification de la validité de la démarche expérimentale à l'aide de la méthode isotopique ( $^{15}\text{N}$ )***

Une étude cinétique (0.25, 2, 6, 12, 24 & 48h), destinée à suivre le devenir de l'azote ammoniacal apporté par le lisier sur le sol, a été réalisée en cellule de mesure en verre. A chaque date, l'échantillon contenu dans l'enceinte a été détruit en vue de l'analyse de l'azote minéral et organique. Un bilan azoté tenant compte des pertes de  $\text{NH}_3$  par voie aérienne a été réalisé. L'utilisation d'un lisier marqué ( $^{15}\text{N}$ ) a permis de tester la faisabilité de l'outil (cellule de mesure) et du protocole opératoire mis en place (marquage isotopique de l'azote ammoniacal du lisier).

Le sol utilisé pour cette étude provient du terrain environnant les locaux du CEMAGREF à Rennes. Il a été prélevé sur l'horizon de surface (0 – 10 cm de profondeur), tamisé sur place et conservé humide. Ce sol limoneux contient 17% d'argiles, 73.8% de limons et 9.2% de sables. Le pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) du sol est de 5.4, la capacité d'échange égale à 8.1  $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.100 \text{ g}^{-1}$  et la teneur en azote total est de 1700 ppm. Les quantités d'azote minéral (ammonium et nitrate) sont très faibles et ont été négligées devant la quantité d'azote ammoniacal apportée par le lisier.

Un échantillon de lisier de porcs provenant de la fosse de stockage d'une exploitation agricole voisine a été enrichi à l'aide de sulfate d'ammonium (SN) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – à 10% d'excès isotopique. Le SN a été ajouté à hauteur de 1  $\text{g N-NH}_4^+ .\text{l}^{-1}$  directement dans le lisier entraînant une variation de la teneur en N-ammoniacal de 3.5 à 4.4  $\text{g N.l}^{-1}$ . Un litre de lisier marqué a été préparé pour l'ensemble des répétitions nécessaires. Après ajout de SN ce lisier a été homogénéisé par agitation magnétique et conservé durant environ 48 h au réfrigérateur (5–6 °C) avant utilisation. Le pH du lisier marqué est de 7.75 ; l'excès isotopique de la fraction ammoniacale est égal à 2.14%.

Trois cellules de mesure en verre ont été utilisées. Chaque cellule a reçu le même traitement expérimental. Six expériences successives ont été nécessaires pour tester les 6 dates fixées (0.25 à 48h). Les conditions environnementales variant peu au laboratoire (températures et hygrométries de l'air), nous avons considéré que les six expériences se sont déroulées dans des conditions ambiantes identiques. Pour chacune des dates expérimentales,

les trois cellules de mesure ont reçu 250 g de sol frais (206 g de sol sec) et 40 g de lisier marqué ( $^{15}\text{N}$ ). La circulation d'air a été fixée à  $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  (environ 12 renouvellements d'air par minute). Un flacon d'acide borique en entrée de chaque cellule a permis de laver l'air entrant dans la cellule de toute trace d'ammoniac et d'obtenir une humidité constante d'un essai à l'autre. En sortie de cellule, l'air chargé en ammoniac vient barboter dans une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1N. Les quantités de  $\text{N-NH}_3$  piégées ont été déterminées par distillation à la vapeur puis par titration à l'aide d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.2N.

### III. RESULTATS - DISCUSSION

#### *Essai 1 : Comparaison des deux types de cellules de mesure*

L'évolution de l'azote ammoniacal (NAT) apporté par le lisier est représentée dans le Tableau 3. Il apparaît que les quantités cumulées de  $\text{N-NH}_3$  volatilisées après 72 h sont très proches dans les trois cas. L'ammoniac volatilisé représente de 21.2 à 23.2% de l'azote ammoniacal initialement présent (moyenne = 22.4%, cv = 4.8%). L'écart entre le résultat obtenu avec la cellule en PVC et la moyenne des résultats des deux cellules en verre est inférieur à 5%.

Le bilan en azote ammoniacal -  $\%R_{\text{NAT}}$  - tient compte uniquement de l'ammoniac volatilisé et de l'azote ammoniacal résiduel :

$$\%R_{\text{NAT}} = \frac{Q_{\text{N-NH}_3 \text{ volatilisé}} + Q_{\text{N-NH}_4 \text{ résiduel}}}{Q_{\text{N-NAT de départ}}} \times 100 \quad (3)$$

Le bilan en azote minéral -  $\%R_{\text{N-minéral}}$  - tient compte également des nitrates initialement présents et/ou formés durant l'incubation :

$$\%R_{\text{N-minéral}} = \frac{Q_{\text{N-NH}_3 \text{ volatilisé}} + Q_{\text{N-NH}_4 \text{ résiduel}} + Q_{\text{N-NO}_3 \text{ finale}}}{Q_{\text{N-minéral de départ}}} \times 100 \quad (4)$$

La quantité d'azote minéral de départ correspond à la somme des quantités de nitrate et d'azote ammoniacal présents dans le sol ainsi que de l'azote ammoniacal apporté par le lisier. L'azote nitrique peut être décelé dans le lisier, mais la plupart du temps nous sommes amenés à négliger ce compartiment azoté.

Les résultats sont exprimés en ppm ( $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$  de sol sec) (Tableaux 3). Les quantités de  $\text{N-NH}_3$  volatilisées (mesurées dans la solution de piégeage en mg N) sont

également ramenées en ppm. Les légères variations de  $Q_{\text{NAT}}$  de départ, exprimées en ppm, sont dues aux variations de la quantité de sol qui peut être légèrement différente d'une cellule à l'autre.

Cellule	$Q_{\text{NAT}}$ de départ (sol + lisier)	$Q_{\text{N-NO}_3}$ de départ (Sol)	$Q_{\text{N-minéral}}$ de départ	$Q_{\text{N-NH}_3}$ volatilisé	$Q_{\text{N-NH}_4}$ résiduel	$Q_{\text{N-NO}_3}$ finale	%R <sub>N-NAT</sub>	%R <sub>N-minéral</sub>
PVC	536	16	552	125	278	38	75	80
Verre (1)	512	16	528	109	276	60	75	84
Verre (2)	514	16	530	118	269	52	75	83

**Tableau 3** : Comparaison des cellules de mesure en verre et en PVC : Evolution de l'azote minéral après apport de lisier. Durée : 72h. Résultats en ppm.

*Comparison of glass and plastic volatilization chambers : evolution of mineral nitrogen following slurry application during 72 h experiments. Data expressed in ppm.*

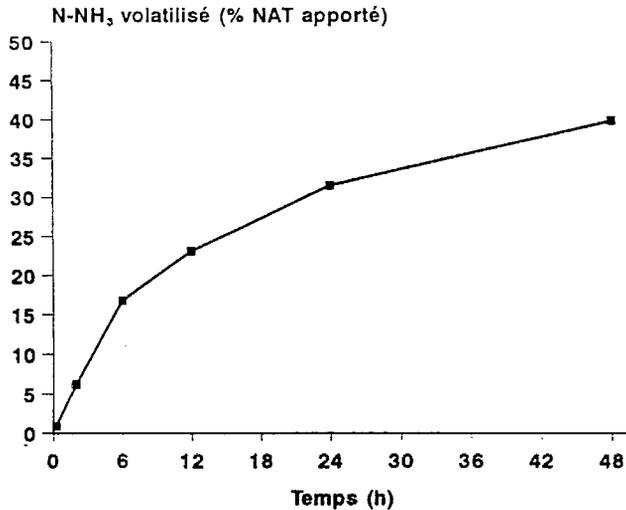
Au delà des résultats cohérents et comparables en termes de volatilisation de  $\text{N-NH}_3$ , nous retrouvons des bilans de recouvrement similaires d'une cellule à l'autre. Ceci permet de conclure que les conditions opératoires différentes, fixées au départ, conduisent au même résultat final. Ces données montrent également que les émissions de  $\text{NH}_3$  sont dépendantes du taux de renouvellement de l'air dans la partie supérieure de la cellule, comme cela l'a été démontré par Kissel et ses collaborateurs (1977), et pas uniquement du débit d'air imposé.

Bien que l'interprétation des bilans de recouvrement azoté ne concerne pas directement cette étude, nous pouvons brièvement les discuter. Environ 25% de l'azote ammoniacal apportés par le lisier (l'azote ammoniacal du sol étant négligeable ici) ne sont ni volatilisés, ni présents sous forme résiduelle. Une partie a vraisemblablement été nitrifiée (de 4 à 8.5%, soit en moyenne 6.6%). Il manque donc environ 18.4% de l'azote ammoniacal initial. Celui-ci a pu être soit organisé, soit adsorbé ou fixé de façon non échangeable et donc difficilement extractible. Ces hypothèses auraient nécessité la connaissance de la fraction organique. Ces aspects du devenir de l'azote ammoniacal apporté par le lisier seront discutés ultérieurement au cours du chapitre VIII.

### **Essai 2 : Cinétique de volatilisation. Bilans azotés et apport de la méthode isotopique $^{15}\text{N}$**

Le renouvellement des solutions de piégeage aux six dates déterminées par le protocole permet de suivre les pertes cumulées de  $\text{NH}_3$  dans le temps. Ces quantités émises

dans l'air sont ramenées à la quantité d'N ammoniacal total (NAT) apportée par le lisier ; nous déterminons ainsi le **pourcentage cumulé de volatilisation de l'ammoniac** (Fig.2).



**Figure 2 : VOLATILISATION CUMULEE DE L'AMMONIAC EN FONCTION DU TEMPS**  
*Cumulative ammonia loss versus time.*

Les pourcentages de volatilisation de NH<sub>3</sub> sont importants au cours de cet essai : 40% de l'azote ammoniacal apporté par le lisier ont été perdus par volatilisation. Les pertes d'ammoniac augmentent de façon régulière. Celles-ci sont notamment importantes dans les premières heures qui ont suivi l'apport de lisier. Les répétitions expérimentales (n=3) de chaque traitement sont satisfaisantes : le coefficient moyen de variation sur les six dates testées est de l'ordre de 5%. L'allure de la courbe de volatilisation peut être approchée par une relation de type exponentielle :

$$V_t = V_m(1 - \exp^{-kt}) \quad (5)$$

$V_t$  : volatilisation cumulée (%) au temps  $t$

$V_m$  : Volatilisation cumulée (%) maximale

$k$  : constante

D'après (5) il est possible de déterminer la valeur de  $V_m$  :

$$V_m = \frac{1 - \exp^{-kt}}{V_t} \quad (6)$$

Les quantités d'ammoniac volatilisées ont été comparées aux quantités d'azote ammoniacal résiduelles dans le mélange sol+lisier à la fin de chaque expérience. La somme de ces deux compartiments permet de dresser un bilan de recouvrement en N-ammoniacal (cf relation 3) (Tableau 4) :

Temps (h)	NAT apporté par le lisier		N-NH <sub>3</sub> volatilisé mg N	NAT résiduel		% R NAT
	mg N.cellule <sup>-1</sup>	ppm		mg N.cellule <sup>-1</sup>	ppm	
0.25	180.1±2.4	874	1.55±0.1	180.5±0.5	876	101
2	178.3±1.5	865	11.05±0.3	168.8±1.7	819	101
6	177.7±0.0	863	29.90±2.0	143.5±2.0	697	98
12	178.0±0.9	864	41.10±4.2	134.0±0.2	650	98
24	179.1±1.3	869	56.50±1.8	119.1±4.3	578	98
48	178.2±0.8	865	71.15±1.3	106.9±1.9	519	100

moyenne ± écart-type

**Tableau 4 :** Pourcentages de recouvrement (%R) de l'azote ammoniacal apporté par le lisier.  
*Percentages of slurry ammoniacal-N recovery (%R).*

L'obtention de pourcentages de recouvrement (%R NAT) proches de 100% (moyenne = 99.3%) indique d'ores et déjà l'absence de transformations azotées apparentes dans le sol sous 48 h. **La présence de nitrates n'a été mise en évidence à aucune date de la cinétique.** Dans le cas présent, la volatilisation de NH<sub>3</sub> est donc le processus prédominant après apport de lisier sur un sol. Au delà de ce type d'interprétation, les résultats figurant dans le Tableau 4 permettent une première vérification du protocole expérimental mis en place au laboratoire aussi bien pour la mesure de la volatilisation (cellules de mesure, piégeage et analyse du NH<sub>3</sub>) que pour la détermination de l'azote résiduel (extraction au KCl).

L'utilisation de la technique de marquage isotopique nous apporte des informations complémentaires via l'évolution des excès isotopiques (E%) et des quantités de <sup>15</sup>N (Q<sup>15</sup>N).

Dans la description du protocole opératoire (ajout de SN au lisier) il est apparu qu'une partie de l'azote ammoniacal ajouté au lisier (env. 5%) n'est pas prise en compte lors de l'analyse de l'effluent par distillation. L'hypothèse d'une adsorption de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sur la phase solide du lisier est possible. L'analyse isotopique de l'azote ammoniacal et de l'azote total a permis de confirmer cette hypothèse. En effet, la quantité de <sup>15</sup>N au départ est différente selon le compartiment étudié : N-ammoniacal ou N-total (Tableau 5). L'explication est la suivante:

L'addition de 1 mg N (SN) à 10% de  $^{15}\text{N}$  par g de lisier apporte 0.1 mg de  $^{15}\text{N}$ . Sachant qu'on a apporté en moyenne 40.6 g de lisier par cellule de mesure (40.4 à 40.9 g), cela représente une quantité totale de  $^{15}\text{N}$  de 4.06 mg par cellule. La minéralisation du lisier de départ ainsi que la mesure du E% sur cette fraction N-total nous donnent bien une quantité de  $^{15}\text{N}$  au départ égale à 4.07 mg (moyenne des six dates - cf Tableau 5). Or, l'analyse de la fraction N-ammoniacal du lisier ne nous donne que 3.82 mg  $^{15}\text{N}$ . Les 0.25 mg manquant représentent  $(0.25/4.07) \times 100 = 6.1\%$  de l'azote ammoniacal marqué de départ. L'hypothèse d'une adsorption rapide sur la phase solide de l'azote ammoniacal apporté au lisier est donc probable.

Temps (h)	Q $^{15}\text{N}$ de départ - NAT (mg×100)	Q $^{15}\text{N}$ de départ - N-total (mg×100)
	E% = 2.14	E% = 1.76
0.25	385.4±5.2	410.6±5.5
2	381.6±3.1	406.6±3.2
6	380.3±0.0	405.3±0.0
12	381.0±2.0	406.0±2.1
24	383.2±2.9	408.3±3.0
48	381.3±1.7	406.3±1.7

Q $^{15}\text{N}$  moyen ± écart-type (n=3)

**Tableau 5 :** Quantités de  $^{15}\text{N}$  présentes dans chaque cellule au départ de chaque essai.  
*Amounts of  $^{15}\text{N}$  in each chamber at the start of each experiment.*

L'évolution des excès isotopiques dans les différents compartiments étudiés est présentée dans le Tableau 6. La première information concerne l'évolution des E% dans la solution de piégeage. Le E% moyen est de 2.15% (cv = 3%), ce qui est très proche du E% du lisier au départ 2.14%. Ce résultat indique que l'ammonium ajouté au lisier sous forme de sulfate d'ammonium possède le même comportement que l'azote ammoniacal endogène. Une volatilisation préférentielle de l'azote ammoniacal ajouté aurait entraîné une augmentation des E% dans la solution de piégeage au cours du temps. A l'inverse, la production d'azote ammoniacal par minéralisation de l'azote organique du sol aurait entraîné une diminution (par dilution) du E% considéré. Cette voie d'incorporation directe de la molécule marquée à l'effluent peut donc être utilisée pour suivre le devenir de l'azote des lisiers. Cette étude préalable (Moal *et al.* 1994) était nécessaire car le devenir d'un traceur doit être similaire et représentatif des processus et des devenirs de la molécule étudiée *in situ* (Guiraud 1984).

Temps (h)	Solutions de piégeage	Filtrats KCl	Culots d'extraction
0.25	2.02 (0.06)	2.13 (0.006)	0.06 (0.005)
2	2.18 (0.006)	2.12 (0.00)	0.06 (0.002)
6	2.18 (0.006)	2.10 (0.01)	0.06 (0.003)
12	2.18 (0.00)	2.09 (0.006)	0.06 (0.002)
24	2.17 (0.006)	2.05 (0.00)	0.06 (0.001)
48	2.17 (0.006)	2.02 (0.0011)	0.07 (0.001)

E% moyen (écart-type, n=3)

**Tableau 6 :** Evolution des excès isotopiques en fonction du temps dans les solutions de piégeage, les filtrats KCl et les culots d'extraction

*Changes in the isotopic excess with time in the acid trapping-solution, KCl filtrates and the extraction residues.*

Bien que tout l'azote volatilisé provienne exclusivement du lisier, la légère diminution de l'excès isotopique au cours du temps dans le compartiment « filtrats KCl » (E% variant de 2.13 à 2.02%) s'explique par la formation d'ammonium probablement par minéralisation de l'azote organique du sol ou du lisier.

Enfin, des excès isotopiques très faibles (E%=0.06) ont été mesurés dans les culots d'extraction. Il s'agit ici de reliquats d'azote ammoniacal contenus dans le KCl imbibant le culot (absence de rinçage à l'eau) après filtration, plutôt que d'azote organique marqué par assimilation de N-ammoniacal.

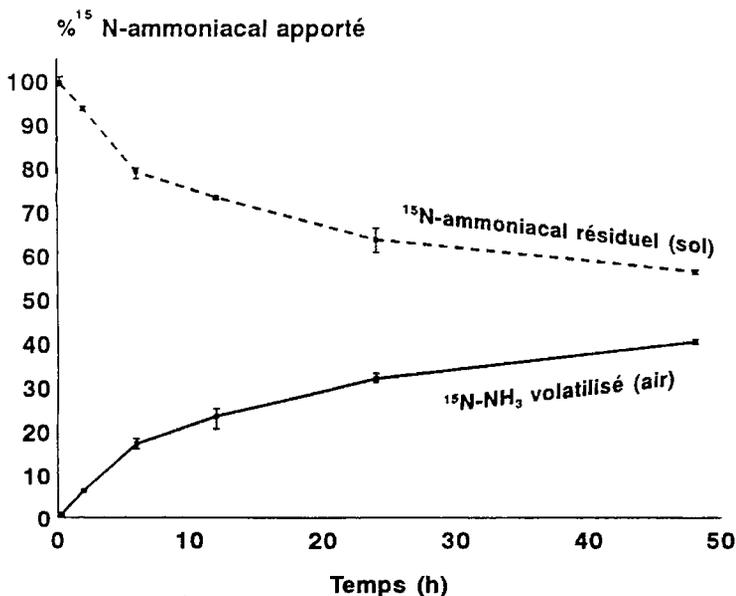
Compte tenu des différences de  $Q^{15}N$  de départ ( $Q^{15}NAT$  et  $Q^{15}N-total$ ), les pourcentages de recouvrement de l'azote marqué ont été établis à partir de ces deux fractions (Tableau 7 et Fig. 3) :

Temps (h)	$^{15}N-total$ de départ		$^{15}N-NH_3$	$^{15}NAT$ résiduel		$^{15}N-Culot$		%R $^{15}N-total$
	mg × 100	ppm	mg × 100	mg × 100	ppm	mg × 100	ppm	
0.25	410.6±5.5	19.9	3.1±0.3	383.9±0.9	18.6	24.5±1.9	1.2	100
2	406.6±3.2	19.7	24.1±0.7	357.9±3.7	17.4	22.6±1.4	1.1	100
6	405.3±0.0	19.7	65.3±4.5	301.4±5.2	14.6	21.2±1.1	1.0	96
12	406.0±2.1	19.7	89.6±9.3	279.6±0.6	13.6	22.3±1.0	1.1	96
24	408.3±3.0	19.8	122.8±4.0	244.2±8.9	11.8	22.7±0.2	1.1	95
48	406.3±1.7	19.7	154.2±2.4	215.5±2.7	10.5	28.3±0.6	1.4	98

$Q^{15}N$  moyen ± écart-type (n=3) -  $Q^{15}N$  (mg × 100) par cellule

**Tableau 7 :** Pourcentages de recouvrement de l'azote total marqué (%R  $^{15}N-total$ ) en fonction de l'azote total marqué apporté au départ

*Labelled total-N recovery following the application of labelled pig slurry and expressed in percentage of total- $^{15}N$  applied ( $^{15}N-total$ ).*



**Figure 3 :** Pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal marqué ( $\%R^{15}\text{NAT}$ ) en fonction de l'azote ammoniacal marqué disponible au départ.

*Labelled ammoniacal-N recovery following the application of labelled pig slurry and expressed in percentage of total ammoniacal- $^{15}\text{N}$  applied ( $\%R^{15}\text{NAT}$ ).*

Le culot d'extraction contient précisément la quantité d'azote marqué (0.25 mg) que nous soupçonnions s'être adsorbée sur la phase solide. Il ne peut en effet s'agir d'azote organique marqué organisé à partir du « pool » ammoniacal car la quantité de  $^{15}\text{N}$  que l'on retrouve dans les culots est indépendante de la durée de l'essai. Cette adsorption est forte car l'ajout de KCl ne permet pas d'extraire cette fraction azotée.

Des bilans  $^{15}\text{N}$  proches de 100% ont été obtenus permettant d'affirmer la validité du protocole mis en place pour la mesure de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  (pas de fuites non contrôlées). Les pourcentages de volatilisation de l'azote ammoniacal marqué sont identiques à ceux de l'azote 14. Ceci est la conséquence des observations préalables concernant les excès isotopiques :

1. L'azote ammoniacal apporté possède le même comportement que l'azote ammoniacal endogène et il se forme un « pool » ammoniacal homogène
2. La totalité de l'azote volatilisé provient du lisier.

Au delà de la validation technique, l'utilisation du marquage a montré que dans les conditions expérimentales de l'essai aucun autre processus (nitrification, organisation, minéralisation) n'est venu « concurrencer » le processus de volatilisation. Trois hypothèses peuvent être suggérées pour expliquer ce fait :

1. Une durée d'incubation trop courte : les processus de transformation de l'azote dans le sol n'ont pas le temps de se mettre en place,
2. La nature du sol : celui-ci est « à l'abandon » sur le plan cultural (biomasse peu stimulée),
3. Une inhibition de certains de ces processus biologiques, due aux doses trop importantes de lisier et donc d'N-ammoniacal apportées (toxicité due à la dose).

Sur ce dernier point, Malhi & McGill (1982) ont montré que la nitrification pouvait être inhibée dans les sols lorsque la concentration en  $N-NH_4^+$  atteint des valeurs importantes. Ainsi, selon le type de sol, des concentrations maximales tolérables pour la flore nitrifiante de 300 à 800 ppm ont été mises en évidence. Dans notre cas, les concentrations d'azote ammoniacal de départ sont de l'ordre de 870 ppm ; une inhibition de la nitrification est donc possible.

L'absence de nitrification ou d'autres processus de transformation de l'azote dans le sol conduit à montrer dans le cas de cet essai, que la détermination de l'azote résiduel dans le sol, à différentes dates après épandage, peut être un bon indicateur des émissions de  $NH_3$  sur des périodes d'incubation courtes (Fig. 3). Plusieurs auteurs ont montré qu'au champ plus de la moitié des pertes enregistrées sur une période de 6 jours avait lieu lors de la première journée qui a suivi l'épandage (Pain *et al.* 1989, Amberger 1991, Sommer *et al.*, 1991a). Ce phénomène a également été mis en évidence lors d'études en laboratoire (Döhler 1991).

#### IV. CONCLUSION

Le matériel et le protocole mis en place au laboratoire permettent la mise en évidence et la quantification précise du processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  après apport de lisier sur un échantillon de sol. L'utilisation de la méthode quantitative par traçage isotopique ( $^{15}\text{N}$ ) confirme rigoureusement la validité du protocole expérimental développé. Des bilans azotés ( $^{15}\text{N}$ ) sol/air, proches de 100%, témoignent à la fois de l'étanchéité du montage expérimental et de la précision des techniques analytiques employées.

Le marquage du lisier par incorporation du  $^{15}\text{N}$  dans l'alimentation animale est possible (Sørensen *et al.* 1994, Firkins *et al.* 1992) mais s'avère coûteux et complexe dans sa mise en oeuvre. L'utilisation du marqueur  $^{15}\text{N}$ , incorporé directement au lisier sous la forme d'un sel d'ammonium, montre ici que l'azote ammoniacal ajouté possède un comportement similaire à celui de l'azote ammoniacal endogène, vis à vis de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  et vis à vis des autres devenir possibles du  $\text{N-NH}_4$  dans le sol.

La validation de cette technique de marquage constitue une information nouvelle. Les rares travaux mentionnant l'utilisation de lisiers marqués selon ce procédé ne présentent pas de bilans sol/air du  $^{15}\text{N}$  apporté au sol par le lisier (Trehan 1994, Sommer *et al.* 1991b).

Au cours de l'essai réalisé (cinétique sur 48h), la totalité de l'azote ammoniacal contenu dans le lisier s'est distribuée entre la fraction volatilisée ( $\text{N-NH}_3$ ) et la fraction résiduelle dans le sol ( $\text{N-NH}_4$ ). Il n'a donc pas été observé de nitrification ni d'organisation de ce compartiment azoté sous 48 heures.

## Références Bibliographiques – Chapitre IV

- AL-KANANI T., MACKENZIE A.F. & BLENKHORN H. (1990). Volatilization of ammonia from urea-ammonium nitrate solutions as influenced by organic and inorganic additives. *Fert. Res.* **23**, 113–119
- AMBERGER A. (1991). Ammonia emissions during and after land spreading of slurry. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 126–131. London & New York. Elsevier Applied Science.
- BREMNER J.M. & KEENEY D.R. (1965). Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. *Anal. Chim. Acta*, **32**, 485–495
- DÖHLER H. (1991). Laboratory and field experiments for estimating ammonia losses from pig and cattle slurry following application. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 132–140. London & New York. Elsevier Applied Science.
- 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
- FIRKINS J.L., WEISS W.P. & PIWONKA E.J. (1992). Quantification of intraruminal recycling of microbial nitrogen using nitrogen-15. *J. Anim. Sci.* **70**, 3223–3233
- GHALY A.E. (1989). Air and ground water pollution from high application of animal manure. *Land and Water Use*, Dodd & Grace (Eds), Balkema, Rotterdam, pp 415–423
- GUIRAUD G. (1984). Contribution du marquage isotopique à l'évaluation des transferts d'azote entre les compartiments organiques et minéraux dans les systèmes sol-plante. *Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*
- HARGROVE W.L. (1988). Evaluation of ammonia volatilization in the field. *J. Prod. Agric.*, **1**(2), 104–111
- ISMAIL K.M., WHEATON F.W., DOUGLASS L.W. & POTTS W. (1991). Modeling ammonia volatilization from loamy sand soil treated with liquid urea. *American Society of Agricultural Engineers*, **34**(3), 756–763
- KEENEY D.R. & NELSON D.W. (1982). Nitrogen – Inorganic Forms. In *Methods of Soil Analysis Part 2 Chemical and Microbiological Properties* (Eds A.L. Page, R.H. Miller & D.R. Keeney), pp.643–698. Am. Soc. of Agronomy & Soil Sci. Soc. Am., Madison, USA
- KISSEL D.E., BREWER H.H. & ARKIN G.F. (1977). Design and test of a field sampler for ammonia volatilization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 1133–1138
- LEMON E. & VAN HOUTTE R. (1980). Ammonia exchange at the land surface. *Agron. J.* **72**, 876–883
- 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**, 265–269
- MACKENZIE A.F. & TOMAR J.S. (1987). Effect of added monocalcium phosphate monohydrate and aeration on nitrogen retention by liquid hog manure. *Can. J. Soil Sci.* **67**, 687–692
- MALHI S.S. & MCGILL W.B. (1982). Nitrification in three Alberta soils : effects of temperature, moisture and substrate concentration. *Soil Biol. Biochem.*, **14**, 393–399

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<sub>3</sub> volatilization. *Bioresource Technology*, **48**, 87-89

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 and cattle slurry to grassland. *J. Sci. Food Agric.*, **47**, 1-12.

RACHHPAL-SINGH & NYE P.H. (1986). A model of ammonia volatilization from applied urea. II. Experimental testing. *J. Soil Sci.*, **37**, 21-29

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**, 146-151

SOMMER S.G., OLESEN J.E. & CHRISTENSEN B.T. (1991a). Effect 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., JENSEN E.S. & SCHJØRRING J.K. (1991b). Leaf absorption of gaseous ammonia after application of pig slurry on sand between rows of winter wheat. In Air Pollution Research Report 39 - Commission of the European Communities (Ed. G. Angeletti). TNO, Delft, The Netherlands, pp. 395-402

SØRENSEN P., JENSEN E.S. & NIELSEN N.E. (1994). Labelling of animal manure nitrogen with <sup>15</sup>N. *Plant and Soil* **162**, 31-37

STEVENS R.J., LAUGHLIN R.J. & KILPATRICK D.J. (1989). Soil properties related to the dynamics of ammonia volatilization from urea applied to the surface of acidic soils. *Fertilizer Research*, **20**, 1-9

SVENSSON L. (1993). A new dynamic chamber technique for measuring ammonia emissions from land-spread manure and fertilizers. *Acta Agric. Scand. Sect. B. Soil and Plant Sci.*, **43**, (sous presse).

TREHAN S.P. (1994). Immobilization of <sup>15</sup>NH<sub>4</sub> by cattle slurry decomposing in soil. *Soil Biol. Biochem.* **26**, 743-745

WHITEHEAD D.C. & RAISTRICK N. (1993). The volatilization of ammonia from cattle urine applied to soils as influenced by soil properties. *Plant and Soil*, **148**, 43-51

YUEN S.H. & POLARD A.G. (1953). Determination of nitrogen in soil and plant materials: use of boric acid in the micro-Kjeldahl method. *J. Sci. Food Agric.* **4**, 490-496



## Partie 3

# Résultats et discussions



# CHAPITRE V

---

## VOLATILISATION DE L'AMMONIAC AU CHAMP.

### 1. QUANTIFICATION DES EMISSIONS DE NH<sub>3</sub>.

Les émissions de NH<sub>3</sub> consécutives aux épandages de lisiers de porcs et de bovins ont été mises en évidence au champ à l'aide d'un système de tunnels de ventilation. Les essais (18 expérimentations) se sont poursuivis tout au long de l'année 1993 (Février à Novembre) dans les quatre départements bretons (6 sites expérimentaux). Les doses de N-ammoniacal apportées varient de 65 à 880 kgN.ha<sup>-1</sup>. Le suivi des pertes gazeuses de NH<sub>3</sub> a été réalisé sur des durées s'échelonnant de un à quatre jours (en moyenne 2 jours). Au cours de ces essais, les lisiers ont été épandus en surface sur des micro-parcelles de 1m<sup>2</sup>. Les résultats obtenus démontrent l'importance et la grande variabilité du processus: 5 à 75% de l'azote ammoniacal apporté ont été volatilisés après épandage. La moitié des essais conduit à des pertes azotées supérieures à 30% de l'apport. Les résultats soulignent également la rapidité du processus de volatilisation : 75% des pertes totales mesurées (NH<sub>3</sub>) ont eu lieu, en moyenne, durant les 15 premières heures qui ont suivi l'apport de lisier. L'épandage de volumes identiques de déjections de porcs (40 m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup>) s'est traduit par des pertes sensiblement plus importantes sur prairie (53%) que sur chaumes de blé (41%). Enfin, les émissions d'ammoniac se sont avérées plus de deux fois plus importantes en période estivale (fin du printemps/été) que lors de la saison hivernale (automne/hiver/début du printemps).

Ammonia emissions following pig and cattle slurry application were measured during field studies. A number of experiments (18) was carried out in 1993 in Brittany (West of France) in six different sites using a small wind tunnel system (1m<sup>2</sup>). Rate of ammoniacal-N applied varied from 86 to 880 kgN.ha<sup>-1</sup>. Ammonia volatilization was measured over periods ranging from one to four days (average two days) following slurry surface application. Results demonstrated the extent and the important variability of NH<sub>3</sub> emissions : 5 to 75% of the ammoniacal-N applied were observed after spreading. Half the experiments showed ammonia loss over 30% of the ammoniacal-N applied. On average, 75% of the total loss in all experiments occurred within the first 15 hours after slurry application. Ammonia emissions, measured during winter and autumn experiments were 2.3 times lower than results from spring and summer experiments. It appeared that NH<sub>3</sub> loss, from 40 m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup> pig slurry applications, were significantly higher on grassland (53%) than on wheat stubble (41%).



# Volatilisation de l'Ammoniac au Champ.

## 1. Quantification des Emissions de $\text{NH}_3$

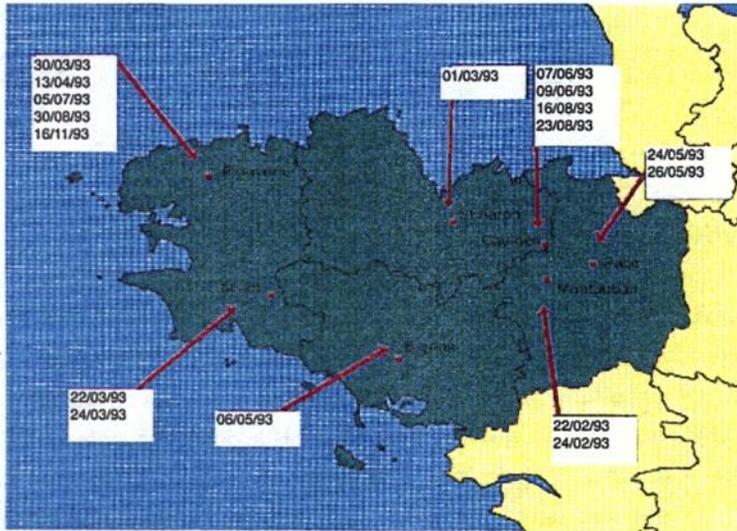
### I. INTRODUCTION

Le devenir principal, et dans la plupart des cas, l'unique devenir des effluents d'élevage demeure l'épandage et le recyclage sur les terres agricoles. Jusqu'à présent ces effluents étaient peu apportés sur les cultures mais plutôt sur des résidus de récoltes ou encore sur des terres non exploitées. Quelques expérimentations menées depuis le début des années 1980 et poursuivies depuis (ITCF, Chambres d'Agriculture, INRA) montrent qu'il est possible de substituer les déjections animales aux engrais minéraux sur les cultures (ray-grass, maïs, colza) sans pénaliser le rendement (Cabaret 1992, Ziegler 1987, 1992 dans Guillonnet & Le Houerou 1993). Pour autant, l'azote apporté par les engrais de ferme (lisiers, fumiers, fientes) est l'élément le plus sujet à des pertes. Ces pertes à partir du sol ont lieu par ruissellement, lixiviation ( $\text{NO}_3^-$ ), dénitrification ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) ou volatilisation ( $\text{NH}_3$ ). Depuis la mise en évidence de ces fuites, la recherche s'est surtout focalisée sur la dynamique de l'azote dans le sol et son impact sur la teneur des eaux en nitrates. Les pertes azotées par voie aérienne (volatilisation de l'ammoniac, dénitrification) ont été et demeurent peu ou moins étudiées, essentiellement du fait du caractère diffus de ce type de pollution et des difficultés méthodologiques rencontrées pour la mesure. Des travaux réalisés dans quelques pays européens (Grande Bretagne, Pays Bas, Danemark, Allemagne, Belgique) ont mis en évidence une grande variabilité du processus de volatilisation selon la nature des effluents épandus et le contexte pédo-climatique local. En France, il existe un réel manque de travaux réalisés sur ce thème. A la suite d'une enquête sur les bilans apparents d'azote réalisés à l'échelle de l'exploitation (département du Finistère), Simon (INRA), Golven (Chambre d'Agriculture) et leurs collaborateurs concluaient en 1989 :

« Une meilleure connaissance des ordres de grandeur des pertes d'azote par volatilisation ... dans les conditions pédo-climatiques locales est nécessaire afin de préciser le devenir de l'azote excédentaire ; des études spécifiques devront donc être mises en oeuvre dans les années à venir. »

Ce chapitre présente les premières expérimentations développées en France, pour étudier l'importance du processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  au champ, après épandage de lisier. L'ensemble des essais présentés s'est déroulé en Bretagne au cours de l'année 1993.

**Figure 1 : Quantification des émissions d'ammoniac au champ.**  
*Measurement of ammonia emission during field experiments.*



**Localisation et date des essais expérimentaux**  
*Location and date of experiments*



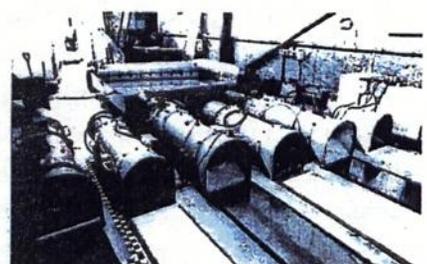
**Tunnels de ventilation sur prairie**  
*Wind tunnels on grassland*  
 (Scaër, mars/march 1993)



**Ensemble du dispositif sur chaumes de blé**  
*Experimental set up on wheat stubble*  
 (Caulnes, aout/august 1993)



**Contrôle des flux d'air sous le tunnel**  
*Checking of air flows through the canopy*  
 North Wyke, UK, octobre/october 1993



**Comparaison des tunnels anglais et français**  
*Comparison of UK and french wind tunnels*  
 North Wyke, UK, octobre/october 1993

## II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### II.1. Localisation et caractéristiques des sites expérimentaux

La réalisation de cette étude à l'échelle régionale nous a conduit à retenir des sites expérimentaux dans les quatre départements bretons (Figure 1). Ces sites appartiennent à des exploitations agricoles (lycée agricole, ferme expérimentale départementale, exploitation privée) et sont répartis comme suit :

- Finistère : Plouvorn et Scaër
- Morbihan : Bignan
- Côtes d'Armor : Saint Aaron et Caulnes
- Ille et Vilaine : Montauban de Bretagne et Pacé

Ces exploitations sont, pour la plupart, situées dans des bassins de production porcine intensive. Au total, dix-huit essais ont été réalisés au cours de l'année 1993 entre le mois de Février et de Novembre. Cette répartition géographique et temporelle des expérimentations nous a permis de tester différentes configurations pédo-climatiques afin d'envisager dans un second temps l'étude de certains facteurs d'influence (Chapitre VI). Les sols retenus pour ces essais (Tableau 1) ont des pH (eau) se situant entre 5.3 et 7.1, ce qui, selon le Référentiel Pédologique Français (AFES - INRA 1988) est caractéristique de sols acides ou neutres. Les analyses granulométriques, effectuées selon les méthodes normalisées au Laboratoire de Développement et d'Analyses des Côtes d'Armor, mettent en évidence des proportions majoritaires de limons (40 à 75%) et de sables (10 à 49%) au détriment de la fraction argileuse (11 à 18%). Le rapport moyen C/N de ces sols s'établit à 10.2 ( $\pm$  2.00) avec des valeurs extrêmes allant de 6.6 (Caulnes sous prairie) à 13.25 (Bignan).

Essai n°	Lieu	Type de couvert	pH (eau)	C (%)	N (%)	Sables - Limons - Argiles (%)
1 - 2	Montauban	Sol nu	7.1	1.40	0.145	9.6 - 75.4 - 15.0
3	St Aaron	Chaumes (maïs)	7.0	1.50	0.120	26.2 - 35.8 - 18.0
4 - 5	Scaër	Prairie	5.8	3.05	0.27	37.4 - 45.4 - 17.2
6 - 7	Plouvorn	Sol nu	6.7	1.48	0.155	26.1 - 63.8 - 15.1
8	Bignan	Prairie	5.25	1.99	0.15	48.9 - 40.2 - 10.9
9 - 10	Pacé	Prairie	6.5	1.59	0.155	25.7 - 57.6 - 16.7
11 - 12	Caulnes	Prairie	6.8	1.52	0.23	17.2 - 69.3 - 13.5
13 - 17 - 18	Plouvorn	Prairie	6.7	2.54	0.25	22.5 - 63.4 - 14.1
14 - 15 - 16	Caulnes	Chaumes (blé)	7.0	1.52	0.175	39.8 - 48.4 - 11.8

Echantillons de sol prélevés entre 0 et 10 cm de profondeur et tamisés à 12.5 mm puis 5 mm avant analyse

**Tableau 1 :** Caractéristiques des sols aux différents lieux d'expérimentation.  
*Soil properties at the experimental sites.*

Essai	Date (1993)	Durée (h)	Type de lisier	Teneur en NAT* (% m/m)	Matières Sèches (%)	pH	Volume épandu (m <sup>3</sup> .ha <sup>-1</sup> )	NAT* apporté (kgN.ha <sup>-1</sup> )
1	Février	24	Porc	0.21	1.80	8.00	40	86
2	Février	24	Porc	0.21	1.80	8.00	40	86
3	Mars	45	Porc	0.33	3.20	7.65	60	204
4	Mars	42	Porc	0.24	1.20	7.65	70	170
5	Mars	27	Bovin	0.13	6.30	7.20	50	69
6	Mars	20	Porc	0.47	4.00	7.40	180	879
7	Avril	21	Porc	0.30	2.30	7.40	150	460
8	Mai	74	Porc	0.60	6.90	7.25	40	256
9	Mai	45	Bovin	0.15	7.90	7.70	40	65
10	Mai	45	Porc	0.38	6.15	7.65	40	161
11	Juin	45	Porc	0.38	9.90	7.15	40	167
12	Juin	46	Porc	0.38	9.70	7.20	40	167
13	Juillet	45	Porc	0.26	4.90	7.70	100	270
14	Août	54	Porc	0.30	6.20	7.70	40	127
15	Août	63	Porc	0.30	6.00	7.75	40	127
16	Août	96	Porc	0.67	19.10	7.55	40	319
17	Septembre	46	Porc	0.33	6.60	7.70	150	528
18	Novembre	21	Porc	0.34	2.60	7.60	200	697

\* NAT : N-ammoniacal total (N-NH<sub>3</sub> + N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

**Tableau 2** : Caractéristiques et taux d'application des lisiers utilisés au cours des différents essais.

*Some properties of the slurries used and the rates of application.*

## II.2. Mise en place des essais au champ

Les échantillons de lisier ont été prélevés directement dans les structures de stockage de l'exploitation (fosses ou pré-fosses). Avant le lancement de chaque essai, l'échantillon de lisier est soigneusement homogénéisé afin d'en prélever un sous échantillon (500 ml) pour l'analyse. Cet échantillon, conditionné dans un flacon, est conservé sur le terrain dans une glacière puis au réfrigérateur (5 – 7 °C) du laboratoire avant d'être analysé. L'analyse consiste essentiellement en une détermination de la teneur en azote ammoniacal total (NAT), du pH et du taux de matières sèches (%MS). Le NAT est déterminé par distillation à la vapeur en présence de magnésie (MgO) : l'ammoniac est piégé dans une solution d'acide borique à 4% et déterminé par titration directe à l'aide d'une solution standard d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2N). La valeur du pH est lue directement sur un échantillon de lisier brut placé sous faible agitation. Enfin, le taux de matières sèches est déterminé par passage du lisier à l'étuve (24 h à 105°C).

Chaque essai (Tableau 2) comprend trois répétitions du même traitement excepté les essais 1,2,3, 13 et 17 (pas de répétitions expérimentales). Un même échantillon de lisier a été utilisé pour les essais 1 et 2, 11 et 12 ainsi que pour les essais 14 et 15. Deux essais ont été réalisés à partir de lisier de bovins (vaches laitières et taurillons). Les doses d'effluent épandues varient de 40 à 200 m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup> ce qui correspond à des apports azotés allant de 65 à 880 kgN-NAT.ha<sup>-1</sup>. La plupart des essais réalisés a reçu des apports azotés proches des pratiques agricoles constatées. Cinq essais, menés sur le site de Plouvorn, présentent des doses d'apport azoté bien plus importantes (320 à 880 kgN.ha<sup>-1</sup>). Le site de Plouvorn sert de support à une expérimentation de traitement de lisier par le sol (procédé SOLEPUR) recevant d'importants apports de lisier. Dans la pratique agricole, des apports de lisier en surdose sont également réalisés, d'où l'intérêt de disposer de ces doses dans le panel des essais au champ.

Le lisier est épandu au sol sur des micro-parcelles expérimentales couvrant une surface de 1 m<sup>2</sup>. Un cadre métallique préalablement posé sur le sol facilite l'épandage sur la micro-parcelle choisie. L'épandage est réalisé manuellement à l'aide d'un arrosoir. Cette étape nécessite une attention particulière : le lisier est, en effet, un produit liquide hétérogène qu'il convient d'apporter de façon uniforme sans que celui-ci ne coule au delà des limites de la micro-placette. Le temps nécessaire au lancement des trois répétitions expérimentales est d'environ 15 minutes. Dans les premières heures qui suivent l'épandage, le décalage entre le lancement des trois appareils est pris en compte lors de la procédure d'échantillonnage de l'air (cf paragraphe suivant).

### II.3. Mesure des émissions de NH<sub>3</sub>

La mesure des émissions d'ammoniac est réalisée au moyen d'un tunnel de ventilation décrit en détail au cours du chapitre III de ce mémoire. Nous rappelons ici très brièvement le principe de la mesure effectuée à l'aide de ces appareils.

Le tunnel de ventilation est composé d'une pièce en forme de U inversé en polycarbonate transparent (« canopy ») couvrant la surface expérimentale (0.5 × 2.0 m) et connectée à une conduite métallique cylindrique contenant un motoventilateur et un système d'échantillonnage de l'air. Le motoventilateur permet la circulation de l'air à une vitesse constante de 1 m.s<sup>-1</sup> sous le canopy. L'air circulant est échantillonné en continu à l'aide d'un croisillon de prélèvement disposé perpendiculairement au flux d'air. Ceci est réalisé au moyen d'une pompe à membrane, extérieure au tunnel et aspirant l'air à un débit de 4 l.min.<sup>-1</sup>. Après prélèvement, l'air vient barboter dans un flacon laveur contenant 50 ml d'une solution d'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 4%). Ces solutions acides dont le rôle est de piéger l'ammoniac, sont renouvelées à intervalles de temps variables. Les quantités cumulées d'ammoniac piégé durant chaque période d'échantillonnage sont ensuite déterminées au laboratoire par titration directe des solutions de piégeage à l'aide d'un acide standard (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N).

Les quantités de NH<sub>3</sub> volatilisées, issues de la micro-parcelle expérimentale, sont obtenues en multipliant la différence entre les quantités de NH<sub>3</sub> mesurées en sortie et en entrée (blanc) du tunnel par le rapport entre le volume total d'air passé au travers du tunnel et le volume total d'air échantillonné :

$$Q_{N-NH_3} = [(N-NH_3)_s - (N-NH_3)_e] \times Ra$$

$Q_{N-NH_3}$  : quantité d'azote ammoniacal volatilisé (mg N) de la surface expérimentale (1 m<sup>2</sup>)

$(N-NH_3)_s$  : mg N-NH<sub>3</sub> piégés en sortie de tunnel

$(N-NH_3)_e$  : mg N-NH<sub>3</sub> piégés en entrée de tunnel (blanc)

Ra : rapport d'air =  $\frac{\text{Volume total d'air passé sous le tunnel (canopy)}}{\text{Volume total d'air échantillonné}}$

*N.B. : des études de calibration en laboratoire ont conduit à estimer qu'une vitesse d'air de 1 m.s<sup>-1</sup> sous le tunnel correspond à un débit d'air de 720 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.*

Plusieurs auteurs s'accordent sur l'importance des pertes au cours des premières heures qui suivent l'épandage (Dobbelaere 1992, Sommer 1992, Bless *et al.* 1991). Afin d'obtenir des renseignements plus précis sur le processus de volatilisation de l'ammoniac, les solutions de

piégeage ont été renouvelées plus fréquemment au cours des 12 premières heures qui ont suivi l'apport de lisier (toutes les 2–3 h puis toutes les 4–6 h).

### III. RESULTATS - DISCUSSION

#### III.1. Répétitions expérimentales

L'ensemble des résultats obtenus à partir de trois répétitions expérimentales donne un coefficient de variation maximum de 18% (essai 11) entre les trois tunnels de ventilation et une moyenne de ces coefficients se situant à 11%. Ces variations sont acceptables sur le plan expérimental. Elles confirment les premiers essais réalisés en conditions contrôlées avec les trois appareils (chapitre III) et cette dispersion autour de la valeur moyenne permet de considérer celle-ci de façon significative. Dans certains cas, le coefficient de variation augmente avec le temps. Le paramètre considéré est la volatilisation cumulée d'ammoniac. Il représente des quantités croissantes moyennes de  $\text{NH}_3$  volatilisé au cours du temps affectées de coefficients de variation également croissants. Sommer (1992) indique des coefficients de variation entre trois tunnels de ventilation, conçus sur le modèle de Lockyer (1984), inférieurs à 25%. Au delà des fluctuations inhérentes à la mesure, ces coefficients de variation traduisent aussi la variabilité due à l'expérimentation au champ : comportement plus ou moins différent du processus de volatilisation à partir de trois micro-parcelles et trois traitements à *priori* similaires.

#### III.2. Volatilisation de l'ammoniac

La volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers ( $\text{N-NH}_3$ ), exprimée en pourcentage de l'azote ammoniacal total (NAT) apporté, est très variable selon les caractéristiques de chaque essai. *Selon les cas, 5 à 75% du NAT apporté sont volatilisés ; 11 essais (sur 18) indiquent des pourcentages de volatilisation supérieurs à 30%* (Tableau 3). Le pourcentage moyen calculé est de  $34 \pm 20\%$  (58% de variation). Ces résultats **démontrent l'importance du processus de volatilisation, qui apparaît ainsi comme l'un des devenir majeurs de l'azote minéral contenu dans les lisiers**. Il n'existe pas de relations apparentes entre le taux de volatilisation et la durée d'un essai. Après 42 heures, les pertes mesurées au cours de l'essai 4 sont de 17% alors que celles-ci sont respectivement de 36 et 75% pour l'essai 2 (24 heures) et l'essai 5 (27 heures).

La volatilisation de  $\text{NH}_3$ , exprimée en pourcentage de l'azote ammoniacal apporté, permet de comparer le processus de volatilisation d'un essai à l'autre. Cette façon d'exprimer le résultat se rencontre fréquemment dans la littérature. Pour autant, les quantités de NAT apportées lors des différents épandages sont très variables selon les essais. L'expression des émissions de  $\text{NH}_3$  en terme de quantité volatilisée ( $\text{kg N-NH}_3.\text{ha}^{-1}$ ) apporte souvent des informations complémentaires. Au cours de notre travail, *les quantités cumulées d'ammoniac volatilisé s'échelonnent de 11 à 155 kg N-NH<sub>3</sub>.ha<sup>-1</sup> avec une valeur moyenne de 63 ± 37 kg N-NH<sub>3</sub>.ha<sup>-1</sup>*. De telles valeurs moyennes, exprimées en % ou en  $\text{kg N-NH}_3.\text{ha}^{-1}$ , ne peuvent être généralisables compte tenu de la diversité des résultats que ces moyennes représentent. Afin de mieux comprendre et expliquer ce processus, il s'est avéré utile de corréler la volatilisation de l'ammoniac avec les caractéristiques propres à chaque essai (chapitre VI).

Essai	Volatilisation cumulée de l'ammoniac	
	% du NAT* apporté	kg N-NH <sub>3</sub> .ha <sup>-1</sup>
1	13 (sr)	11.2
2	36 (sr)	31.0
3	27.6 (sr)	56.3
4	17.1 ± 2.1	28.9
5	75 ± 6.4	52.5
6	5.0 ± 0.5	44.0
7	10.9 ± 1.0	50.1
8	18.0 ± 1.2	44.4
9	53.6 ± 4.0	35.6
10	50.5 ± 6.7	81.5
11	63.3 ± 7.1	105.9
12	45 ± 3.5	75.8
13	31.1 (sr)	84.1
14	44.6 ± 2.8	56.7
15	37.5 ± 6.1	49.0
16	41.0 ± 6.6	131.1
17	29.4 (sr)	155.2
18	7.2 ± 0.9	48.9

moyenne ± écart-type (n=3) – (sr) : sans répétitions – \*NAT : N-ammoniacal total ( $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ )

**Tableau 3** : Pertes cumulées d'ammoniac a l'issue de chaque essai, exprimées en pourcentages de l'azote ammoniacal total apporté par le lisier et en quantités d'azote ammoniacal volatilise ( $\text{kg N-NH}_3.\text{ha}^{-1}$ ).  
*Cumulative ammonia loss for each experiment, expressed as a percentage of total ammoniacal N applied and as the amount of NH<sub>3</sub>-N volatilized (kg NH<sub>3</sub>-N.ha<sup>-1</sup>).*

### III.3. Cinétiques de volatilisation

Le renouvellement des solutions de piégeages au cours d'un essai permet de connaître l'évolution des pertes cumulées d'ammoniac en fonction du temps. L'analyse des cinétiques de volatilisation obtenues au cours de ces 18 expérimentations met en lumière l'importance du processus dans les heures qui suivent l'épandage du lisier. En moyenne, 57% et 72% des pertes totales d'ammoniac mesurées ont lieu respectivement au cours des 6 premières heures puis des 12 premières heures qui ont suivi l'apport azoté. Des observations du même type ont été rapportées par différents auteurs (Tableau 4) :

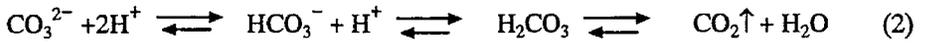
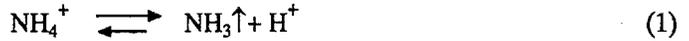
Références	Fraction du NH <sub>3</sub> total volatilisé (%)	Période (h)
Döhler 1991	67	10
Dobbelaere 1991	32 à 88	6
Bless <i>et al.</i> 1991	50	3
Thompson <i>et al.</i> 1987	33	6
Lockyer <i>et al.</i> 1989	80	48
Thompson <i>et al.</i> 1990a&b	88 et 74	23
Pain <i>et al.</i> 1989	24 à 39	1
Pain <i>et al.</i> 1989	85	12

**Tableau 4** : Importance de la volatilisation d'ammoniac dans les heures qui suivent l'épandage.  
*Proportions (%) of the total loss that occur in the first hours (h) following spreading.*

Cette observation est expliquée par l'augmentation de la surface d'échange entre la phase liquide et la phase gazeuse à l'interface lisier/atmosphère après épandage. L'établissement immédiat d'un gradient de concentration entre ces deux phases déclenche le processus de volatilisation.

Au moment de l'épandage, les molécules de NH<sub>3</sub> ne représentent qu'un faible pourcentage du NAT présent dans le lisier. En effet, si l'on considère le pKa du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> égal à 9.4 (20 °C en solution aqueuse), la forme NH<sub>3</sub> contribue respectivement à 0.04, 0.4, 4 et 40% du NAT pour des valeurs de pH de 6, 7, 8 et 9 (Freny *et al.*, 1983). Compte tenu du pH des lisiers épandus (7 < pH < 8), la forme NH<sub>3</sub> représente donc tout juste quelques pourcents de l'azote ammoniacal total au moment de l'épandage. L'obtention de pourcentages de volatilisation, tels qu'ils ont été mis en évidence aux cours de ces essais (5 à 75% du NAT apporté), s'explique par le déplacement de l'équilibre NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> en faveur de la forme NH<sub>3</sub>

Ceci est rendu possible en partie grâce aux ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) présents en grande quantité dans le lisier (hydrolyse de l'urée). Ces ions sont les accepteurs des protons émis lors de la formation de l'ammoniac :

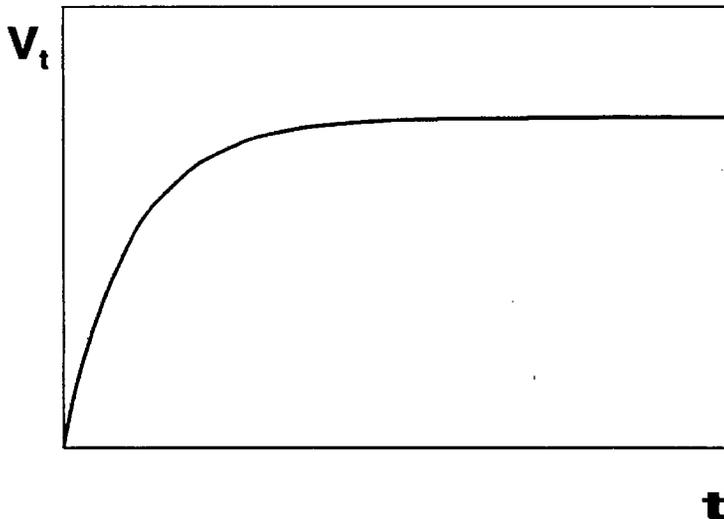


Les ions carbonates et bicarbonates neutralisent en partie l'acidité créée par la formation de  $\text{NH}_3$  et conduit à l'émission de dioxyde de carbone. Le départ de ce gaz, 200 fois moins soluble que l'ammoniac (Beutier & Renon 1978), conduit à une basification du milieu favorable à la formation de  $\text{NH}_3$ .

Au delà des premières heures qui suivent l'épandage, les émissions de  $\text{NH}_3$  diminuent considérablement. L'allure générale des courbes de volatilisation cumulée suit une loi exponentielle approchant la relation suivante (Moal 1994) (Fig.2):

$$V_t = V_{\max} (1 - \exp^{-kt}) \quad (3)$$

où  $V_t$  et  $V_{\max}$  représentent respectivement la volatilisation cumulée de l'ammoniac à l'instant  $t$  et la volatilisation cumulée maximale mesurée (valeur au plateau).  $k$  est un coefficient spécifique.



**Figure 2 :** Courbe théorique représentant l'évolution moyenne du processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  au champ.  
*Schematic representation of ammonia volatilization process at field.*

Il est probable que la diminution du processus soit la conséquence de plusieurs

facteurs :

- diminution du pool N-ammoniacal disponible
- diminution de la capacité de neutralisation des carbonates et bicarbonates
- infiltration du lisier dans le sol et adsorption sur le complexe adsorbant
- évaporation de l'eau et possibilité de formation d'une croûte superficielle (barrière physique).

#### III.4. Quantification des émissions de $\text{NH}_3$ – comparaison des différents essais

Les émissions d'ammoniac mesurées après épandage de lisier de bovins (vaches laitières et taurillons) sont respectivement de 75 et 54% du NAT apporté lors des essais 5 et 9 (Tableau 3). Ces pourcentages représentent des quantités cumulées de  $\text{NH}_3$  volatilisé égales à 52.5 (essai 5) et 35.6 kg N.ha<sup>-1</sup> (essai 9). Les trois quarts des émissions mesurées au cours des essais 5 et 9 ont eu lieu respectivement 5 et 12 heures après épandage. Ces pertes sont importantes comparées aux émissions provenant des lisiers de porc qui ne dépassent 50% de l'azote ammoniacal apporté que lors de trois essais seulement. Peu de travaux décrivent la comparaison de lisiers de porcs et de bovins (Dobbelaere 1992, Lockyer *et al.* 1989, Pain *et al.* 1989). Rien ne laisse sous entendre des pourcentages de volatilisation plus importants dans un cas que dans l'autre.

Dans notre étude, les lisiers de bovins sont caractérisés par une teneur en matières sèches assez forte (6.3 et 7.9%). La matière sèche du lisier de bovins est composée en partie de résidus pailleux que l'on ne retrouve pas dans les déjections porcines (production hors-sol). La nature de cette phase solide peut expliquer les pertes importantes observées dans la mesure où celle-ci retarde l'infiltration de l'effluent dans le sol.

A l'aide du tunnel de ventilation Lockyer *et al.* (1989) rapportent des pourcentages de volatilisation de 40–42% du NAT apporté, au cours de deux essais de 96 heures. Thompson et ses collaborateurs (1987) ont également quantifié des émissions sensiblement identiques (77 et 53%) mais sur des périodes beaucoup plus longues (respectivement 1600 et 1130 heures). L'utilisation des techniques micrométéorologiques (*cf* descriptif au chapitre II) a permis de quantifier des pertes de 24 et 33% après apport de 146 et 197 kg NAT.ha<sup>-1</sup> sur un sol nu (Beauchamp *et al.* 1982). Des techniques similaires employées par Ryden & McNeill (1984) ont permis de mesurer des pertes atteignant 51% des 72 kg NAT.ha<sup>-1</sup> apportés sur prairie.

Ces pertes d'azote par volatilisation, à l'issue de l'épandage de lisier de bovins, sont le plus souvent élevées : la moitié de l'azote ammoniacal apporté par un épandage de lisier de bovins sur prairie peut-être émis vers l'atmosphère par volatilisation de  $\text{NH}_3$  dans les deux jours qui suivent l'épandage.

Les essais menés à partir des lisiers de porcs présentent un éventail de situations pédo-climatiques contrastées. Les apports d'effluents ont été effectués sur prairies (8 essais), sur sols nus cultivés (4 essais) et sur chaumes de blé ou de maïs (4 essais). Répartis sur une année complète d'épandage (Février à Novembre), ces expérimentations de terrain ont permis de comparer diverses conditions climatiques (printemps, été, automne).

Les émissions de  $\text{NH}_3$  sont contenues dans un intervalle allant de 5 à 63% du NAT apporté. Ceci représente en fonction des doses de lisier épandues des pertes s'étendant de 11 à 155  $\text{kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$ . La représentation des émissions d'ammoniac sous forme d'histogramme (Fig. 3) fait ressortir un décalage entre les résultats obtenus en basse saison (hiver, début du printemps et automne) et en haute saison (fin du printemps et été).

Les quantités d'ammoniac volatilisées, mesurées au cours des mois de Février, Mars, Avril et Novembre, sont inférieures ( $38.6 \pm 15.7 \text{ kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$ ) aux quantités mesurées entre Mai et Septembre ( $87.1 \pm 37.5 \text{ kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$ ). La comparaison des intervalles de confiance à 95% (distribution du  $t$  de student) pour ces deux moyennes montre que ces intervalles ne se recoupent pas et que les moyennes sont statistiquement différentes :

$$24.07 < 38.62 < 53.17$$

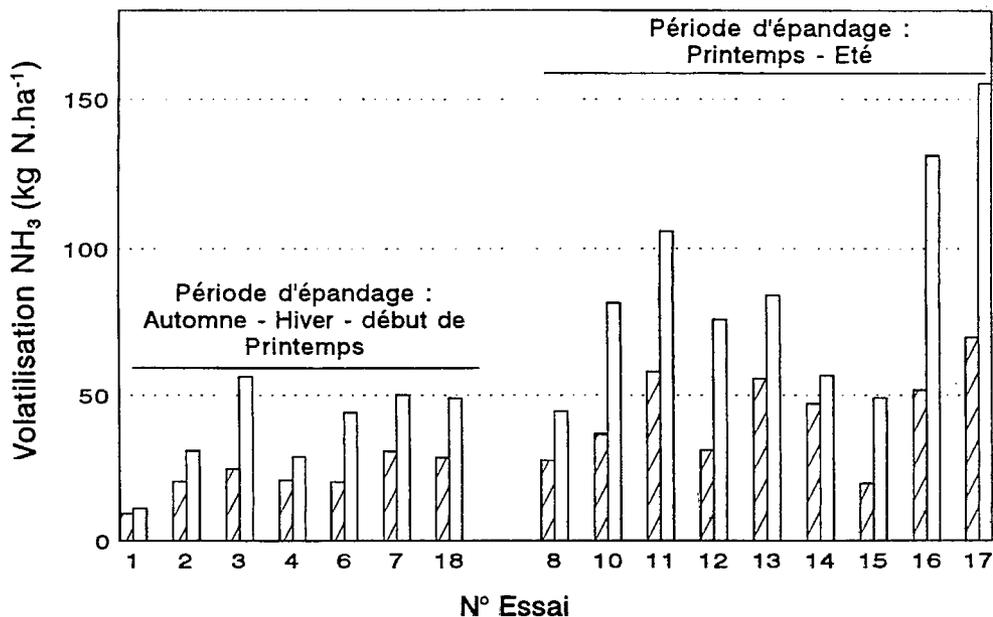
$$58.17 < 87.06 < 115.97$$

Les écarts de volatilisation constatés entre les saisons d'hiver et d'été sont donc significatifs.

Cette tendance est confirmée si l'on exprime les résultats, non plus en quantités volatilisées, mais en pourcentage d'ammoniac volatilisé.

Durant l'hiver,  $16.7 \pm 11.3\%$  du NAT apporté sont perdus en moyenne par volatilisation d'ammoniac alors que durant l'été la moyenne s'établit à  $40 \pm 13.1\%$ . *Les émissions de  $\text{NH}_3$  issues de lisiers de porcs sont donc environ deux fois supérieures durant les mois continus de mai à septembre que durant les mois continus de novembre à avril (de l'année suivante).* Ces résultats laissent entrevoir le rôle joué par la température.

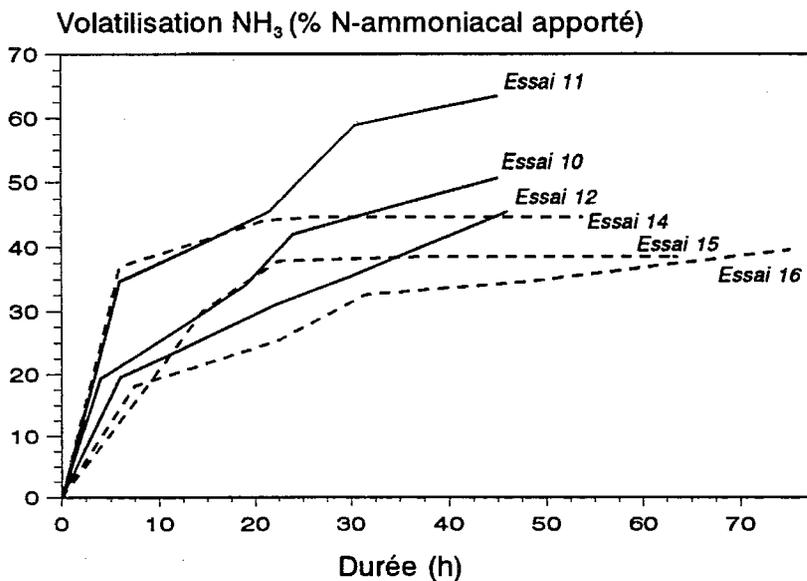
L'influence des conditions climatiques est également illustrée par la comparaison des essais 14 et 15. Ces deux essais ont été réalisés la même semaine dans des conditions similaires (site, lisier et conditions météorologiques). L'épandage en soirée à 18h20 (essai 15) au lieu de 11h45 (essai 14) a entraîné une diminution de la volatilisation de  $\text{NH}_3$  de 45 à 37.5% du NAT apporté. Dans la mesure où le processus de volatilisation est important dans les heures qui suivent l'épandage, l'apport réalisé en fin de journée (température plus faible et hygrométrie plus importante) conduit à un taux de volatilisation moindre.



**Figure 2 :** Volatilisation cumulée de l'ammoniac ( $\text{kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$ ) durant les 6 premières heures (▨) et à l'issue de chaque période expérimentale (□) mesurée à partir des épandages de lisiers de porcs.  
*Cumulative ammonia loss ( $\text{kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$ ) during the first 6 hours (▨) and the whole period (□) following pig slurry application.*

Six heures après épandage, 83% des pertes mesurées avaient déjà eu lieu au cours de l'essai 14 (épandage à 11h45) contre seulement 42% au cours de l'essai 15 (épandage à 18h20). Selon Klarenbeek & Bruins (1991), les températures plus faibles en soirée diminuent l'évaporation de l'eau et la formation d'une croûte en surface favorisant ainsi l'infiltration du lisier dans le sol. Ces auteurs présentent des observations similaires à celles décrites ci-dessus à la suite d'essais mettant en jeu des épandages en début (09h00) et en fin de journée (20h00).

Dans des conditions méthodologiques similaires à celles décrites ici, Lockyer et al. (1989) ont quantifié des émissions de  $\text{NH}_3$  atteignant 36 à 78% de l'azote ammoniacal apporté après 5 jours. Avec un système de tunnels sensiblement différents (cf chapitre II), Van den Abbeel et al. (1989) ont mesuré 24% de pertes. D'autres auteurs proposent des résultats variables, quantifiés à l'aide des techniques micrométéorologiques (Dobbelaere 1992, Bless et al. 1991, Döhler 1991, Pain et al. 1991, Pain et al. 1989).



**Figure 4 :** Volatilisation cumulée de  $\text{NH}_3$  en pourcentage de l'azote ammoniacal apporté sur prairie ( — ) et sur chaumes de blé ( - - - - ) par du lisier de porcs ( $40 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ).  
*Cumulative  $\text{NH}_3$  loss of the applied ammoniacal-N (%) following application of pig slurries ( $40 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ) on grassland ( — ) and wheat stubble ( - - - - ).*

Malgré certaines différences dans la composition chimique des lisiers, il est apparu (Fig. 4) qu'entre mai et septembre, le processus de volatilisation, exprimé en pourcentage de l'azote ammoniacal apporté, était plus important sur prairie (63, 50.5 et 45%) que sur chaumes de blé (45, 41 et 37.5%), ceci pour des doses de lisier identiques ( $40 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ). Dans la pratique, l'épandage sur chaumes de blé tel qu'il a été réalisé se rapproche d'un apport de lisier sur un sol nu ferme en surface (non travaillé). Les résidus pailleux étant très peu écrasés, l'effluent apporté s'est principalement localisé sur le sol entre deux rangées de blé. Il est donc probable que, par comparaison, l'herbe (prairie) représente un obstacle à la pénétration du lisier dans le sol. Elle contribue également à augmenter la surface d'échange entre l'effluent épandu et l'atmosphère immédiate. Thompson et al. (1990a), au cours d'un essai avec du lisier de bovin, rapportent des pertes 1.5 fois supérieures sur prairie que sur sols nus travaillés.

Enfin, il est également apparu au cours de cette étude que des doses excessives d'azote ammoniacal apportées au sol peuvent se traduire par des pourcentages de volatilisation très faibles. En effet, au cours des essais 6 et 18 ont été épandues des doses extrêmes de 880 et 697 kg NAT. $\text{ha}^{-1}$ . Les émissions mesurées de  $\text{NH}_3$  à l'issue de ces apports sont respectivement de 5 et 7% du NAT apporté. Ces doses d'azote minéral sont apportées par de gros volumes d'effluent ( $180 - 200 \text{ m}^3$ ) entraînant une charge hydraulique importante de 20 mm. Dans de telles conditions, il est possible que la surface d'échange se trouve réduite et que la diffusion des molécules d'ammoniac soit diminuée (épaisseur de liquide plus importante - augmentation des résistances internes à la diffusion). En testant 3 doses de lisier de porc (10, 30 et  $90 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ), Lockyer et al. (1989) ont observé des pertes croissantes ( $\text{kg N-NH}_3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ) avec la dose mais de façon non proportionnelle. Les pertes exprimées en pour-cent du NAT apporté diminuent avec la dose de lisier et d'azote ammoniacal épandue. Thompson et al. (1990b) parviennent aux mêmes conclusions à partir de lisier de bovins et soulignent que l'influence de la dose ( $20 \text{ à } 120 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ) s'exerce de façon importante durant la toute première heure qui suit l'épandage.

#### IV. CONCLUSION

Les mesures, au champ, de quantification des émissions ammoniacales issues des lisiers ont mis en évidence des transferts importants d'azote vers l'atmosphère par volatilisation. Ces résultats obtenus en Bretagne sont en accord avec les données publiées ces dernières années par plusieurs équipes (Tableau 5). Le caractère important de ces émissions azotées s'accompagne d'une grande variabilité du processus selon le contexte pédo-climatique, le couvert végétal et certaines caractéristiques des lisiers apportés. L'influence conjointe de ces

Type de lisier	Lieu & date des essais	Couvert végétal	Méthode de mesure	Apport azoté kg NAT*.ha <sup>-1</sup>	Volatilisation NH <sub>3</sub> % du NAT* apporté	Durée (j)	Références
Bovin	Canada, 1976-79	Sol nu cultivé	Bilan de masse	146-197	24 à 33	6-7	Beauchamp <i>et al.</i> 1982
Bovin	Gde-Bretagne, 1984-85	Prairie	Tunnel	104-110	74-48	15	Thompson <i>et al.</i> 1987
Bovin	Gde-Bretagne, 1986	Prairie et sol nu	Tunnel	81 à 118	36 à 56	7	Thompson <i>et al.</i> 1990b
Bovin	Pays-Bas, 1986-87	Sol nu cultivé	Bilan de masse	65 à 200	20 à 70	4-5	Van Der Molen <i>et al.</i> 1989
Bovin	Danemark, 1986-89	np**	Tunnel	78 à 90	33 à 83	6	Sommer <i>et al.</i> 1991
Porc	Gde-Bretagne	Prairie	Bilan de masse	57 à 380	7 à 62	3	Pain <i>et al.</i> 1989
Bovin	Pays-Bas, 1987			42	39	3	
Bovin	Gde-Bretagne, 1987	Prairie	Tunnel	28 à 166	40 à 60	6	Thompson <i>et al.</i> 1990b
Porc	Pays-Bas, 1987	Prairie	Tunnel	24-25	41	3-5	Lockyer <i>et al.</i> 1989
Bovin				63 à 387	33 à 55	3-5	
Porc	Belgique, 1987	Sol nu cultivé	Tunnel	200-271	25-60	4	Van Den Abbeel <i>et al.</i> 1989
Porc	Pays-Bas, 1988	Sol nu cultivé	Bilan de masse	287-368	23-58	4	Pain <i>et al.</i> 1991
Porc	Allemagne, 1989	Chaumes de Blé et Colza	Bilan de masse	76-81	42-67	4	Bless <i>et al.</i> 1991
Bovin				41	68		
Bovin	Danemark, 1989	Sol nu cultivé	Tunnel	48 à 90	19 à 86	6	Sommer & Olesen, 1991
Porc	Allemagne, 19??	So nu et paririe	Tunnel	60 à 100	20 à 80	5-10	Amberger 1991
Bovin							
Porc	Allemagne, 19??	Sol nu cultivé	Bilan de masse	np**	42 à 67	4	Dölher 1991
Bovin				np**	24		
Bovin	Pays-Bas, 1990	Prairie	Tunnel et Bilan de masse	18 à 30	33 à 55	4	Klarenbeek <i>et al.</i> 1993
Porc	Belgique, 1990-91	Sol nu cultivé	Bilan de masse	47 à 307	11 à 47	1-4	Dobbelaere 1992
Bovin				36 à 60	18 à 35		

\*NAT : N-ammoniacal total - \*\*np : non précisé

**Tableau 5 :** Etudes récentes des émissions de NH<sub>3</sub> issues des épandages de lisier au champ  
*Recent studies of NH<sub>3</sub> volatilization following animal slurry application to land.*

facteurs rend difficile l'interprétation des émissions de  $\text{NH}_3$  observées au cours des différents essais. Pour autant, quelques tendances apparaissent et contribuent à une meilleure appréciation de ce processus de fuites azotées gazeuses.

Le point commun à l'ensemble des essais réalisés concerne la cinétique de volatilisation. Le transfert d'ammoniac vers l'atmosphère est rapide et important dans les heures qui suivent l'application du lisier : en moyenne, plus de 75% des émissions cumulées de  $\text{NH}_3$  quantifiées sur des périodes de 1 à 4 jours ont eu lieu durant les 15 premières heures qui ont suivi l'épandage.

Il n'a pas été montré au cours de ces essais de différences importantes de comportement entre les lisiers de bovins et de porcs vis à vis du processus de volatilisation.

Concernant les lisiers de porcs, il est apparu de façon significative que les pertes d'azote par volatilisation de  $\text{NH}_3$  sont en moyenne sensiblement supérieures (2.3 fois) durant la « belle saison » (fin du printemps/été) que lors des épandages « d'hiver » (automne/hiver/début du printemps). Ce résultat laisse supposer un rôle particulier et peut-être prépondérant joué par la température.

Deux séries d'essais ont également mis en évidence une volatilisation (en % de l'azote ammoniacal apporté) plus importante sur prairie que sur chaume de blé, et ceci, pour des volumes identiques de lisier épandus ( $40 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ).

Enfin, l'apport expérimental de doses excessives de lisier de porcs (4 à 5 fois les doses rencontrées dans la pratique) s'est conclu par de faibles pourcentages de volatilisation (5 – 7% du N-ammoniacal apporté). Des études complémentaires en laboratoire devront déterminer si cela est dû aux volumes épandus (charge en eau) ou à la dose de N-ammoniacal apportée.

### ***Remerciements***

Ces essais ont pu être réalisés grâce à la collaboration des responsables d'exploitations. Nous tenons ici à remercier Messieurs Kermeur (St Aaron), Crépel (Montauban), Le Gall (Scaër), Cueff (Plouvorn), Louazon (Pacé), Poisson (LPA Caulnes) et Boucher (Ferme expérimentale de Kerguéhennec – Bignan).

## Références bibliographiques – Chapitre V

- ABBEEL, Van Den R., CLAES A. & VLASSAK K. (1989). Gaseous nitrogen losses from slurry-manured land. In *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils* (Eds J. Aa. Hansen & K Henriksen), pp. 213–224. London. Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
- AMBERGER A. (1991). Ammonia emissions during and after land spreading of slurry. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 126–131. London & New York; Elsevier Applied Science.
- 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
- BEUTIER D. & RENON H. (1978). Representation of  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  vapor-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* **17**, 220–230
- BLESS H.G., BEINHAEUER R. & SATTELMACHER B. (1991). Ammonia emissions from slurry applied to wheat stubble and rape in North Germany. *J. Agric. Sci., Cambridge* **117**, 225–231
- DOBBELAERE A. (1992). 2. Déjections animales 2.1. Volatilisation de l'ammoniac après application de lisier 2.1.2. Mesures sur le terrain. *Revue de l'Agriculture* **45**, 275–288
- DÖHLER H. (1991). Laboratory and field experiments for estimating ammonia losses from pig and cattle slurry following application. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 132–140. London & New York; Elsevier Applied Science.
- FRENEY J.R., SIMPSON J.R. & DENMEAD O.T. (1983). Volatilization of ammonia. In *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems* (Eds J.R. Freney & J.R. Simpson), pp. 1–32. Developments in Plant and Soil Science, Vol. 9. The Hague : Martinus Nijhoff.
- GUILONNEAU A. & LE HOUEROU B. (1993). Optimisation de l'utilisation des lisiers et fumiers. In *Matières Organiques et Agricultures*. Actes des quatrième journées du GEMAS et cinquième forum du COMIFER. Blois 16–18 Novembre 1993. J. Decroux & J.C. Ignazi (Eds). pp 93–113
- KLARENBECK J.V. & BRUINS M.A. (1991). Ammonia emissions after land spreading of animal slurries. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 107–115. London & New York; Elsevier Applied Science.
- KLARENBECK J.V., PAIN B.F., PHILLIPS V.R. & LOCKYER D.R. (1993). A comparison of methods for use in the measurement of ammonia emissions following the application of livestock wastes to land. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **53**, 205–218
- LOCKYER D.R. (1984). A system for the measurement in the field of losses of ammonia through volatilisation. *J. Sci. Food Agric.* **35**, 837–848
- LOCKYER D.R., PAIN B.F. & KLARENBECK J.V. (1989). Ammonia emissions from cattle, pig and poultry wastes applied to pasture. *Environ. Pollut.* **56**, 19–30
- MOAL J.F. (1994). Mise en évidence des émissions ammoniacales issues des épandages de lisier en Bretagne. *Journées Rech. Porcine en France*, **26**, 117–122

MOLEN, Van Der J., FASSEN, H.G. VAN, VERTREGT N. BUSSINK W. & BOER D.J. (1989). Ammonia emission from arable and grassland soils. In *Nitrogen in Organic Wastes Applied to Soils* (Eds J. Aa. Hansen & K Henriksen), pp. 185–201. London. Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.

PAIN B.F., PHILLIPS V.R. CLARKSON C.R. & KLARENBECK 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., PHILLIPS V.R., HUIJSMANS J.F.M. & KLARENBECK J.V. (1991). Anglo–Dutch experiments on odour and ammonia emissions following the spreading of piggery wastes on arable land. *Institute of Agricultural Engineering, Wageningen. IMAG–DLO, Internal Report 91–9.*

RYDEN J.C. & McNEILL J.E. (1984). Application of the micrometeorological mass balance method to determination of ammonia loss from a grazed sward. *J. Sci. Food Agric.* **35**, 1297–1310

SIMON J.C., LE CORRE L., ROSPARS G. & GOLVEN J. (1989). Bilans apparents d'azote à l'échelle de l'exploitation dans le département du Finistère. *A la pointe de l'élevage*, **Octobre 1989**, 35–38

SOMMER S.G. (1992). *Ammonia volatilization from cattle and pig slurry during storage and after application in the field.* PhD thesis. The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen, Denmark.

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

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

THOMPSON R.B., PAIN B.F. & LOCKYER D.R. (1990a). Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant and Soil* **125**, 109–117

THOMPSON R.B., PAIN B.F. & REES Y.J. (1990b). Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant and Soil* **125**, 119–128



# CHAPITRE VI

---

## VOLATILISATION DE L'AMMONIAC AU CHAMP :

### 2. ETUDE DES FACTEURS D'INFLUENCE.

L'analyse statistique d'un ensemble de données provenant des expérimentations menées sur le terrain (chapitre V) a été entreprise, afin de déterminer l'influence de certains facteurs sur l'intensité des émissions d'ammoniac. Les données pédo-climatiques (température et pH du sol, température et humidité relative de l'air), et physico-chimiques (pH lisier, teneur en N-ammoniacal et en matières sèches du lisier, dose de N-ammoniacal épandue) ont été utilisées dans des modèles de régressions simples et multiples. Les résultats obtenus démontrent l'influence significative, sur les émissions de  $\text{NH}_3$ , de la température (air et sol), du taux de matières sèches des lisiers épandus et, dans une moindre mesure, de la concentration en N-ammoniacal du lisier au moment de l'épandage. L'influence de la température de l'air sur le processus de volatilisation a été observée au cours de quelques essais. Les courbes obtenues montrent la concordance des pics de température de l'air et des pics d'intensité de volatilisation horaire ( $\text{kgN-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Statistical analysis were performed following field experiments (Chapter V). Ammonia loss data, environmental data (soil temperature and pH, air temperature and humidity) and physico-chemical data (slurry pH, slurry ammoniacal-N concentration, dry matter content, rate of ammoniacal-N application) were analysed by simple correlation and stepwise multiple regression procedures. Significant correlations were found between ammonia loss ( $\text{kgN}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) and mean soil/air temperature, slurry dry matter content (%) and, at a lesser extend, the slurry ammoniacal-N content (%). The effect of air temperature on  $\text{NH}_3$  volatilization process was directly observed during some field experiments : changes in ammonia flux density ( $\text{kgNH}_3\text{-N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) over time were related to diurnal fluctuation in air temperature.



## Volatilisation de l'Ammoniac au Champ.

### 2. Etude des Facteurs d'Influence.

## I. INTRODUCTION

La volatilisation de l'ammoniac des lisiers est un processus caractérisé par une grande variabilité, tant sur le plan des intensités de volatilisation que sur le plan de la cinétique. Cette diversité, mise en évidence au cours du chapitre V, est la conséquence de l'influence de nombreux facteurs spécifiques à chaque essai qui contrôlent ou interviennent sur les mécanismes conduisant à l'émission de  $\text{NH}_3$  dans l'atmosphère.

Plusieurs travaux et articles de synthèse décrivent le rôle joué par les différents facteurs (climat, nature de l'apport azoté, nature du sol) sur les émissions de  $\text{NH}_3$  issues d'engrais chimiques azotés (Freney *et al.* 1983, Faurie 1980, Terman 1979). Les effluents d'élevages constituent cependant une source azotée particulière. Les émissions d'ammoniac qui résultent de leur épandage ne dépendent pas forcément des mêmes paramètres. Les études réalisées jusqu'à présent dans ce domaine mettent en avant la nature de l'effluent (Bernal & Kirchmann 1992, Sommer & Olesen 1991, Frost *et al.* 1990), la présence ou non d'un couvert végétal (Thompson *et al.* 1990a), les facteurs météorologiques (Sommer *et al.* 1991, Thompson *et al.* 1990b, Brunke *et al.* 1988) ainsi que la dose d'azote apportée et la technique d'épandage (Döhler 1991, Phillips *et al.* 1991, Thompson *et al.* 1990b). La plupart de ces travaux est constituée d'études ponctuelles au cours desquelles les auteurs modifient un paramètre à la fois (ex : trois traitements simultanés avec des doses d'azote apportées croissantes).

La démarche entreprise dans le cas présent est différente. Il s'agit d'utiliser les informations provenant des dix-huit essais réalisés au champ (*cf* chapitre V) et d'envisager de relier les quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées à un ou plusieurs facteurs susceptibles d'influencer ce processus. Pour cela, l'utilisation d'outils statistiques sera mise en oeuvre. Ce type d'analyse présente l'avantage de prendre en compte la diversité pédo-climatique rencontrée localement et de considérer l'influence de tous les paramètres étudiés simultanément.

La connaissance de ces facteurs d'influence doit permettre d'aller vers un diagnostic qualitatif de l'importance des émissions selon les conditions (type de lisier, climat...) qui environnent l'épandage et d'envisager un contrôle et une maîtrise de ce processus par les pratiques agricoles.

## II. MATERIELS ET METHODES

### *Acquisition de données*

La liste des expérimentations menées sur le terrain à l'aide des tunnels de ventilation, ainsi que les caractéristiques de chaque essai ont été présentées au cours du chapitre V. Outre la détermination des quantités d'ammoniac volatilisé, chacun de ces 18 essais s'accompagne de deux types d'informations supplémentaires :

- des informations ponctuelles concernant : (1) les principales caractéristiques des lisiers épandus (teneur en matières sèches, pH, teneur en azote ammoniacal), (2) les doses d'azote ammoniacal apportées et (3) le pH du sol. Ces informations sont rassemblées dans ce chapitre.

- des informations pédo-climatiques : température et hygrométrie de l'air, température du sol à 3 - 5 cm de profondeur et enregistrées sous le tunnel au niveau du « canopy » (cf schéma du tunnel de ventilation au chapitre III). Une sonde thermo hygrométrique (Testoterm) et un capteur de type PT100 permettent la mesure instantanée de ces paramètres. Les informations enregistrées à l'aide de ces sondes sont automatiquement transférées vers une centrale d'acquisition de données. A ce stade, une première partie du traitement est réalisée. Celle-ci consiste à fixer une fréquence de sondage au capteur et à moyenniser les données que celui-ci renvoie. Ceci permet de conserver en mémoire et de manipuler ensuite que des valeurs moyennes obtenues sur un pas de temps fixé au préalable par l'expérimentateur (en général 15 minutes).

### *Traitement statistique*

L'analyse statistique des données consiste à déterminer à l'aide de la méthode de régression le lien qui existe entre la volatilisation de l'ammoniac ( $Y$ , variable dépendante) et les autres paramètres ( $X_i$ , variables indépendantes). Une première partie de l'analyse fait intervenir des régressions simples mettant en jeu  $Y$  et une autre variable  $X$ . Cependant, comme il est fort probable que plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer conjointement les émissions d'ammoniac, une analyse statistique par régressions multiples a été entreprise ( $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_i)$ ). Pour ce faire une procédure « pas à pas » a été engagée. Celle-ci permet de sélectionner uniquement les variables indépendantes conduisant à la meilleure corrélation possible. Les niveaux de confiance (intervalles de confiance) ont été déterminés selon la distribution du  $t$  de student. Ces analyses statistiques ont été réalisées à l'aide du logiciel Statgraphics (version dos 5.0).

### III. RESULTATS – DISCUSSION

#### III.1. Données expérimentales

Les premières analyses présentées au cours du chapitre V ont souligné les variations de l'intensité du processus de volatilisation de l'ammoniac au cours du temps. Des périodes expérimentales ont été définies en tenant compte de l'intensité des émissions dans les premières heures qui suivent l'apport azoté. Chaque essai a ainsi été divisé en quatre périodes : 0–6h, 6–12h, 12–18h, 18h–fin. Les Tableaux 1 à 4 suivants rassemblent les valeurs moyennes des paramètres suivants mesurés sur le terrain au cours de chacune de ces périodes :

- température du sol (horizon de surface)
- température de l'air
- humidité de l'air
- quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisé

Les données pédo-climatiques ont, pour la plupart, été enregistrées sous le tunnel. Pour les essais 9 et 10, des problèmes techniques n'ont pas permis de relever les valeurs à cet endroit. L'enregistrement a donc été effectué à l'extérieur des tunnels de ventilation

Essai	Quantité N- $\text{NH}_3$ volatilisé ( $\text{kgN}\cdot\text{ha}^{-1}$ )				
	0–6h	6–12h	12–18h	18h–fin	période entière
1	9.4	0.6	0.8	0.4	11.2
2	20.4	5.0	3.4	2.2	31.0
3	24.7	8.4	3.9	19.4	56.4
4	20.7	3.5	3.7	1.0	28.9
5	43.7	8.1	0.0	0.0	51.8
6	20.2	12.3	8.8	2.6	43.9
7	30.8	9.4	7.1	2.8	50.1
8	27.7	4.1	2.4	10.2	44.4
9	20.8	5.3	2.5	6.4	35.0
10	36.6	8.2	8.2	28.5	81.5
11	58.0	9.7	4.2	34.1	106.0
12	31.1	12.7	3.8	28.2	75.8
13	55.6	10.8	1.9	15.8	84.1
14	47.0	6.4	1.8	1.6	56.8
15	19.7	14.0	9.9	5.4	49.0
16	51.7	16.3	6.4	56.8	131.2
17	69.7	33.3	16.9	35.4	155.3
18	28.6	12.2	7.3	2.1	48.4

**Tableau 1 :** Quantités d'ammoniac volatilisé ( $\text{kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$ ) au cours des différentes périodes considérées lors de chaque essai.

*Ammonia loss expressed in  $\text{kg NH}_3\text{-N}\cdot\text{ha}^{-1}$  during the different periods of each experiment.*

Essai	Température de l'air (°C)				
	0-6h	6-12h	12-18h	18h-fin	période entière
1	8.9	0.95	-5.1	-3.3	0.8
2	9.05	3.95	3.3	4.1	5.2
3	6.0	1.6	2.4	2.9	3.1
4	10.35	2.2	0.9	5.1	4.8
5	13.7	12.4	1.1	1.2	6.7
6	10.0	7.1	7.75	9.9	8.5
7	15.0	8.5	4.1	5.05	8.6
8	21.85	15.15	5.1	12.3	12.6
9	26.5*	16.0	15.1*	19.6*	19.6*
10	20.7*	12.0	8.6*	16.1*	15.0*
11	27.45	22.8	13.4	22.0	21.6
12	26.8	22.8	16.6	16.4	18.35
13	ND	ND	ND	ND	ND
14	25.9	19.8	12.4	20.8	20.35
15	22.05	14.3	17.2	21.3	20.3
16	21.0	15.9	12.8	14.4	14.8
17	24.5	17.0	14.7	15.6	16.7
18	8.35	3.15	1.35	0.9	3.9

**Tableau 2**

Essai	Humidité de l'air (%)				
	0-6h	6-12h	12-18h	18h-fin	période entière
1	50.4	62.25	79.9	75.7	65.9
2	56.2	80.4	90.4	97.0	80.8
3	67.6	81.5	87.5	85.0	79.5
4	71.7	97.6	99.9	81.0	85.1
5	53.5	51.0	89.5	79.9	70.2
6	90.75	98.0	98.8	99.9	96.3
7	70.0	93.1	99.9	99.9	89.5
8	44.0	64.7	92.6	88.5	83.9
9	58.7*	92.7*	99.7*	83.9*	83.2*
10	68.7*	93.2*	97.7*	81.5*	83.8*
11	50.9	61.5	96.0	77.8	75.1
12	63.5	76.0	99.4	94.1	89.3
13	ND	ND	ND	ND	ND
14	36.0	66.1	97.9	67.2	67.0
15	62.4	96.4	83.9	65.2	69.9
16	54.0	74.6	83.3	68.7	69.1
17	44.6	75.7	99.9	86.3	81.5
18	73.4	91.4	92.4	93.1	86.6

**Tableau 3**

Essai	Température du sol (°C)				
	0-6h	6-12h	12-18h	18h-fin	période entière
1	5.3	4.4	1.3	1.0	3.2
2	5.3	5.45	4.45	4.7	5.0
3	3.8	3.5	3.3	3.6	3.45
4	10.3	8.5	7.1	7.1	7.75
5	7.1	8.6	7.0	5.0	6.7
6	10.2	9.4	8.9	9.3	9.5
7	12.95	11.3	8.4	7.1	10.3
8	16.3	16.45	12.2	12.7	13.2
9	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	15.8*	13.6*	15.7*	15.5*
11	24.4	12.3	16.0	19.7	19.9
12	24.3	13.4	18.6	17.1	18.9
13	ND	ND	ND	ND	ND
14	23.5	21.2	17.9	20.2	20.3
15	22.3	19.8	19.2	21.4	21.1
16	20.9	20.65	18.0	17.7	18.1
17	21.91	21.3	15.0	17.85	18.7
18	ND	ND	ND	ND	ND

**Tableau 4**

ND : non déterminé

\* : mesuré à l'extérieur du tunnel de ventilation

**Tableaux 2, 3 & 4** : Données pédo-climatiques moyennes enregistrées au cours des différentes périodes sous le tunnel de ventilation.

*Mean soil and air temperatures and air relative humidity recorded during each experiment under the canopy.*

### III.2. Analyses statistiques

Les analyses de données à l'aide de la méthode des **régressions simples** constituent la première partie du travail. Pour l'ensemble des procédures de calcul, les données se rapportant à l'essai 5 ont été exclues car elles conduisaient à un point aberrant. Les résultats de ces calculs montrent que quatre variables indépendantes donnent des résultats statistiquement significatifs (Tableau 5). D'une façon générale, des coefficients de variation  $r^2$  (carré du coefficient de corrélation exprimé en %) relativement faibles sont obtenus du fait du nombre important de facteurs susceptibles d'influencer le processus de volatilisation.

Quatre variables sont liées aux émissions azotées de façon plus importantes :

- $[NAT]_i$ , la concentration initiale du lisier en azote ammoniacal total
- MS%, le taux de matières sèches du lisier au départ
- la température de l'air
- la température du sol

Variable	0-6h				6-12h				12-18h				18h-fin				période entière			
	Eq.	a	b	r <sup>2</sup> (%)	Eq.	a	b	r <sup>2</sup> (%)	Eq.	a	b	r <sup>2</sup> (%)	Eq.	a	b	r <sup>2</sup> (%)	Eq.	a	b	r <sup>2</sup> (%)
[NAT]i	L	16.15	52.7	20.5*	L	1.15	27.1	28.8**	L	—	—	10.6 <sup>NS</sup>	E	—	—	13.2 <sup>NS</sup>	L	—	—	19.8*
pH lisier	M	—	—	5.3 <sup>NS</sup>	E	—	—	15.0 <sup>NS</sup>	E	—	—	1.3 <sup>NS</sup>	M	—	—	8.7 <sup>NS</sup>	E	—	—	8.15 <sup>NS</sup>
% MS	L	17.05	2.72	47.5****	L	0.92	1.50	77.5****	L	1.49	0.65	47.9****	M	-0.1	1.29	40.9****	L	22.6	6.8	58.5****
NAT apporté	M	—	—	7.2 <sup>NS</sup>	M	—	—	4.1 <sup>NS</sup>	L	—	—	2.9 <sup>NS</sup>	L	—	—	5.5 <sup>NS</sup>	M	—	—	2.1 <sup>NS</sup>
% HR air	M	—	—	9.9 <sup>NS</sup>	L	—	—	1.4 <sup>NS</sup>	L	—	—	2.1 <sup>NS</sup>	L	77.5	-0.74	24.1*	L	—	—	1.9 <sup>NS</sup>
Temp. air	M	1.83	0.55	27.4**	M	0.62	0.66	55.3****	L	—	—	16.5 <sup>NS</sup>	L	1.5	1.25	36.1***	M	2.7	0.57	61.2****
Temp. sol	E	2.7	0.04	38.4***	E	0.90	0.082	40.5***	M	0.186	0.54	33.5**	M	-0.5	1.09	41.4****	M	2.27	0.71	49.5****
pH sol	L	—	—	5.6 <sup>NS</sup>	L	—	—	6.4 <sup>NS</sup>	L	—	—	1.4 <sup>NS</sup>	L	—	—	7.2 <sup>NS</sup>	L	—	—	8 <sup>NS</sup>

Eq. : type d'équation : L, linéaire ( $y=a+bx$ ) ; M, log-linéaire ( $\ln y=\ln a+b\ln x$ ) ; E, exponentiel ( $y=e^{a+bx}$ )

r<sup>2</sup>: coefficient de variation (%) = carré du coefficient de corrélation

\*, \*\*, \*\*\*, \*\*\*\* : significatif à  $p < 0.05, 0.025, 0.01$  &  $0.005$ ; NS : non significatif

[NAT]i : concentration initiale de l'azote ammoniacal total contenu dans le lisier exprimé en pourcentages

% MS : teneur du lisier de départ en matières sèches (%)

% HR air : taux d'humidité relative présent dans l'air (%)

Temp. : température (°C)

**Tableau 5 :** Etude , par la methode des regressions simples, des corrélations entre la volatilisation de l'ammoniac ( $\text{kg N-NH}_3\text{.ha}^{-1}$ ) et les paramètres mesurés durant chaque période.

*Best-fit simple regressions between cumulative ammonia loss ( $\text{kg NH}_3\text{-N.ha}^{-1}$ ) and measured parameters during each period.*

Les pertes cumulées d'ammoniac augmentent avec la température de l'air et du sol de façon linéaire ( $y=a+bx$ ), exponentielle ( $y=e^{a+bx}$ ) ou log-linéaire ( $\ln y=\ln a+blnx$ ) selon la période considérée. L'influence de la température est plus prononcée durant la période 6-12h probablement à cause d'un meilleur équilibre physico-chimique entre les composés contenus dans le lisier et l'environnement immédiat. Ces résultats viennent à la fois confirmer et expliquer les premières hypothèses reposant sur l'effet de la température pour expliquer les différences observées entre les épandages d'hiver et d'été (chapitre V).

Le même type de contribution positive est observable entre la volatilisation de l'ammoniac et la teneur en matières sèches du lisier. Ces deux variables sont reliées entre elles de façon majoritairement linéaire et donnent le plus fort pourcentage de variation ( $r^2=77.5\%$ ) durant la période 6-12h. Il est possible qu'une meilleure homogénéité de l'effluent soit obtenue en surface du sol après 6h qu'immédiatement après épandage. Sommer et Olesen (1991) aboutissent à la même observation.

L'influence de la concentration du lisier en N-ammoniacal est notable mais moins importante que celle des trois facteurs cités précédemment. Les pertes azotées augmentent de façon linéaire avec la concentration en N-ammoniacal de départ et présentent un pourcentage de variation plus important durant la période 6-12h ( $r^2=29\%$ ). Au delà de cette période, l'influence de ce paramètre n'est pas significative. Les pertes d'azote par volatilisation de  $NH_3$  au delà de 50% du NAT initialement présent ainsi que l'évaporation de l'eau durant les 12 premières heures entraînent des différences considérables de la teneur en N-ammoniacal au départ de la troisième période (12-18h).

Sur la période entière, la température du sol, la température de l'air, la teneur en matières sèches et la concentration en azote ammoniacal du lisier expliquent respectivement 50, 61, 59 et 20% des variations des pertes de  $NH_3$ .

Il n'existe pas, d'après ces calculs, de corrélations significatives supplémentaires entre la volatilisation de  $NH_3$  et les autres paramètres étudiés. Sommer et al. (1991) montrent notamment que l'apparente corrélation qu'ils ont mis en évidence entre l'humidité relative de l'air et la volatilisation de  $NH_3$  est indirectement due à la température de l'air.

Compte tenu de l'influence conjointe de différents paramètres sur la volatilisation de l'ammoniac, un modèle basé sur la méthode des **régressions multiples** a été testé (régression de type « pas à pas »). Les résultats obtenus sont optimisés en l'absence d'un terme constant et l'équation de base pour le modèle est donc sous la forme suivante :

Variable indépendante	Variable dépendante (Y) : pertes totales de N-NH <sub>3</sub> exprimées en kg N.ha <sup>-1</sup>				Variable dépendante (Y) : pertes totales de N-NH <sub>3</sub> exprimées en % du N-ammoniacal apporté (NAT)			
	Modèle complet		Ajustement « pas à pas »		Modèle complet		Ajustement « pas à pas »	
	coefficient b	p	coefficient b	p	coefficient b	p	coefficient b	p
[NAT] <sub>i</sub>	36.30	NS	—	—	135.3	<0.0005	136.95	<0.0005
pH lisier	-21.09	NS	—	—	-2.58	NS	—	—
% MS	3.61	NS	5.297	<0.01	-2.94	<0.01	-3.337	<0.001
NAT apporté	-0.041	NS	—	—	-0.065	<0.001	-0.065	<0.0005
% HR air	-5.44	NS	—	—	0.100	NS	—	—
Temp. air	-5.44	NS	—	—	4.131	<0.05	1.523	<0.001
Temp. sol	7.24	NS	2.288	<0.025	-3.06	NS	—	—
pH sol	21.78	NS	—	—	2.75	NS	—	—
r <sup>2</sup> (%)	82.8		88.6		93.2		93.9	

r<sup>2</sup>: coefficient de variation (%) = carré du coefficient de corrélation

p : niveau de confiance (distribution du t de student)

NS : non significatif

[NAT]<sub>i</sub> : concentration initiale de l'azote ammoniacal total contenu dans le lisier exprimé en pourcentages

% MS : teneur du lisier de départ en matières sèches (%)

% HR air : taux d'humidité relative présent dans l'air (%)

Temp. : température (°C)

**Tableau 6 :** Etude, par la méthode des régressions multiples (procédure « pas à pas »), des corrélations entre la volatilisation de l'ammoniac et les paramètres mesurés au cours de chaque essai.

*Best-fit regressions (stepwise procedure) between total NH<sub>3</sub>-N loss and measured parameters.*

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + \dots b_iX_i$$

où Y représente la volatilisation de NH<sub>3</sub>, X représente les différentes variables indépendantes testées précédemment (régressions simples) et b les coefficients de régression correspondants.

Deux variables dépendantes (Y) ont été étudiées :

- les quantités cumulées de NH<sub>3</sub> volatilisé (kg N-NH<sub>3</sub>.ha<sup>-1</sup>)
- les pourcentages cumulés de NH<sub>3</sub> volatilisé en fonction des doses de N-ammoniacal

apporté

L'analyse de données selon ce mode de calcul a été réalisée sur la période entière (durée totale de l'essai). Des analyses complémentaires ont montré que ce paramètre n'était pour autant pas lié aux émissions de NH<sub>3</sub>. La durée de l'essai n'a donc pas été incluse comme variable indépendante dans le modèle.

Dans le premier cas (Y = kg N-NH<sub>3</sub>.ha<sup>-1</sup>), le modèle complet mettant en jeu les huit variables considérées conduit à un coefficient de variation r<sup>2</sup> = 82.8% sensiblement supérieur aux coefficients obtenus lors des régressions simples (Tableau 6). Cependant les niveaux de confiance qui accompagnent les coefficients b affectés à chacune des variables indiquent que ceux-ci ne sont pas significatifs. Un tel modèle, tenant compte de l'ensemble des variables n'est pas statistiquement acceptable. La procédure de calcul en mode « pas à pas » a retenu deux variables affectées cette fois-ci de coefficients statistiquement significatifs :

$\text{kg N-NH}_3 \text{ volatilisés.ha}^{-1} = 5.30 \times \% \text{ MS} + 2.29 \times \text{Température du sol}$	(1)
--	-----

Ce modèle permet d'expliquer 89% (r<sup>2</sup>) des variations d'ammoniac volatilisé. Il paraît étonnant que, ni la dose d'azote apportée, ni la concentration de l'effluent en N-ammoniacal n'interviennent dans un tel modèle. Des analyses de matières sèches et d'N-ammoniacal réalisées pendant quatre années (1990-94) sur 41 échantillons de lisier de porc prélevés sur le site de Plouvorn (29) ont montré qu'il existe une relation linéaire entre le taux de matières sèches du lisier (%) et la teneur en azote ammoniacal (%). Ces deux paramètres sont reliés entre-eux avec un coefficient de corrélation, r, égal à 0.82 ; la taux de matières sèches augmentant avec la concentration en N-ammoniacal.

Dans la seconde configuration (Y = % N-NH<sub>3</sub>), le modèle complet (8 variables indépendantes) est obtenu avec un coefficient de variation de 93.2% (Tableau 6). Cependant, toutes les variables ne sont pas affectées de coefficients significatifs. L'ajustement de la régression à l'aide de la procédure « pas à pas » n'améliore pas la valeur du coefficient de

variation ( $r^2 = 93.9\%$ ) mais ne conserve que quatre variables affectées de coefficients cette fois-ci statistiquement significatifs. Les quatre variables retenues sont :

- la teneur en N-ammoniacal du lisier (exprimée en %)
- le taux de matières sèches du lisier (% MS)
- la quantité de N-ammoniacal apportée au départ ( $\text{kg N.ha}^{-1}$ )
- la température de l'air

Ce dernier résultat doit être considéré avec attention. Y est exprimé en % du N-ammoniacal apporté. Il est dans ce cas logique que les quantités de N-ammoniacal apporté ainsi que la concentration du lisier en N-ammoniacal fassent partie des variables sélectionnées dans le modèle. Nous ne pouvons pas conclure catégoriquement que la volatilisation de  $\text{NH}_3$  soit influencée par ces deux paramètres. Par contre, nous retrouvons dans ce modèle l'influence du taux de matières sèches ainsi que de la température de l'air.

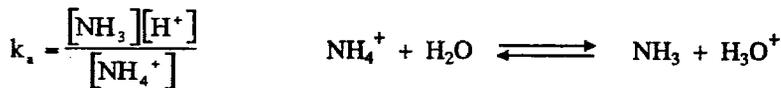
Selon les modèles testés, il apparaît que les températures de l'air et du sol viennent, à la fois, affecter le processus de volatilisation. Ces deux variables sont étroitement corrélées : une régression simple a mis en évidence un coefficient de corrélation de 96.4% ( $p < 0.0005$ ) entre ces deux paramètres.

Enfin, quelque soit la variable dépendante Y considérée, les coefficients de variation obtenus dans les deux cas sont proches (89 et 94%).

### III.3. Influence de la température

L'influence de la température peut avoir plusieurs explications théoriques.

1. action sur la constante de dissociation de l'ammonium ( $k_a$ ) :

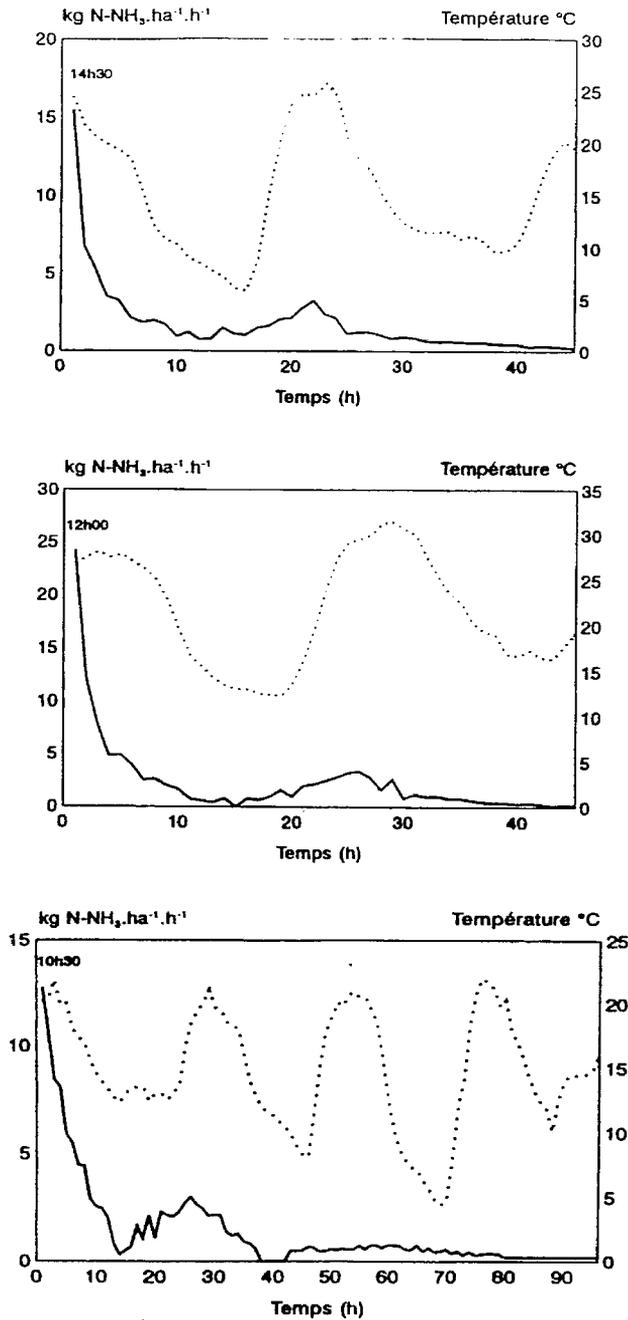


A pH constant, la constante de dissociation augmente avec la température entraînant de ce fait une augmentation de la concentration en ammoniaque dans le milieu :

Température (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
$k_a \times 10^{10}$	0.829	1.247	1.860	2.730	3.98	5.69	8.08	11.31

**Tableau 7 : Influence de la température sur la valeur de la constante de dissociation de l'ammonium (Bates & Pinching 1949)**

*Effect of temperature on the dissociation constant of ammonium ion,  $k_a$  (Bates & Pinching 1949).*



**Figure 1 :** Relation entre la volatilisation de l'ammoniac ( — kg NH<sub>3</sub>-N.ha<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) et la température de l'air ( ..... °C) observée au cours de trois essais différents (n° 10, 11 et 16).

*Relationships between ammonia loss ( — kg NH<sub>3</sub>-N.ha<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) and air temperature ( ..... °C) observed during three different experiments (n° 10, 11 and 16).*

2. action sur la constante de Henry (H) :

$$H = \frac{\text{concentration molaire de NH}_3 \text{ dissout dans l'eau pure}}{\text{concentration molaire de NH}_3 \text{ sous forme gazeuse}}$$

Hales & Drewes (1979) proposent la relation suivante :

$$\text{Log}_{10} H = \frac{1477.7}{T} - 1.6937 \quad (T \text{ en } ^\circ\text{Kelvin})$$

Ainsi, si T augmente, H diminue entraînant une augmentation de la concentration molaire en NH<sub>3</sub> sous forme gazeuse. Les conséquences sur la solubilité de l'ammoniac sont importantes : à 10°C il est possible de dissoudre 42 moles de NH<sub>3</sub> par litre d'eau pure alors qu'à 25°C la solubilité de l'ammoniac n'est plus que de 28 moles.l<sup>-1</sup>. Cette diminution de solubilité contribue à favoriser le processus de volatilisation de l'ammoniac.

### 3. Action sur l'évaporation de l'eau

L'augmentation de température facilite l'évaporation de l'eau, constituant majeur des lisiers (environ 95%). Selon les conditions climatiques de température mais aussi de vent et d'humidité de l'air, l'évaporation peut-être importante et rapide. L'une des conséquences est l'augmentation de la concentration en azote ammoniacal dans l'effluent, pouvant prolonger ou accentuer le gradient de NH<sub>3</sub> établi à l'interface lisier (+sol)/atmosphère.

A partir de quatre ou cinq points expérimentaux, il a été possible pour certains essais, d'obtenir un lissage de la courbe de volatilisation cumulée de NH<sub>3</sub> à l'aide d'un logiciel graphique (Harvard Graphics v 3.0). A partir de cette courbe nous pouvons estimer le taux de volatilisation horaire et représenter sur un même graphe l'évolution conjointe de ces intensités de volatilisation et des températures de l'air. Ceci a été réalisé pour les essais 10, 11 & 16 (Fig. 1).

Les trois graphes obtenus laissent apparaître une similitude entre les pics de température de l'air et les pics de volatilisation de NH<sub>3</sub> (kg N.ha<sup>-1</sup>). L'intensité du processus est importante immédiatement après l'apport du lisier, s'atténue jusqu'à devenir presque nulle en fin du premier cycle nyctéméral et augmente à nouveau, mais de façon bien moins importante, le lendemain lorsque la courbe de température est à nouveau ascendante. Après 2 jours, le processus de volatilisation devient négligeable malgré les oscillations prolongées de la courbe de température (Fig. 1c). Des observations similaires ont été rapportées par Beauchamp *et al.* (1982) ainsi que par Pain *et al.* (1989) en utilisant des techniques de mesure micrométéorologiques par bilan de masse.

#### IV. CONCLUSION

L'analyse statistique des données relatives à chaque essai mené sur le terrain a permis de dégager certaines influences sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$ . Les résultats obtenus sont du domaine de la description : il paraît prématuré de chercher à prédire l'importance des émissions de  $\text{NH}_3$  en se basant sur les relations proposées au cours de ce chapitre.

Les facteurs retenus comme ayant une influence sur le processus de volatilisation sont les suivants :

- le taux de matières sèches du lisier au départ
- la température ambiante (sol/air)
- la concentration du lisier en azote ammoniacal

Ces paramètres présentent tous trois une influence plus importante entre 6 et 12 heures après épandage. Sur la durée totale de chaque essai, les variations de volatilisation de  $\text{NH}_3$  sont expliquées à 60, 58 et 20% respectivement par les variations de température de l'air, le taux de matières sèches et la concentration en N-ammoniacal dans le lisier au départ.

Les analyses par régressions multiples confirment le rôle joué par le taux de matières sèches et la température. L'influence de la concentration en N-ammoniacal est absente du modèle ; des analyses complémentaires mettant en évidence le lien entre le taux de matières sèches et la teneur en N-ammoniacal laissent supposer que celle-ci est prise en compte dans le modèle multi-variables *via* le taux de matières sèches.

La quantité d'azote apportée n'apparaît pas, au regard de ces analyses, être un facteur déterminant sur la volatilisation. Le fait que la concentration du lisier en N-ammoniacal soit au contraire l'un des facteurs retenus confirme l'établissement de gradients de concentration à l'interface lisier/atmosphère.

La matière sèche contenue dans l'effluent représente un obstacle à l'infiltration du lisier dans le sol, notamment en cas d'épandage sur prairie, et favorise ainsi la continuité du processus de volatilisation.

Enfin, la température semble jouer un rôle prépondérant. Au cours de certains essais, il a été possible de corrélérer les pics de volatilisation horaire aux pics de température de l'air. L'augmentation de température favorise la forme  $\text{NH}_3$  au détriment de la forme  $\text{NH}_4^+$  pour un pH donné et diminue la solubilité de  $\text{NH}_3$  dans l'eau.

## Références bibliographiques – Chapitre VI

- BATES R.G. & PINCHING G.D. (1949). Acidic dissociation constant of ammonium ion at 0° to 50°C, and the base strength of ammonia. *J. Research Natl. Bur. Standards* **42**, 419–430
- 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
- BERNAL M.P. & KIRCHMANN H. (1992). Carbon and nitrogen mineralization and ammonia volatilization from fresh, aerobically and anaerobically treated pig manure during incubation with soil. *Biol. Fertil. Soils* **13**, 135–141
- BRUNKE 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
- DÖHLER H. (1991). Laboratory and field experiments for estimating ammonia losses from pig and cattle slurry following application. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 132–140. London & New York. Elsevier Applied Science.
- FAURIE G. (1980). Devenir de l'ammonium en sol calcaire : nitrification et volatilisation de l'ammoniac. *Thèse d'Etat de l'université de Lyon I, France.*
- FRENEY J.R., SIMPSON J.R. & DENMEAD O.T. (1983). Volatilization of ammonia. In *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant–Soil System* (Eds J.R. Freney & J.R. Simpson), pp. 1–32. Developments in Plant and Soil Sciences, Vol. 9. The Hague. Martinus Nijhoff.
- 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
- HALES J.M. & DREWES D.R. (1979). Solubility of ammonia in water at low concentrations. *Atmos. Environ.* **13**, 1133–1147
- PAIN B.F., PHILLIPS V.R. CLARKSON C.R. & KLARENBECK J.V. (1989). Loss of nitrogen through ammonia volatilization during and following the application of pig and cattle slurry. *J. Sci. Food Agric.* **47**, 1–12
- PHILLIPS V.R., PAIN B.F. & KLARENBECK J.V. (1991) Factors influencing the odour and ammonia emissions during and after the land spreading of animal slurries. In *EEC Workshop on Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (Eds V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp. 98–106. London & New York. Elsevier Applied Science.
- 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
- TERMAN G.L. (1979). Volatilization losses of nitrogen as ammonia from surface–applied fertilizers, organic amendments, and crop residues. *Advances in Agronomy* **31**, 189–223.

THOMPSON R.B., PAIN B.F. & LOCKYER D.R. (1990a). Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant and Soil*, **125**, 109–117

THOMPSON R.B., PAIN B.F. & REES Y.J. (1990b). Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. *Plant and Soil* **125**, 119–128



# CHAPITRE VII

---

## ETUDE EN LABORATOIRE DE L'INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DU LISIER SUR LES EMISSIONS DE $\text{NH}_3$ : MECANISMES PHYSICO-CIMIQUES MIS EN JEU.

Ce chapitre présente une étude, en laboratoire, des réactions chimiques internes au lisier qui se produisent parallèlement aux réactions conduisant au dégagement de l'ammoniac. Quelques caractéristiques des lisiers ont été particulièrement étudiées : le pH, la teneur du lisier en acides gras volatils (AGV), en azote ammoniacal et en matières sèches. L'évolution du pH du lisier, en cours d'incubation en cellule de mesure, peut être expliquée par certaines données physico-chimiques propres à ces milieux chargés, mettant en jeu l'azote ammoniacal, les AGV et les bicarbonates. Il est apparu, au cours de ces travaux, un comportement similaire de l'ammoniac et des AGV (diminution proportionnelle des teneurs respectives dans l'effluent en cours d'incubation). L'ajout d'un mélange d'AGV au lisier, composé d'acides acétique, propionique et butyrique, s'est traduit par une diminution du pH initial de l'effluent et des pertes de  $\text{NH}_3$  par volatilisation réduites de moitié par rapport au témoin sans ajout. Une relation liant le pH du lisier au rapport AGV/N-ammoniacal a été proposée. Enfin, l'étude de l'influence de la dose de N-ammoniacal sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$  a montré que le développement d'une surface d'échange plus importante (variation du volume de lisier épandu) favorise les émissions de  $\text{NH}_3$  de façon plus significative que l'augmentation de la pression partielle en ammoniacque dans le lisier (obtenue en augmentant la concentration en N-ammoniacal par ajout de sels d'ammonium).

Laboratory studies were conducted to explain the potential magnitude of ammonia volatilization losses from pig slurries using some chemical parameters of the system : pH, volatile fatty acids (VFA), ammoniacal-N, bicarbonates and dry matter contents. During incubation studies using volatilization chambers, changes in pH were attributed to transformations of some chemical species (ammoniacal-N, VFA, bicarbonates). Percentages of loss of  $\text{NH}_3$  and VFA were quite similar so that a new relation between slurry pH and VFA/ammoniacal-N ratio in the slurry was proposed. The addition of exogenous VFA (acetic, propionic and butyric acids) to a raw slurry conducted to a decrease of slurry pH followed by a decrease (50%) of  $\text{NH}_3$  loss through volatilization. Finally, it was found that ammonia emissions were more significantly affected by the development of the surface exchange (differences in the volumes of slurry applied), than by  $\text{NH}_3$  partial pressure in the slurry (differences in ammoniacal-N concentrations).



## Etude en Laboratoire de l'Influence des Caractéristiques du Lisier sur les Emissions de $\text{NH}_3$ . Mécanismes Physico-chimiques mis en jeu.

### I. INTRODUCTION

Le processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  a été mis en évidence et quantifié sur le terrain au cours de multiples essais. Les résultats obtenus témoignent de l'importance et de la variabilité du phénomène au champ. L'analyse de ces résultats a fait ressortir le rôle joué par la température de l'air et du sol, et par la teneur en matières sèches et en azote ammoniacal des lisiers utilisés. Pour autant, ces expérimentations apportent peu d'informations sur les mécanismes qui conduisent aux émissions d'ammoniac. Une étude plus approfondie des processus physico-chimiques internes au lisier est nécessaire. La littérature fait état de travaux sur l'influence des conditions climatiques et de certaines caractéristiques pédologiques sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$  après épandage de déjections animales. Mais, il existe peu de données sur l'influence de la composition chimique du produit épandu.

Le lisier est par nature un milieu complexe sur le plan chimique et biologique, considéré souvent comme une « boîte noire » dont on ne connaît que la teneur en éléments fertilisants -N, P, K- et en matières sèches. Une meilleure compréhension du processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  passe par une meilleure connaissance de la composition chimique de ce type d'effluent. Les lisiers de porcs et de bovins sont des milieux fortement tamponnés du fait de la présence principale de trois espèces chimiques (Paul & Beauchamp 1989) :

- l'ammonium,  $\text{NH}_4^+$  (cation acide faible)
- les bicarbonates,  $\text{HCO}_3^-$
- les acides gras volatils,  $\text{R-COO}^-$  (anions basiques faibles)

Les deux premières espèces chimiques ( $\text{NH}_4^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ ) proviennent de l'hydrolyse de l'urée ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) en présence d'uréases alors que les acides gras volatils (AGV : acides carboxyliques - acétique, propionique, butyrique - essentiellement) sont la conséquence de dégradations anaérobies de la matière organique (lipides, protéines et sucres). Plus de 90% de l'ammonium est contenu dans la fraction liquide des lisiers (Kirchmann & Witter 1992, Japenga & Harmsen, 1990) et les trois espèces ioniques mentionnées plus haut, responsables du pouvoir tampon des lisiers, représentent 75% des ions présents dans la phase liquide. Les 25% restants sont constitués des ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{Cl}^-$ . Etant donné le faible potentiel redox de ces milieux ( $E_h < -300$  mV), les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) sont généralement absents de ce type d'effluent.

Les trois espèces chimiques mentionnées précédemment interviennent donc sur le pH du lisier. Sachant que ce paramètre peut avoir une grande incidence sur le potentiel de volatilisation (cf chapitre II), une meilleure connaissance des interactions existant entre ces espèces est nécessaire. D'après Georgacakis *et al.*, 1982 (dans Paul & Beauchamp, 1989) lorsque la concentration en AGV augmente, l'importance des ions bicarbonates - carbonates ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) diminue et le pH du lisier est alors principalement déterminé par les concentrations en AGV et en  $\text{NH}_3$ .

Une série d'expérimentations a été menée en laboratoire afin d'obtenir des informations supplémentaires sur l'influence de certaines caractéristiques du lisier sur le déterminisme du processus volatilisation de  $\text{NH}_3$ . Vlek & Stumpe (1978) ont ainsi montré à partir de solutions aqueuses de sels d'ammonium, que la capacité de volatilisation de  $\text{NH}_3$  était dépendante de la capacité tampon du système. Est-il envisageable d'évaluer le potentiel de volatilisation à partir d'une analyse physico-chimiques du lisier ? Des paramètres physiques (volume de lisier épandu, taux de matières sèches) et chimiques ( $[\text{N-NH}_4^+]$ , pH, [AGV],  $[\text{HCO}_3^-]$ , conductivité) ont été étudiés au laboratoire au cours d'essais d'incubation en cellule de mesure en présence ou non d'échantillons de sol, sur des durées allant de 18 à 105 heures.

## II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La recherche d'informations sur les processus internes au lisier conduisant au dégagement d'ammoniac a nécessité l'étude séparée des facteurs chimiques (pH,  $[\text{N-NH}_4^+]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ , [AGV]) et des facteurs physiques (taux de matières sèches, volume de lisier appliqué). La présentation de la démarche méthodologique adoptée (cellules de mesures, piégeage chimique de  $\text{NH}_3$ ) pour la quantification des émissions d'ammoniac au laboratoire a été décrite en détail au cours du chapitre IV. Nous complétons ici ces informations par des points méthodologiques particuliers, relatifs aux différents paramètres étudiés.

### II.1. Suivi du pH en cours d'incubation. Evolution de la teneur en N-ammoniacal, acides gras volatils totaux et bicarbonates.

#### *Cellules de mesure*

Trois cellules de mesure en verre ont été utilisées. Ces cellules sont similaires à celles décrites au cours du chapitre IV, à l'exception de la partie inférieure (recevant l'échantillon)

dont la hauteur est plus faible (30 mm au lieu de 100 mm). Ces pièces de verre, moins profondes, ont été conçues pour recevoir uniquement un échantillon de lisier. Deux des couvercles sont également identiques à ceux utilisés lors des manipulations précédentes. Le troisième couvercle a été modifié et comporte trois ouvertures sur le dessus permettant l'introduction d'électrodes (pH, conductivité et température) dans l'échantillon de lisier. L'étanchéité est obtenue au moyen de bouchons vissés équipés d'un joint de téflon (Fig. 1).



Figure 1 : Cellule de mesure en verre de faible profondeur équipée d'un ensemble d'électrodes (pH, conductivité et température).

*Glass volatilization chamber (low depth) fitted out with a set of electrods (pH, conductivity and temperature).*

### *Montage*

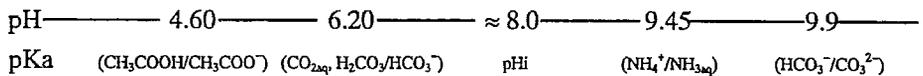
En sortie de chaque cellule, l'air qui circule au moyen d'une pompe à membrane en aspiration ( $4.7 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) vient barboter dans une solution acide ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  4%) pour le piégeage de  $\text{NH}_3$ . Un montage identique est réalisé parallèlement sans lisier et sert de « blanc ». Deux des cellules sont disposées sur un agitateur magnétique permettant le brassage du liquide à l'intérieur du récipient. Le contenu de la troisième cellule n'est pas agité. Le but de l'agitation est d'homogénéiser le produit afin de favoriser les échanges moléculaires internes au lisier et la prise de pH. Une agitation lente a été appliquée afin d'éviter une aération trop importante du milieu, pouvant entraîner le développement de processus aérobies.

**Détermination de la teneur en acides gras volatils totaux (AGV) et en bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) dans le lisier.**

Dans la perspective d'étudier l'influence des AGV contenus dans le lisier sur les émissions d'ammoniac, il est apparu intéressant de pouvoir estimer rapidement ce paramètre. Les AGV sont habituellement dosés par des techniques chromatographiques (CPG), celles-ci ayant à leur avantage une grande précision et la détermination séparée des différentes espèces d'AGV. Ne disposant pas de cette technique, nous avons cherché à mettre au point une méthode plus simple permettant d'estimer les AGV totaux présents dans un échantillon de lisier. La méthode de détermination par titration directe de l'échantillon à l'aide d'un acide standard est inspirée du protocole décrit par Anderson & Yang (1992) sur les effluents de station d'épuration :

1. mesure du pH de l'échantillon =  $\text{pH}_i$
2. première titration de  $\text{pH}_i$  à  $\text{pH}_{5,1}$
3. seconde titration de  $\text{pH}_{5,1}$  à  $\text{pH}_{3,5}$

La première et la seconde étape de titration correspondent respectivement à la neutralisation des ions bicarbonates et des ions carboxylates ( $\text{R-COO}^-$ ) selon l'échelle des pH/pKa suivante:



Ces valeurs de pKa ont été déterminées pour des milieux de force ionique importante comme peuvent être les effluents d'animaux et sont proposés par Husted *et al.* (1991) pour un lisier de bovin ( $I=0.25\text{M}$ ). Selon Griffin et Jurinak (1973), la force ionique est reliée à la conductivité selon l'équation (1) :

$$I = 0.013 \times \text{CE} \quad (I \text{ en mol/l}^{-1} \text{ et CE en mS.cm}^{-2}) \quad (1)$$

Les conductivités mesurées sur quelques lisiers de bovins et de porcs se sont situées entre 16 et 38  $\text{mS.cm}^{-2}$  ce qui correspond d'après l'équation ci-dessus à des milieux de force ionique allant de 0.20 à 0.49M permettant de prendre en compte les valeurs de pKa affichées plus haut.

La détermination simultanée de la teneur en AGV et en bicarbonates est obtenue à partir des deux équations suivantes (Anderson & Yang 1991) :

$$A_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] ([\text{H}]_{5,1} - [\text{H}]_i)}{[\text{H}]_{5,1} + K_1} + \frac{[\text{AGV}] ([\text{H}]_{5,1} - [\text{H}]_i)}{[\text{H}]_{5,1} + K_2} \quad (2)$$

$$A_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-] ([\text{H}]_{3,5} - [\text{H}]_i)}{[\text{H}]_{3,5} + K_1} + \frac{[\text{AGV}] ([\text{H}]_{3,5} - [\text{H}]_i)}{[\text{H}]_{3,5} + K_2} \quad (3)$$

$A_1$  et  $A_2$  : équivalents molaires d'acide sulfurique standard consommés à  $\text{pH}_{5,1}$  et  $\text{pH}_{3,5}$

$[\text{HCO}_3^-]$  : concentration en bicarbonate ( $\text{meq.l}^{-1}$ )

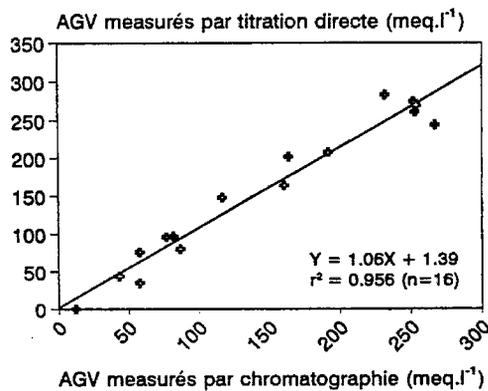
$[\text{AGV}]$  : concentration en acide gras volatils totaux ( $\text{meq.l}^{-1}$ )

$[\text{H}]_{i,5,1,3,5}$  : concentration en ions  $\text{H}^+$  dans l'échantillon de départ (i), dans l'échantillon acidifié à  $\text{pH}_{5,1}$  puis à  $\text{pH}_{3,5}$

$K_1$  : constante de diassociation de l'acide carbonique ( $6.6 \times 10^{-7}$ )

$K_2$  : constante de dissociation des AGV (C2 à C6,  $2.4 \times 10^{-5}$ )

Le matériel utilisé est celui couramment employé pour des dosages par titration (burette de 25 ml, agitateur). L'échantillon de lisier est préalablement centrifugé ( $3000 \text{ t.min}^{-1}$ , 15 min.) afin d'obtenir un produit plus homogène pour la titration. L'utilisation d'un système fermé (type cellule Karl Fisher) est souhaitable afin d'éviter les fuites gazeuses et la formation de mousses trop abondantes durant la titration. Le dosage s'effectue sur 50 ml de lisier par une solution standard d'acide sulfurique 4N. Un programme de calcul, réalisé sous Quattro Pro (Borland International) à partir des équations 2 et 3 permet d'obtenir directement les valeurs de concentration en AGV et bicarbonates à partir des volumes d'acide sulfurique ajoutés. Des comparaisons de concentrations en AGV obtenues par chromatographie en phase gazeuse et par la méthode de titration directe ont permis de valider cette approche simplifiée (Fig. 2).



**Figure 2** : Comparaison des méthodes de détermination des acides gras volatils totaux par chromatographie en phase gazeuse et par la méthode de titration directe sur des lisiers.

*Total volatile fatty acid concentrations in animal slurries measured by gas chromatography and by the direct titration procedure.*

## *Caractéristiques du lisier utilisé et mode opératoire*

Chacune des trois cellules de mesure a reçu 180 ml de lisier :

- cellule n°1 : pas de système d'agitation ni d'électrodes
- cellule n°2 : agitation + électrodes
- cellule n°3 : agitation (pas d'électrodes)

Le lisier utilisé est un lisier de porc provenant du site expérimental de Caulnes (22) et stocké dans un bidon plastique au laboratoire. Ce lisier possède les caractéristiques suivantes :

- $[N-NH_4]$  :  $2.25 \text{ mg.g}^{-1}$
- $[HCO_3^-]$  :  $210 \text{ meq.l}^{-1}$
- $[AGV]$  :  $80 \text{ meq.l}^{-1}$
- pH : 7.40
- matières sèches : 6.9%

La quantité de lisier apportée dans chaque cellule est de 170 g soit un apport en N-ammoniacal de 382 mg par cellule. La durée de l'essai est de 105 heures. Le suivi de la température ( $^{\circ}C$ ), du pH a été réalisé en continu. Le suivi de la température est effectué en vue d'une compensation automatique des valeurs de pH. Les solutions de piégeage d'acide borique ont été changées à 26h30, 50h, 74h et 105h après le lancement de l'essai.

## **II.2. Influence de la teneur du lisier en Acides Gras Volatils.**

L'influence de la concentration en AGV sur la volatilisation de  $NH_3$  a été étudiée sur trois échantillons de lisier par ajout d'un mélange d'AGV à deux hauteurs différentes :

- lisier brut (pas d'ajout)
- lisier brut + ajout de  $47 \text{ meq AGV.l}^{-1}$
- lisier brut + ajout de  $95 \text{ meq AGV.l}^{-1}$

Le mélange d'AGV additionné aux échantillons de lisier est composé de 65% d'acide acétique, 25% d'acide propionique et 10% d'acide butyrique (proportions massiques). Ces proportions reflètent les teneurs moyennes d'acides gras présents naturellement dans les lisiers de porc (Spoelstra 1979, Cooper & Cornforth 1978). Après ajout le mélange est agité durant environ 15 minutes, stocké au réfrigérateur pendant une nuit puis agité à nouveau avant utilisation. Les trois lisiers de départ utilisés pour cette étude possèdent les caractéristiques initiales suivantes (Tableau 1) :

Désignation	[N-NH <sub>4</sub> ] mg.g <sup>-1</sup>	matières sèches %	pH	Conductivité mS.cm <sup>-2</sup>	[AGV] meq.l <sup>-1</sup>
Plouvorn	4.20	7.85	8.35	30.60	0
Caulnes	2.77	6.90	7.45	19.75	115
Montauban	2.17	1.50	8.15	13.50	13

**Tableau 1 :** Influence de l'ajout d'acides gras volatils (AGV) au lisier sur la volatilisation d'ammoniac : caractéristiques initiales des lisiers de porc avant ajout.

*Effect of volatile fatty acids addition to slurry on ammonia volatilization : initial pig slurries characteristics.*

Le Tableau 2 représente les conditions initiales des différents essais et traitements après ajout des solutions d'AGV. La durée de chaque essai est de 18 heures. Ceux-ci ont été réalisés à l'aide des cellules en verre selon le protocole précédemment décrit. La teneur en AGV a été déterminée sur chaque échantillon de lisier en début et en fin d'essai.

Désignation	Traitement AGV (meq.l <sup>-1</sup> )	Quantité de lisier g. ℄ <sup>-1</sup>	Quantité de N-ammoniacal correspondante mg.℄ <sup>-1</sup>	[AGV] meq.l <sup>-1</sup>
Plouvorn	℄ 1 + 0	164.9	693	0
	℄ 2 + 47	163.6	690	46
	℄ 3 + 95	164.2	688	90
Caulnes	℄ 1 + 0	165.6	459	115
	℄ 2 + 47	165.1	457	167
	℄ 3 + 95	166.2	460	219
Montauban	℄ 1 + 0	147.2	319	13
	℄ 2 + 47	147.7	320	52
	℄ 3 + 95	147.6	320	113

℄ : cellule de mesure

**Tableau 2 :** Influence de l'ajout d'acides gras volatils (AGV) au lisier : conditions initiales

*Effect of volatile fatty acid addition (AGV) to slurry : initial conditions*

### II.3. Influence de la dose de N-ammoniacal apportée

Bien que les analyses de données, consécutives aux expérimentations menées sur le terrain (*cf* chapitre VI), n'aient pas mis en évidence de relations évidentes entre la dose de N-ammoniacal apportée par le lisier et les quantités de NH<sub>3</sub> volatilisées, nous avons cherché à connaître l'influence de ce paramètre en conditions contrôlées au laboratoire. Il existe deux

possibilités de faire varier la dose de N-ammoniacal apportée au sol : soit en variant le volume de lisier épandu, soit en modifiant sa concentration en N-ammoniacal.

### *Influence du volume de lisier épandu*

L'influence de la quantité de lisier apportée sur un échantillon de sol a été étudiée au cours de trois essais (Tableau 3) :

Expt	Lisier					Sol		
	Origine	[N-NH <sub>4</sub> ] mg.g <sup>-1</sup>	M.S. %	Dose t.ha <sup>-1</sup>	Q <sub>NAT</sub> correspondante kg.ha <sup>-1</sup>	Origine	T meq.100g <sup>-1</sup>	H.R. %
1	Plouvorn	4.20	7.85	12.9	54.2	Montauban	10.3	12.4
				32.8	137.7			
				64.4	270.5			
2	Plouvorn	4.60	2.8	12.7	58.4	Cucillé	8.1	18.6
				25.8	118.7			
				39.2	180.3			
				51.3	236.0			
3	Plouvorn	2.90	7.0	13.8	40.0	Montauban	10.3	19.8
				32.3	93.7			
				40.6	117.7			
				48.1	139.5			
				64.4	186.8			

M.S. : taux de matières sèches      H.R. : taux d'humidité résiduelle      T : capacité d'échange  
 Texture des sols : limons moyens      Q<sub>NAT</sub> : quantité de N-ammoniacal total (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>)

**Tableau 3** : Influence du volume de lisier et de la dose de N-ammoniacal apportées sur les émissions de NH<sub>3</sub> : conditions expérimentales.

*Effect of the rate of slurry and ammoniacal-N applied on NH<sub>3</sub> emissions : experimental conditions.*

La durée des essais 1, 2 et 3 est respectivement de 72, 48 et 72 heures. Les essais 1 et 2 ont été menés sans répétition expérimentale. Au cours du troisième essai, deux répétitions expérimentales ont été réalisées.

### *Modification de la concentration en N-ammoniacal du lisier*

Une étude préalable ayant nécessité l'utilisation de <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> incorporé au lisier avant épandage a montré que l'ammonium ajouté se comporte de façon similaire à l'ammonium endogène (Chapitre IV). Cette procédure expérimentale a été reconduite ici afin de faire varier la teneur d'un lisier en N-ammoniacal en vue d'étudier l'influence de ce facteur

sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$ . Le lisier brut utilisé pour ces essais provient de l'exploitation agricole du lycée de Caulnes. Il a été prélevé en fosse de stockage juste avant l'expérience. Le sulfate d'ammonium est ajouté au lisier brut (4.70% matières sèches) afin d'obtenir une gamme de concentrations croissantes en NAT (N-ammoniacal total) (Tableau 4). Après ajout du sel d'ammonium, les échantillons de lisiers sont agités durant 30 à 40 minutes puis sont laissés au réfrigérateur (5-7°C) durant la nuit avant d'être à nouveau agités avant utilisation. Le sol utilisé pour cet essai provient de Montauban. Sa texture est limoneuse (limons moyens), l'humidité relative est respectivement de 19.3 et 16.8% pour les essais 1 et 2 et ce sol possède une capacité d'échange (T) de  $10.3 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$ . La durée de chaque essai est de 72 heures. Les solutions de piégeage ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  4%) ont été renouvelées 2, 6, 12, 24, 48, 60 et 72h après le lancement de chaque essai. Les quantités d'ammoniac piégées ont été déterminées par distillation - titration.

Expt	Cellule n°	Dose de lisier $\text{t.ha}^{-1}$	[NAT] $\text{mg.g}^{-1}$	$Q_{\text{NAT}}$ apportée $\text{kg.ha}^{-1}$
1	1	0	—	—
	2	51.3	3.36	172.4
	3	51.3	3.81	195.4
	4	51.3	4.33	222.1
	5	51.3	4.83	247.8
	6	51.3	5.33	273.4
2	1	0	—	—
	2	25.6	3.39	86.8
	3	25.6	3.82	97.8
	4	25.6	4.34	111.1
	5	25.6	4.83	123.6
	6	25.6	5.33	136.4

$Q_{\text{NAT}}$  : quantité de N-ammoniacal total

**Tableau 4 :** Influence de la teneur du lisier et de la dose de N-ammoniacal apportée sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$  : conditions expérimentales.

*Effect of the slurry ammoniacal-N concentration and the rate of ammoniacal-N applied on  $\text{NH}_3$  volatilization : experimental conditions.*

#### II.4. Volatilisation de l'ammoniac et teneur en matières sèches des lisiers

Au cours des essais de quantification des émissions d'ammoniac au champ, il est apparu que le taux de matières sèches (%MS) du lisier était corrélé à l'intensité des émissions (Moal *et al.* 1994). Dans la mesure où ce paramètre est une composante importante des caractéristiques de ce type d'effluent et qu'il est facilement mesurable (105°C, 24h), nous

avons cherché à préciser dans quelles conditions le %MS peut effectivement influencer les émissions de  $\text{NH}_3$ . Pour ce faire, la matière sèche a été extraite d'un échantillon de lisier par centrifugation-filtration, séchage à l'étuve et enfin tamisage à 2mm afin d'obtenir un produit homogène à l'aspect poudreux. Cette phase solide est ensuite ajoutée au lisier brut à différentes doses afin d'obtenir une gamme de lisier dont la teneur en MS varie de 2.1 à 12.2%. Deux séries d'expérimentations ont été menées à partir de lisier de porc provenant de l'exploitation de Caulnes (Tableau 5). Les échantillons de sols utilisés lors des essais 1 et 2 proviennent respectivement de Montauban (12.4%HR) et de Caulnes (10%HR). Au cours de l'essai 2, les cinétiques de volatilisation ont été obtenues en renouvelant les solutions de piégeage 2, 6, 12, 25, 49 et 72h après le début de l'incubation.

Expt	cellule n°	Dose de lisier $\text{t.ha}^{-1}$	[NAT] $\text{mg.g}^{-1}$	M.S. %	$Q_{\text{NAT}}$ apportée $\text{kg.ha}^{-1}$	Durée h
1	1	64.6	2.62	3.3	169.2	18
	2	64.1	2.77	7.1	177.5	
	3	60.9	2.94	14.0	179.0	
2	1	38.7	1.65	2.1	63.8	72
	2	39.7	3.37	4.2	133.8	
	3	39.5	3.44	6.2	135.9	
	4	39.2	3.44	8.2	134.8	
	5	38.5	3.39	10.2	130.5	
	6	39.6	3.40	12.2	134.6	

NAT : N-ammoniacal total

**Tableau 5** : Influence de la teneur du lisier en matières sèches (%MS) sur la volatilisation de  $\text{NH}_3$  : conditions expérimentales

*Effect of the slurry dry matter content on  $\text{NH}_3$  volatilization : experimental conditions.*

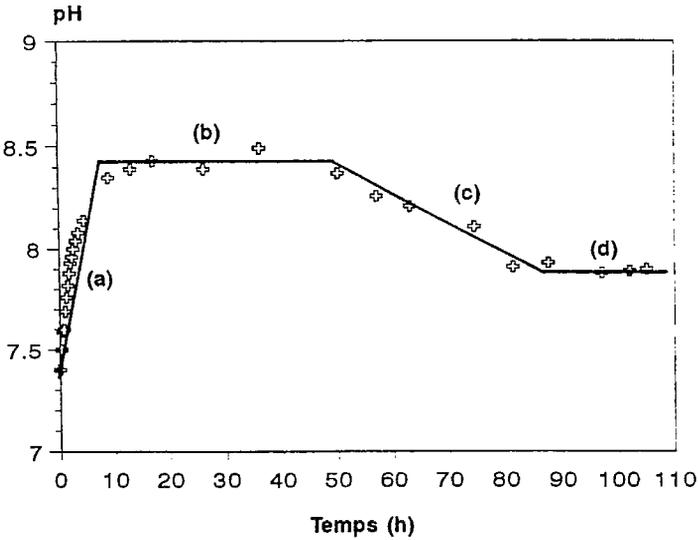
### III. RESULTATS – DISCUSSION

#### III.1. Evolution du pH du lisier durant son incubation en cellule de mesure

La courbe représentant l'évolution du pH du lisier en fonction du temps comprend quatre parties (Fig .3) :

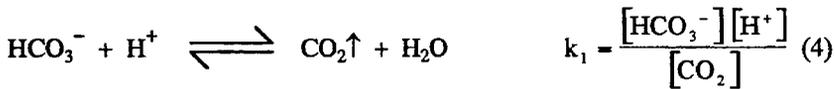
- (a) de  $t_0$  à  $t_0+9\text{h}$ , le pH augmente de façon importante de 7.45 à 8.35 soit environ une unité pH
- (b) de  $t_0+9\text{h}$  à  $t_0+50\text{h}$ , le pH se stabilise à une valeur comprise entre 8.4 et 8.5

- (c) de  $t_0+50$  à  $t_0+80$ h, le pH décroît pour atteindre une valeur de 7.9
- (d) au delà de 80h, nous observons une stabilisation du pH aux alentours de 7.9



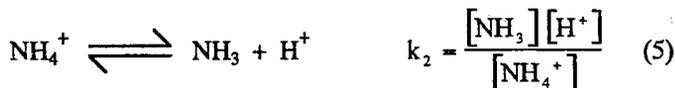
**Figure 3 :** Evolution du pH du lisier au cours d'un essai d'incubation de 105 h en cellule de mesure.  
*Pig slurry pH during a 105 h incubation experiment in a volatilization chamber.*

Ces variations de pH traduisent les mouvements d'espèces chimiques du lisier vers l'atmosphère ainsi que les transformations chimiques (dégradations anaérobies) de certains composés au sein du lisier. La présence de bicarbonates dans le milieu conduit à la production de  $\text{CO}_2$ . Ce gaz, environ 200 fois moins soluble que l'ammoniac, se volatilise très rapidement lorsque le lisier est épandu (Beutier & Renon 1978, Vlek & Stumpe 1978). Le départ de  $\text{CO}_2$  entraîne une alcalinisation du milieu selon l'équation 4 suivante :

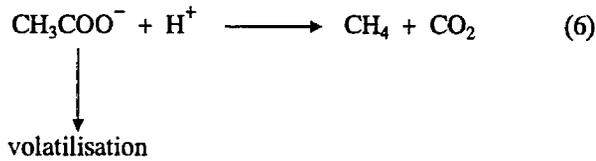


où  $k_1$  est la constante de dissociation des ions bicarbonates.

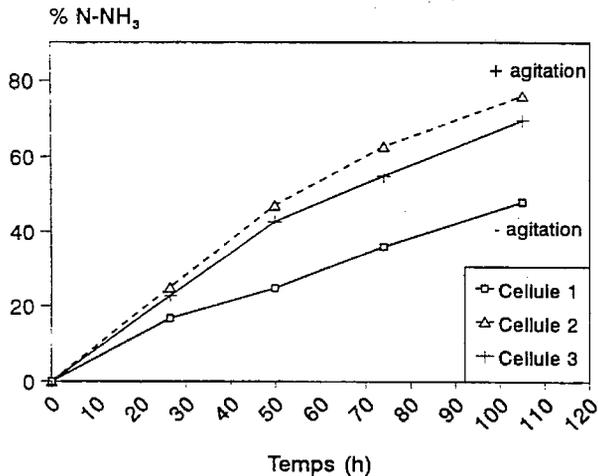
Fordham & Schwerdman (1977) ont montré que les ions bicarbonates étaient en effet les principaux anions accepteurs de protons dans le lisier. Ces protons proviennent essentiellement de la production d'ammoniac à partir des ions ammonium (équation 5) :



Le départ de CO<sub>2</sub> entraîne l'augmentation du pH que nous avons observé durant les neuf premières heures. Les émissions de CO<sub>2</sub> sont équilibrées par le départ de NH<sub>3</sub>, favorisé par cette augmentation de pH. Le pH se stabilise durant une quarantaine d'heure à sa valeur la plus haute. Il semble que durant cette période un équilibre s'installe entre les deux équations décrites précédemment. La diminution du pH s'explique par le départ majoritaire d'une espèce basique (NH<sub>3</sub>) qui se prolonge. Après 80h, le taux de volatilisation de NH<sub>3</sub> reste important (Fig. 4). Pour autant le pH se stabilise à nouveau (7.9). Ceci laisse supposer le départ dans l'air ou la disparition par un autre processus d'une espèce à caractère acide. Il est probable que certains acides gras volatils puissent être dégradés dans le milieu ou bien directement volatilisés :



La production de méthane et de dioxyde de carbone à partir des AGV nécessite en principe une température se situant entre 35 et 55 °C (Cooper & Cornforth 1978). Au cours de cet essai, la température de l'effluent n'a pas dépassé 25 °C. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse d'une volatilisation préférentielle de ces composés plutôt qu'une dégradation par la voie microbiologique.



**Figure 4 :** Volatilisation de l'ammoniac (% du N-ammoniacal du lisier) au cours d'un essai d'incubation de 105 h sans échantillon de sol.

*Ammonia volatilization (% of slurry ammoniacal-N) during a 105 h incubation experiment without soil sample.*

### **III.2. Devenir de l'azote ammoniacal, des bicarbonates et des acides gras volatils totaux en cours d'incubation en cellule de mesure.**

#### *Volatilisation de l'ammoniac*

Après 105h d'incubation, les pertes cumulées de N par volatilisation de  $\text{NH}_3$  ont atteint 48, 76 et 70% de l'azote ammoniacal contenu dans le lisier, respectivement pour les cellules 1 (sans agitation) 2 et 3 (avec agitation). L'homogénéisation du lisier à l'aide du système d'agitation magnétique favorise le processus de volatilisation dans de telles conditions de laboratoire. Les émissions d'ammoniac ont ainsi augmenté de 50% sous l'effet de l'homogénéisation du lisier.

L'évolution de ces pertes est représentée sur la Fig.4. Les courbes obtenues dans ce cas présentent une allure sensiblement différente de celles consécutives aux essais réalisés en présence d'un sol. Dans ce dernier cas, l'infiltration du lisier dans le sol atténue l'intensité des émissions après quelques heures. Dans la présente étude, les courbes obtenues (Fig. 4) se rapprochent de droites et il semble qu'après 105 heures le plateau, synonyme d'une diminution puis d'un arrêt du processus, n'ait pas encore été atteint. Un début d'infléchissement des courbes 2 et 3 est perceptible. Dans le cas de la cellule 1 ce phénomène est moins apparent, probablement du fait des moindres quantités volatilisées et de l'intensité de volatilisation qui demeure importante.

L'estimation des émissions de  $\text{NH}_3$  par dosage de l'azote ammoniacal résiduel présent dans le lisier en fin d'essai indique des pourcentages de volatilisation (50, 84 et 76.5% pour les cellules 1 à 3) supérieurs de 5 à 10% aux valeurs obtenues par mesure directe.

#### **Analyse et évolution des bicarbonates et des acides gras volatils.**

Au cours de cet essai, les bicarbonates et les acides gras volatils totaux (AGV) ont été estimés en début et en fin d'essai par la méthode de titration décrite au cours du paragraphe II.1. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6 :

Composé chimique	Cellule n°	Q <sub>départ</sub>	Q <sub>finale</sub>	disparition (%)
		(meq par cellule)	(meq par cellule)	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	38.0	34.7	9
	2	38.0	16.8	56
	3	38.0	13.5	64
AGV	1	13.4	8.4	37
	2	13.4	0.85	94
	3	13.4	4.5	66

Q<sub>départ</sub>, Q<sub>finale</sub> : quantités de bicarbonates et d'AGV en début et en fin d'essai.

**Tableau 6** : Evolution des quantités de bicarbonates et d'acides gras volatils (AGV) contenus dans un lisier de porc au cours d'un essai d'incubation de 105 h en cellules de mesure.

*Evolution of bicarbonates and volatil fatty acids (AGV) in pig slurry during a 105 h experiment in volatilization chambers.*

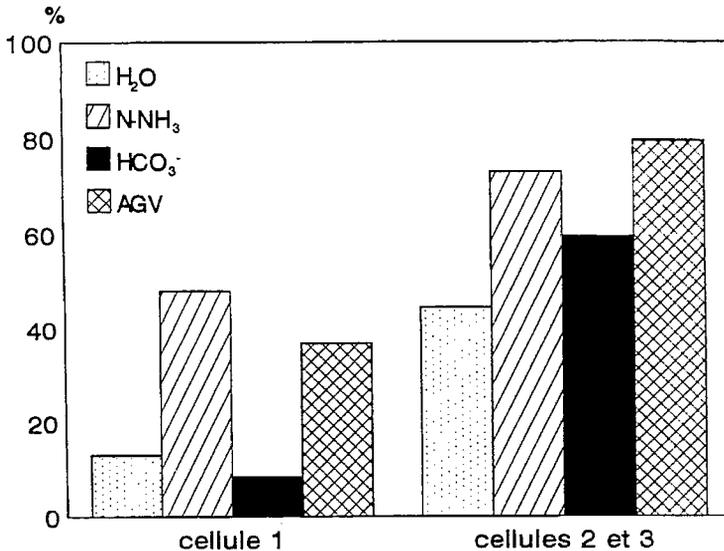
### **Bilan**

Sans agitation, la volatilisation de NH<sub>3</sub> (48%) et la disparition des AGV (37%) sont particulièrement importantes en comparaison des pertes en eau (13%) et en bicarbonates (8.5%) (Fig. 5). Sous faible agitation, la disparition de l'ensemble des espèces chimiques étudiées est accrue. La similitude entre la volatilisation de NH<sub>3</sub> (73±4%) et la disparition des AGV (80±19%) persiste. L'écart entre la disparition de l'azote ammoniacal et des AGV d'une part et l'évaporation de l'eau et la disparition des bicarbonates d'autre part est atténuée.

Cooper & Cornforth (1978) mesurent la disparition des AGV après aération continue d'un lisier de porc en surface ou à travers l'échantillon (bullage). Dans le premier cas, les pourcentages de disparition des AGV sont faibles après quatre jours (4%) alors que dans le second cas la disparition des AGV est bien plus importante (70%). L'abattement en AGV, mesuré ici est bien plus important (37 à 94%), compte tenu que nous avons à faire à une aération de surface.

Les résultats présentés sur la Fig. 5 confirment qu'en présence d'une agitation de l'effluent, la mobilité des molécules est accrue. Dans le cas d'espèces chimiques volatilisables, l'homogénéisation du milieu favorise la migration de ces molécules vers la surface du lisier. Par ailleurs, il est apparu au cours de cet essai, une certaine similitude entre l'évolution de l'azote ammoniacal et des acides gras volatils. Il est probable que le départ d'une base (NH<sub>3</sub>) soit compensé par la volatilisation des AGV du fait du pouvoir tampon important que possède ce type d'effluent. Ceci laisse supposer l'existence de carboxylates d'ammonium (R-COO<sup>-</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) pouvant conduire à un dégagement conjoint d'AGV et d'ammoniac (Dilallo &

Albertson 1961). Ces informations supplémentaires confirment les hypothèses émises précédemment pour expliquer les variations de pH de l'effluent en cours d'incubation (départ de  $\text{CO}_2$  et des AGV) et notamment le retour vers un pH d'origine (7.4) après une augmentation (pH 8.5) en cours d'incubation.



**Figure 5 :** Pourcentages de disparition des espèces chimiques étudiées ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , AGV), contenues dans un lisier de porc, après 105 h d'incubation en cellule de mesure avec (cellules 2 & 3) ou sans (cellule 1) agitation de l'effluent.

*Removal of studied chemicals ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , AGV) contained in a pig slurry following 105 h incubation experiment in volatilization chambers with (cellule 2 & 3) or without (cellule 1) magnetic stirring.*

### III.3. Influence de l'ajout d'acides gras volatils au lisier

Au cours d'incubations de courtes durées (18h) en cellule de mesure, nous avons étudié l'influence de concentrations croissantes en AGV dans le lisier sur les pertes de  $\text{NH}_3$  par volatilisation. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la teneur en AGV, à hauteur de 47 et 95  $\text{meq.l}^{-1}$ , entraîne une diminution des émissions de  $\text{NH}_3$  (Tableau 7).

Essai	Cellule n°	[AGV] ajoutés meq.l <sup>-1</sup>	Volatilisation N-NH <sub>3</sub> % NAT lisier
1 - Plouvorn	1	0	13.6
	2	47	12.7
	3	95	11.7
2 - Caulnes	1	0	10.3
	2	47	6.4
	3	95	5.1
3 - Montauban	1	0	14.3
	2	47	9.1
	3	95	6.8

NAT : N-ammoniacal total

**Tableau 7 :** Influence de l'ajout d'un mélange d'acides gras volatils (65% acide acétique, 25% acide propionique et 10% acide butyrique) sur les pourcentages de N-ammoniacal volatilisés après 18 h d'incubation en cellule de mesure.

*Effect of the addition of a volatile fatty acids solution (acetic acid 65%, propionic acid 25% and butyric acid 10%) on the percentages of ammoniacal-N volatilized within 18h experiments in volatilization chambers.*

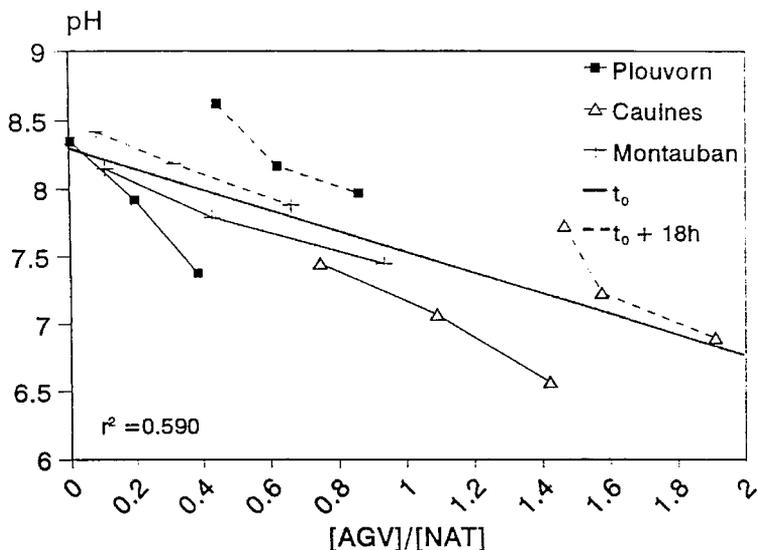
La réduction du processus de volatilisation atteint respectivement 14, 51 et 52% après ajout de 95 meq.l<sup>-1</sup> par comparaison au témoin sans ajout (cellule 1) dans le cas des essais 1, 2 et 3.

Une diminution sensible des valeurs de pH a été observée après addition du mélange d'AGV (Tableau 2). Cette diminution, allant de 0.7 à 1 unité pH après ajout de 95 meq AGV.l<sup>-1</sup>, montre bien que ces acides carboxyliques interviennent sur la capacité tampon des lisiers. Paul & Beauchamp (1989) décrivent une relation linéaire entre le pH et le rapport [AGV]/[NAT] à partir de 5 échantillons différents de lisiers :

$$\text{pH} = 9.43 - 2.02 \times ([\text{AGV}]/[\text{NAT}]) \quad (7)$$

Une régression linéaire du même type (Fig. 6), appliquée à nos échantillons de lisier avant et après incubation (soit 18 échantillons) met en évidence une relation similaire à celle décrite par Paul & Beauchamp (1989) :

$$\text{pH} = 8.29 - 0.76 \times ([\text{AGV}]/[\text{NAT}]) \quad (8)$$



**Figure 6 :** pH du lisier en fonction du rapport « acide gras volatils totaux/N-ammoniacal total ».   
*Slurry pH as a function of the ratio total volatile fatty acids/total ammoniacal-N.*

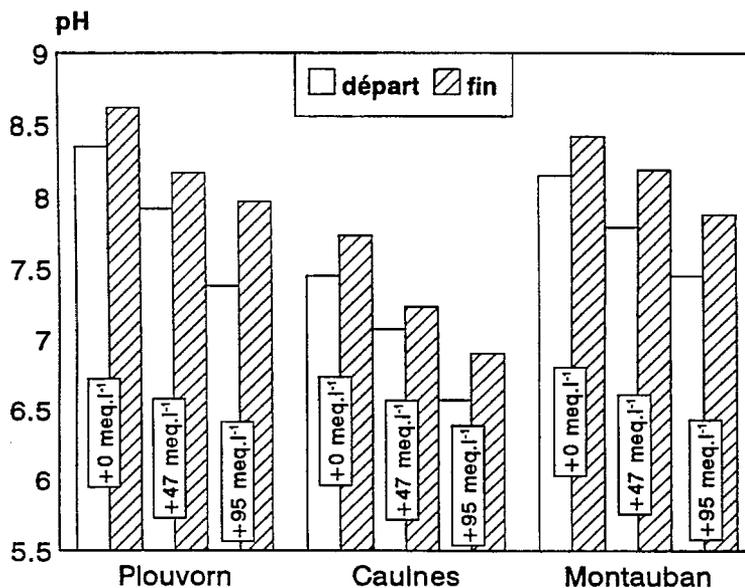
La réduction des émissions est expliquée par cette diminution de pH consécutive à l'augmentation de la teneur en AGV. La baisse de pH favorise la forme  $\text{NH}_4^+$  au dépend de la forme  $\text{NH}_3$ , comme nous l'avons discuté au cours du chapitre VI (§III). Parallèlement au processus de volatilisation, la formation d'AGV s'est mise en place. Dans deux cas sur trois (Plouvorn et Caulnes), les teneurs en AGV après 18h d'incubation sont supérieures (1.4 à 2.4 fois) aux teneurs initiales (Tableau 8). L'origine de ces variations de teneur en AGV entre les trois lisiers testés pourrait provenir de la matière sèche. Celle-ci est bien plus importante (en %) dans les lisiers de Plouvorn et de Caulnes (respectivement 7.85 et 6.90%) que dans le lisier de Montauban (1.5%). Or, cette matière sèche est constituée à 80% de matière organique dont la dégradation anaérobie conduit à la formation des AGV (Japenga & Harmsen 1990). Sur une durée d'incubation courte (18 h), il semble donc que ce paramètre (%MS) puisse influencer la teneur en AGV du lisier.

La volatilisation de  $\text{NH}_3$  et la formation d'acides gras volatils doivent en théorie entraîner une diminution du pH de l'effluent (équation 5). La production d'AGV conduit en effet à une émission de protons dans le milieu (pH7-8) compte tenu des pKa respectifs des acides acétiques (4.7), propioniques (4.9) et butyriques (4.8) à 25°C (Paul & Beauchamp 1989). Or, pour les trois lisiers testés, nous avons mesuré des pH plus élevés (0.25 à 0.6 unité pH) en fin d'incubation (Fig. 7).

Essai	Cellule n°	[AGV] $t_0$ (meq.l <sup>-1</sup> )	[AGV] $t_0 + 18h$ (meq.l <sup>-1</sup> )
1 - Plouvorn	1	0	97
	2	46	113
	3	90	197
2 - Caulnes	1	115	214
	2	168	247
	3	219	304
3 - Montauban	1	13	9
	2	52	36
	3	113	80

**Tableau 8** : Evolution de la teneur des lisiers en acides gras volatils (AGV) au cours d'essais d'incubation de 18h en cellule de mesure.

*Evolution of volatile fatty acids (AGV) concentrations during 18h experiments in volatilization chambers.*



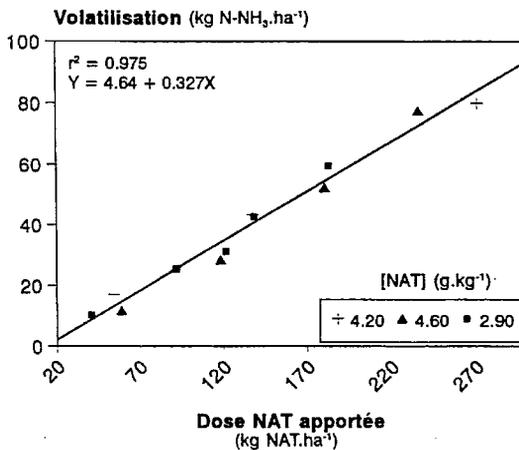
**Figure 7** : Ajout d'acides gras volatils à trois lisiers (Plouvorn, Caulnes et Montauban) et à deux concentrations différentes (47 & 95 meq.l<sup>-1</sup>) : Influence sur le pH du lisier avant et après 18 h d'incubation en cellule de mesure.

*Addition of volatile fatty acids to 3 different pig slurries (Plouvorn, Caulnes & Montauban) at 2 different concentrations (47 & 95 meq.l<sup>-1</sup>) : effect on slurry pH before and after 18 h incubation in volatilization chambers.*

L'hypothèse avancée pour expliquer cette augmentation de pH, malgré le départ de  $\text{NH}_3$  et la formation d'AGV, concerne le dégagement important et préférentiel de  $\text{CO}_2$ . Ceci est en accord avec les résultats de la littérature discutés au cours du paragraphe III.1. précédent. Parallèlement à l'effet des AGV sur le pH du lisier plusieurs travaux rapportent l'addition d'acides forts ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) au lisier en vue de réduire les pertes d'azote par volatilisation de  $\text{NH}_3$  (Huijsmans *et al.* 1994, Frost *et al.* 1990, Pain *et al.* 1990, Stevens *et al.* 1989).

### III.4. Relation entre la dose d'azote ammoniacal apportée et la volatilisation de $\text{NH}_3$

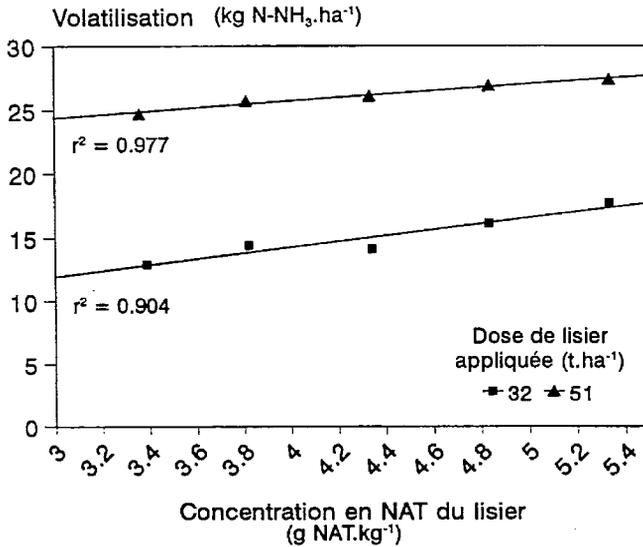
La Fig. 8 rassemble les résultats obtenus à partir de trois essais réalisés indépendamment et présentés dans le Tableau 3. Il apparaît que les quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées, exprimées en  $\text{kg N-NH}_3\cdot\text{ha}^{-1}$  après 48 ou 72 heures, sont fortement corrélées ( $r^2=0.975$ ) de façon linéaire aux doses de N-ammoniacal apportées (40 à 260  $\text{kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ ). Sur cette figure, les variations de la dose de NAT apportée sont dues aux variations de volumes de lisier de porc épandus mais également, aux variations de la teneur en NAT de ces lisiers (2.9, 4.2 & 4.6  $\text{gN}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Quatre couples de points nous indiquent que malgré des teneurs en NAT et des volumes épandus différents, l'apport de doses similaires d'azote ammoniacal conduit à des pertes gazeuses de  $\text{NH}_3$  également similaires. La valeur du coefficient de la pente de la droite de régression est de 0.327, indiquant qu'un tiers de la dose d'azote ammoniacal apportée a été volatilisé. En conditions contrôlées de laboratoire il existe donc une relation nette entre les quantités de NAT apportées et les quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées.



**Figure 8 :** Influence de la dose de N-ammoniacal total (NAT) apportée sur un sol sur les quantités d'ammoniac volatilisées. Essais de 48 à 72 h réalisés à partir de trois lisiers différents en cellules de mesure.

*Effect of the rate of total ammoniacal-N (NAT) application on the amount of ammonia volatilized. Experiments carried out with volatilization chambers during 48 and 72 h of incubation.*

Par ailleurs, nous avons pu montrer séparément que les quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées au cours de deux essais de 72 h (Tableau 4), augmentent avec la concentration du lisier en NAT (Fig. 9). La corrélation obtenue est également du type linéaire pour les concentrations étudiées.



**Figure 9** : Influence de la concentration du lisier en N-ammoniacal total (NAT) sur les quantités d'ammoniac volatilisées. Comparaison de deux doses de lisier épandues sur un échantillon de sol (32 & 51 t.ha<sup>-1</sup>).  
*Effect of slurry ammoniacal-N concentration (NAT) on ammonia volatilization (kg.ha<sup>-1</sup>). Comparison of 2 rates of slurry application on a soil sample (32 & 51 t.ha<sup>-1</sup>).*

L'expression de la volatilisation de l'ammoniac en pourcentages des quantités d'azote ammoniacal apportées, et non plus en quantités volatilisées, apporte une information supplémentaire (Tableau 9). Nous observons qu'une augmentation de la dose apportée par modification du volume de lisier épandu entraîne dans deux cas sur trois une augmentation des pourcentages d'azote volatilisés. A l'inverse, une augmentation de la dose de NAT apportée par modification de la concentration en NAT de l'effluent conduit à une diminution des pourcentages d'azote volatilisés.

Pour des doses équivalentes d'azote ammoniacal apportées sur un sol, les variations de volume de lisier épandus accentuent le départ de  $\text{NH}_3$  vers l'atmosphère par rapport à des modifications de la concentration en NAT du lisier. Dans le premier cas, nous pouvons penser que la modification du volume épandu entraîne une modification de la surface d'échange apte à influencer l'intensité des émissions d'ammoniac. En conséquence, le développement d'une

surface d'échange plus importante favorise la volatilisation de  $\text{NH}_3$  de façon plus significative que l'augmentation de la pression partielle en  $\text{NH}_3$  dans le lisier.

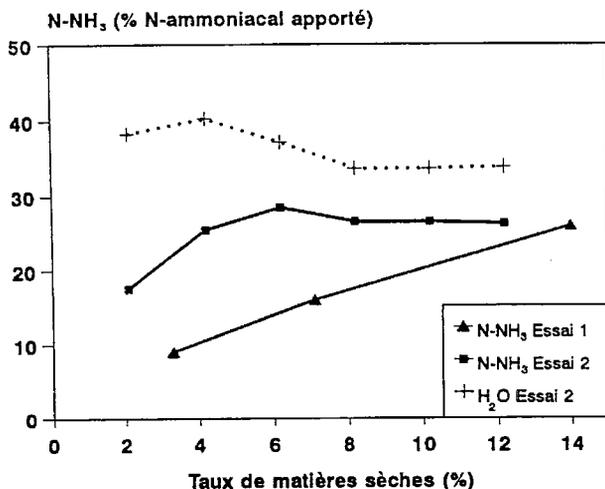
Désignation	Essai	Cellule	$Q_{\text{NAT}}$ apportée $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$	Volatilisation $\text{N-NH}_3$ % du NAT apporté	
Variation du volume de lisier épandu – Teneur en NAT constante	1	1	54	31.3	
		2	138	31.4	
		3	270	29.6	
	2	1	58	19.8	
		2	119	23.9	
		3	180	29.0	
		4	236	32.8	
	3	1	40	25.1	
		2	94	27.6	
		3	118	25.6	
		4	140	30.8	
		5	187	32.5	
	Variation de la teneur du lisier en NAT – Volume épandu constant	1	1	0	—
			2	172	14.3
			3	195	13.0
4			222	11.7	
5			248	10.8	
6			273	10.0	
2		1	0	—	
		2	89	14.5	
		3	98	14.5	
		4	111	12.4	
		5	124	12.3	
		6	136	12.7	

**Tableau 9 :** Evolution de la volatilisation de  $\text{NH}_3$ , exprimée en pourcentage des quantités d'azote ammoniacal apportées (NAT), en fonction de la dose de NAT apportée et selon que ces modifications de la dose soient dues à des variations de volume des lisiers épandus ou à des modifications de la teneur de ces lisiers en NAT.

*Evolution of  $\text{NH}_3$  volatilization, expressed as a percentage of ammoniacal-N applied (NAT), related to the rate of NAT application, depending on the way to modify this rate (either through modification of the rate of slurry applied or through modification of slurry NAT concentrations).*

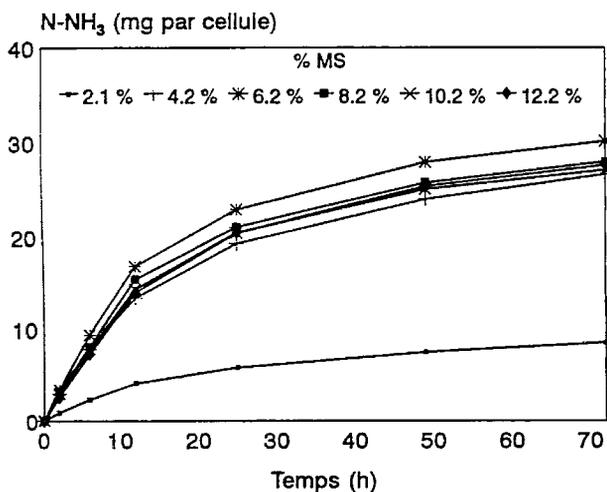
### III.5. Influence de la teneur du lisier en matières sèches sur les émissions d'ammoniac

Les échantillons de lisier de porc, utilisés pour l'ensemble des essais menés au laboratoire proviennent d'élevages hors-sols. Dans ces conditions, la matière sèche contenue



**Figure 10 :** Influence du taux de matières sèches du lisier (%) sur les pourcentages de volatilisation de  $NH_3$  après un essai de 18 h (essai 1) et de 72 h (essai 2) en cellule de mesure. Evolution de l'évaporation de l'eau au cours de l'essai 2.

*Effect of slurry dry matter content (%) ammonia emissions (% of ammoniacal-N applied in slurry) during experiments of 18 h (essai 1) and 72 h (essai 2) in volatilization chambers. Evolution of water evaporation during the second experiment (essai 2).*



**Figure 11 :** Evolution des pertes cumulées de  $NH_3$  ( $mgN.cellule^{-1}$ ) en fonction de la teneur initiale du lisier en matières sèches (Essai 2 : 72 h).

*Evolution of cumulative ammonia losses ( $mg N.chamber^{-1}$ ) related to the initial slurry dry matter content (second experiment : 72 h).*

dans le lisier est essentiellement constituée de matière organique (80%) provenant des fécès et des particules d'aliments. On y trouve également de la silice et de nombreux ions tels que Ca, Mg, Fe, Cu, Al, S, P, K, Na, NH<sub>4</sub> et Cl (Japenga & Harmsen 1990).

Selon l'origine des lisiers (animaux de reproduction ou d'engraissement, stades physiologiques, rationnement alimentaire, conduite de l'atelier), la teneur en matières sèches peut varier considérablement dès la production de lisier dans le bâtiment (2 à 15%). Ces lisiers peuvent ensuite être directement épandus après pompage dans les préfossees de chaque bâtiment. Dans ce cas, on peut observer des différences de taux de matières sèches dans les lisiers épandus. A d'autres périodes de l'année, lorsque l'épandage n'est pas autorisé, les lisiers sont stockés dans des fosses de grande capacité. A priori, l'agriculteur mélange ainsi des lisiers de différentes origines, mais au cours du stockage la matière sèche est amenée à sédimenter. Lorsque l'épandage est à nouveau possible, le pompage du lisier dans les fosses de stockage conduit à épandre des lisiers à différentes teneurs en matières sèches selon qu'il y ait ou non brassage-homogénéisation du stockage. Pour toutes ces raisons, la teneur d'un lisier en matières sèches est un paramètre variable qui, suite aux essais réalisés sur le terrain, influence les émissions d'ammoniac.

Les deux essais réalisés au laboratoire en vue d'apporter des informations supplémentaires (Tableau 5) donnent des résultats, certes différents, mais qui abondent dans le même sens : la volatilisation d'ammoniac augmente avec le taux de matières sèches (Fig. 10). Cependant, au cours du second essais, nous avons mis en évidence une stabilisation des pertes ammoniacales alors que le taux de matières sèches continue d'augmenter. Il semble que passé un certain seuil (6% MS dans le cas présent), la présence d'une phase solide importante gêne les échanges avec l'atmosphère. Ceci est en partie confirmé par l'évolution comparée de l'évaporation de l'eau qui est diminuée de façon significative lorsque le taux de matières sèches dépasse le seuil précédemment décrit. Dans le cas présent, l'augmentation de la teneur en matières sèches de 2.1% à 6.2% a entraîné une augmentation des pourcentages de volatilisation de NH<sub>3</sub> de 17.5 à 28.5% (soit une hausse de 62%). L'allure des cinétiques de volatilisation obtenues lors de cet essai montre que l'évolution des émissions cumulées de NH<sub>3</sub> en fonction du taux de matières sèches est identique quelque soit le traitement appliqué (Fig. 11). En effet, il n'existe pas de différences significatives des vitesses de volatilisation à l'origine en fonction du taux de matières sèches de l'effluent.

Les résultats obtenus à partir de l'essai 1 (trois points expérimentaux) sont en partie en accord avec les résultats précédents. Cependant, il n'apparaît pas de seuil au delà duquel, la volatilisation n'évolue plus avec le taux de matières sèches. Ici, au contraire, la volatilisation augmente de 9 à 26 % du NAT apporté lorsque le taux de matières sèches passe de 3.3 à 14%.

Ces deux séries de résultats viennent confirmer les informations mises en évidence lors des essais au champ concernant la relation qui existe entre la volatilisation de l'ammoniac et la matière sèche contenue dans les lisiers.

#### IV. CONCLUSION

La volatilisation de l'ammoniac des lisiers est à la fois la conséquence et l'origine de réactions chimiques mettant principalement en jeu les bicarbonates, les acides gras volatils (AGV) et leurs dérivés respectifs. L'observation de certains paramètres, confrontée aux données de la littérature, a permis, au cours de ce chapitre, d'apporter des informations supplémentaires sur le lien entre les émissions de  $\text{NH}_3$  et certaines caractéristiques physico-chimiques des lisiers.

La volatilisation de  $\text{NH}_3$  s'accompagne d'un départ simultané de matière ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et AGV). Selon la teneur du lisier en matières sèches (= matière organique), une production d'AGV est également possible malgré l'aération du lisier en surface. L'ammonium, le dioxyde de carbone ainsi que les acides gras volatils interviennent sur le pouvoir tampon des lisiers. Des variations de la teneur en AGV entraînent des modifications du pH du lisier qui conduisent à des variations des quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées. Contrairement aux analyses de données issues des expérimentations « terrain », les quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées en conditions contrôlées sont reliées, de façon linéaire, aux doses de N-ammoniacal épandues. Au cours de ces essais, il est également apparu une relation entre le taux de matières sèches du lisier et la volatilisation de l'ammoniac.

Pour autant, la complexité des échanges chimiques internes à ce type d'effluent, ne se prête guère à une estimation chiffrée du potentiel de volatilisation à partir de la connaissance des caractéristiques physico-chimiques étudiées. Nous retenons, de ces travaux, trois paramètres qui définissent la « capacité d'un lisier à volatiliser » :

- ✓ le pH
- ✓ le taux de matières sèches
- ✓ la dose de N-ammoniacal total apportée par le lisier

Cette simplification, en trois points, de l'ensemble des réactions mises en jeu peut permettre une caractérisation du « potentiel de volatilisation » du lisier. Nous considérons que cette simplification englobe les principaux mécanismes mis en jeu. Il est possible d'envisager à la suite de ce travail, des études de « screening » de lisier sur le modèle « relation structure-activité ». Ceci permettrait d'affiner le potentiel de volatilisation des lisiers en fonction des trois paramètres retenus ci-dessus au cours d'expérimentations en conditions contrôlées.

## Références bibliographiques – Chapitre VII

- ANDERSON G.K. & YANG G. (1992). Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Water Environ. Res.* **64**, 53–59
- BEUTIER D. & RENON H. (1978). Representation of  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , and  $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  vapor–liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **17**, 220–230
- COOPER P. & CORNFORTH I.S. (1978). Volatile fatty acids in stored animal slurry. *J. Sci. Food Agric.* **29**, 19–27
- DILALLO R. & ALBERTSON O.E. (1961). Volatile acids by direct titration. *J. Water Pollut. Control Fed.* **33**, 356–365
- FORDHAM A.W. & SCHWERDMAN U. (1977). Composition reactions of liquid manure (Gülle), with particular reference to phosphate. III. pH–Buffering capacity and organic components. *J. Environ. Qual.* **6**, 140–144
- 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
- GRIFFIN R.A. & JURINAK J.J. (1973). Estimation of activity coefficients from electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *J. Soil Sci.* **116**, 26–30
- HUIJSMANS J.F.M., MULDER E.M. & BUSSINK D.W. (1994). Acidification of slurry just before field application to reduce ammonia emission. In *Proceeding of the International Conference on Agricultural Engineering. AgEng'94, Milan, Italie*, 1, 4–6
- HUSTED S., JENSEN L.S., JØRGENSEN 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
- JAPENGA J. & HARMSSEN K. (1990). Determination of mass balances and ionic balances in animal manure. *Neth. J. Agric. Sci.* **38**, 353–367
- KIRCHMANN H. & WITTER E. (1992). Composition of fresh, aerobic and anaerobic farm animal dungs. *Biores. Technol.* **40**, 137–142
- MOAL J.-F., MARTINEZ J., GUIZIOU F. & COSTE C.-M. (1994). Ammonia volatilization following surface applied pig and cattle slurry in France. *J. Agric. Sci., Cambridge* (sous presse)
- PAIN B.F., THOMPSON R.B., REES Y.J. & SKINNER J.H. (1990). Reducing gaseous losses of nitrogen from cattle slurry applied to grassland by the use of additives. *J. Sci. Food Agric.* **50**, 141–153
- PAUL J.W. & BEAUCHAMP E.G. (1989). Relationship between volatile fatty acids, total ammonia, and pH in manure slurries. *Biol. Wastes* **29**, 313–318
- SPOELSTRA S.F. (1979). Volatile fatty acids in anaerobically stored piggery wastes. *Neth. J. Agric. Sci.* **27**, 60–66

STEVENS R.J., LAUGHLIN R.J. & FROST J.P. (1989). Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *J. Agric. Sci., Cambridge* **113**, 389-395

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

# CHAPITRE VIII

---

## DEVENIR DE L'AZOTE AMMONIACAL DES LISIERS : BILANS SOL/AIR A COURT TERME.

Des bilans azotés tenant compte des compartiments « sol » et « air » ont été réalisés en cellules de mesure au cours d'essais de 72 h après application de lisier. Des doses variables en N-ammoniacal ont été obtenues en modifiant les quantités de lisier apportées (10 à 50 g par cellule) ou en faisant varier la concentration du lisier en azote ammoniacal (3.35 à 5.35 mgN.g<sup>-1</sup>) par ajout de sulfate d'ammonium. Les bilans sol/air obtenus après 72 h indiquent des pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal apporté (N-NH<sub>3</sub> volatilisé + N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> résiduel) inférieurs à 100% (75 à 95%). L'apport de doses de N-ammoniacal inférieures à 300 ppm entraîne l'apparition de nitrates. Au delà de 500 ppm, une inhibition de la nitrification et une disparition des N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> initialement présents ont été observées. Le marquage préalable de l'azote du sol (<sup>15</sup>N-organique et <sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a permis de mettre en évidence une absence totale de transformation de cet azote marqué sous l'effet de doses croissantes (295 à 465 ppm) de N-ammoniacal (lisier). Sur le terrain, un bilan azoté sol/air/plante a été réalisé cinq semaines après épandage d'un lisier marqué à l'aide de sulfate d'ammonium enrichi en <sup>15</sup>N. L'azote volatilisé, l'azote absorbé par la plante (ray-grass) pour sa croissance et l'azote résiduel dans le sol ont représenté respectivement 24, 16 et 42% du <sup>15</sup>N-ammoniacal apporté. L'ensemble de ces essais ont montré, qu'au delà de 72 h, l'estimation de la volatilisation par défaut de bilan azoté présente une incertitude forte.

Soil-air nitrogen balances were conducted during 72 h laboratory experiments following slurry application. Different rates of ammoniacal-N were tested depending on the volume of slurry applied (10 to 50 g per chamber) or the slurry ammoniacal-N concentration (3.35 to 5.35 mgN.g<sup>-1</sup>). After 72 h incubation, percentages recovery of the ammoniacal-N applied were less than 100% (75 to 95%). Nitrification of slurry-derived nitrogen was observed if the rate of ammoniacal-N applied did not exceed 300 ppm. Over 500 ppm, nitrification processes were inhibited and nitrates initially present disappeared. Under 500 ppm, the application of pig slurry on soil samples previously labelled (organic-<sup>15</sup>N and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-<sup>15</sup>N) showed no effects of slurry ammoniacal-N (295 - 465 ppm) on soil N transformation processes. A field experiment was carried out using labelled pig slurry. Five weeks following slurry spreading, ammonia loss, nitrogen taken up by the grass and nitrogen remaining into the soil represented respectively 24, 16 and 42% of the ammoniacal-<sup>15</sup>N applied. This work showed that, on and after 72 h following slurry application, ammonia loss estimated only through N balance deficit would be strongly overestimated.



### I. INTRODUCTION

L'azote ammoniacal apporté sur une parcelle par les effluents d'élevages (lisier, fumier, fientes) est susceptible d'être volatilisé partiellement, comme nous l'avons montré précédemment. Cependant, les émissions de  $\text{NH}_3$  ne représentent pas l'unique devenir de cet azote ammoniacal. Celui-ci peut potentiellement être nitrifié, organisé ou encore retenu ou fixé par les argiles ou la matière organique des sols (Nomnik & Vahtras 1982). Nous avons ainsi observé, au cours du chapitre IV, des pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal de 80-85% lors des essais de comparaison de deux types de cellules de mesure. Les défauts de bilan qui en résultent (15-20%), après 72 heures d'incubation étaient du même ordre de grandeur que les pertes d'azote par volatilisation de  $\text{NH}_3$  (20-23%).

Par comparaison avec les épandages d'engrais chimiques (granules homogènes), l'épandage de déjections animales (lisiers) représente des conditions d'apports azotés particulières : pression azotée et charge en eau importante, flore spécifique, présence d'autres composés chimiques. Les conséquences de cet environnement particulier sur les mécanismes de transformation de l'azote des lisiers dans l'horizon de surface ont été peu étudiées jusqu'à présent (Bernal & Roig 1993, Kirchmann & Lundvall 1993, Flowers & Arnold 1983, Germon *et al* 1979, Cooper 1975).

Au cours de ce chapitre, nous avons entrepris de suivre, dans quelques situations expérimentales, le devenir, dans le sol, de l'azote ammoniacal des lisiers à très court terme (72h), parallèlement à la volatilisation de l'ammoniac. Cette échelle de temps, ainsi volontairement définie, concerne la période qui suit l'application de lisier durant laquelle le dégagement de  $\text{NH}_3$  est probable, compte tenu des résultats obtenus précédemment.

A travers cette étude nous souhaitons également vérifier le lien qui existe entre la mesure directe des émissions d'ammoniac dans l'air et leur estimation à partir de la connaissance des teneurs en azote résiduel dans le sol après épandage (méthode indirecte).

Cette double approche originale, envisagée à travers des bilans azotés Sol-Air, doit nous apporter des informations sur :

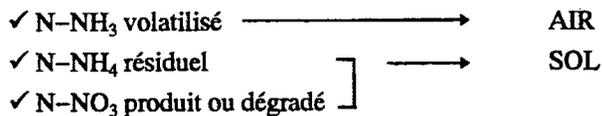
- l'importance des autres devenir de l'azote ammoniacal (nitrification, réorganisation) vis à vis du processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$ .
- la cohérence entre la mesure directe des émissions de  $\text{NH}_3$  dans le compartiment « Air » et l'estimation de la volatilisation par défaut de bilan azoté dans le compartiment « Sol ».

Au delà d'une évaluation de ces bilans à court terme et au laboratoire, un essai particulier, réalisé sur le terrain, a, quant à lui, permis d'étudier le devenir de l'azote marqué du lisier dans le système sol/air/plante. L'utilisation du marquage isotopique avec  $^{15}\text{N}$  a également été entreprise pour étudier l'influence d'un apport d'azote (non marqué) par le lisier sur les transformations de l'azote marqué du sol.

## II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### II.1. Généralités

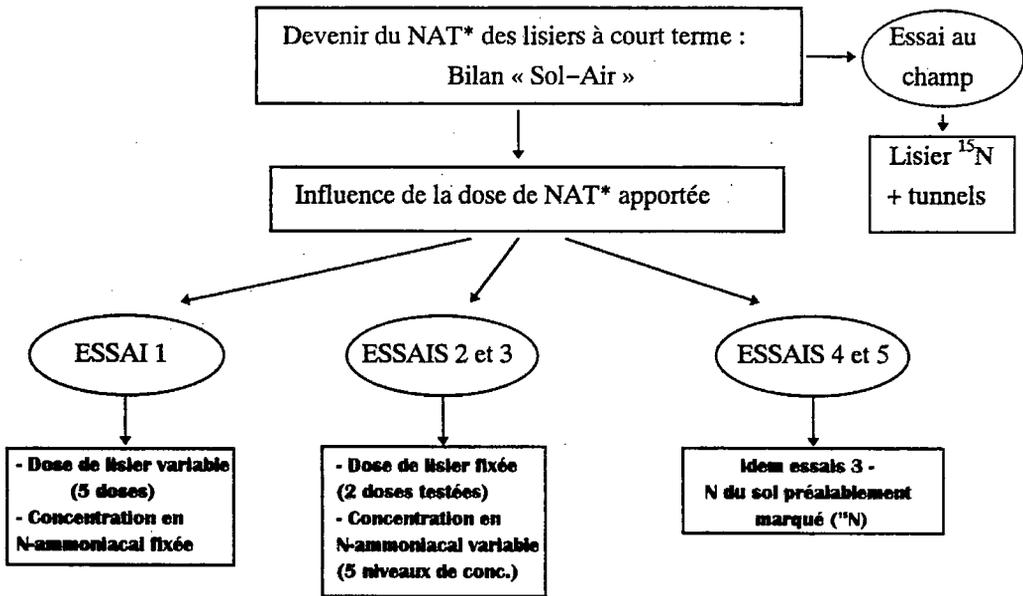
Les bilans azotés « Sol-Air » ont été réalisés au laboratoire en cellules de mesure. A l'issue de chaque expérience, l'évolution des quantités d'azote a été déterminée dans chaque compartiment :



Au cours de chaque essai (Fig. 1), plusieurs doses de N-ammoniacal, apportées au sol par le lisier, ont été testées.

Le sol utilisé pour les essais 1 à 3 provient de Montauban (35). Après tamisage (5 mm), ce sol a été, en partie, conservé humide. Une autre partie a été séchée à l'air libre au laboratoire et utilisée, après réhumidification pour les essais 4 et 5. Ce sol possède les caractéristiques suivantes :

- pH : 6.8
- Granulométrie : argiles 15% - limons 75.4% - sables 9.6%
- Azote total : 1600 ppm
- Carbone total : 14.0 % (C/N = 8.7)
- Capacité d'échange (T) : 10.3 meq.100g<sup>-1</sup>



\*NAT : azote ammoniacal total ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ )

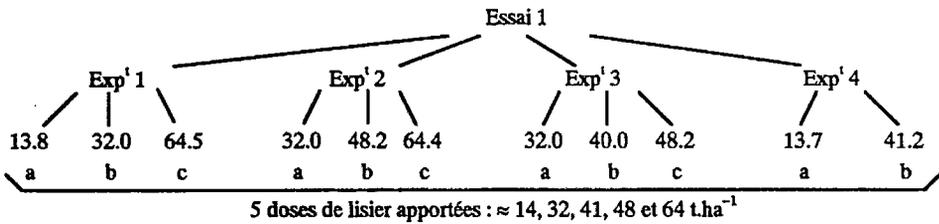
**Figure 1 :** Classification des essais réalisés  
*Representation of the experiments carried out during this study*

Le principe de la technique de marquage à l'aide de l'isotope stable de l'azote ( $^{15}\text{N}$ ) ainsi que les protocoles d'analyses chimiques et isotopiques ont été décrits au cours du chapitre IV. Nous résumons ici ces procédures d'analyses sous la forme d'un organigramme (Fig. 2) intégrant les analyses chimiques et isotopiques de l'azote minéral et organique. Les analyses isotopiques ont été réalisées par spectrométrie de masse (Micromass VG 622) au Centre d'Etudes de Cadarache.

## II.2. Description des essais

### *Essai 1 (Dose de lisier variable, teneur du lisier en N-ammoniacal constante)*

Afin d'atténuer les éventuels effets des conditions environnementales du laboratoire (température ambiante), chaque dose de lisier a été testée au cours de 2 ou 3 essais consécutifs dans le temps. Trois cellules de mesure ont été utilisées pour cet essai. Celui-ci est divisé en quatre expériences qui ont permis, au total, de simuler l'apport de 5 doses de lisier (exprimées en  $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ) selon le protocole suivant :



Les quantités et concentrations des différentes formes azotées, présentes dans le sol et le lisier en début et en fin d'expérience, sont indiquées sous la forme d'une moyenne et d'un écart-type calculés à partir des 2 ou 3 répétitions expérimentales.

La quantité de sol frais (19.3 %HR) disposée dans chaque cellule varie de 250 à 287 g. La durée de chaque expérience est de 72 heures. La volatilisation de  $\text{NH}_3$  a été déterminée en continu selon le protocole décrit au cours du chapitre IV. L'analyse des différentes formes azotées est réalisée en début d'expérience sur les compartiments sol (N-minéral) et lisier (N-ammoniacal). Après 72 heures, l'extraction KCl du mélange sol + lisier permet de déterminer les concentrations finales de chaque forme azotée (Fig. 2). L'évaporation de l'eau a été estimée par différence de masse entre  $t_0$  et  $t_0+72\text{h}$ . Les conditions initiales de l'essai 1 sont rassemblées dans le Tableau 1. L'analyse de l'azote organique n'a pas été réalisée au cours de cet essai.

Exp <sup>t</sup>	Lisier			Sol		Total (Sol + lisier)	
	Dose $\text{g.t}^{-1}$	[NAT] $\text{mg.g}^{-1}$	$Q_{\text{NAT}}$ apportée $\text{mg.t}^{-1}$	Poids humide $\text{g.t}^{-1}$	Poids sec $\text{g.t}^{-1}$	[NAT] ppm	[N- $\text{NO}_3$ ] ppm
1a	10.8	2.82	30.4	252.5	202.0	151	27
4a	10.7	3.11	33.3	268.1	214.5	156	86
1b	25.5	2.82	71.9	251.7	201.4	358	34
2a	25.0	2.86	71.5	286.8	231.4	311	28
3a	25.0	2.89	72.2	271.2	218.0	332	63
3b	31.2	2.89	90.2	271.6	218.0	415	66
4b	32.1	3.11	99.8	281.0	224.8	445	86
2b	37.6	2.86	107.5	265.3	214.0	504	34
3c	37.5	2.89	108.4	270.3	217.0	501	69
1c	50.3	2.82	141.8	250.3	200.2	709	47
2c	50.2	2.86	143.6	264.4	213.3	675	40

ç : cellule de mesure

NAT : N-ammoniacal total

L'azote ammoniacal contenu dans le sol de départ est négligé ( $< 2$  ppm)

**Tableau 1** : Conditions initiales lors de l'essai 1  
*Initial mineral nitrogen concentrations for experiment 1.*

— Essais 1, 2 & 3

..... Essais 4 & 5

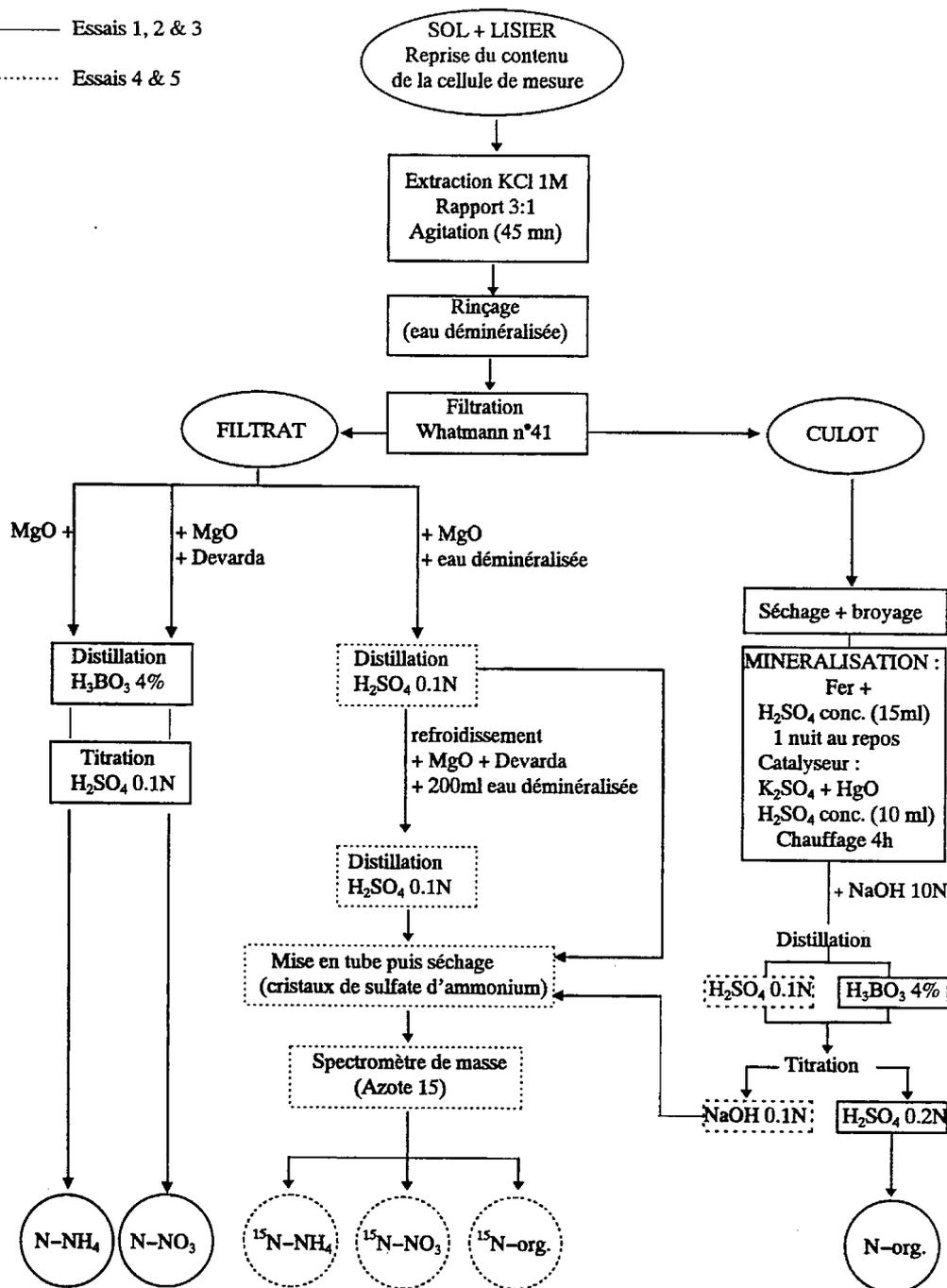


Figure 2 : Protocoles d'analyses chimiques et isotopiques des fractions azotées.  
*Chemical and isotopic analytical procedures.*

Les variations observées au niveau des concentrations en nitrates sont dues à l'évolution de ce paramètre dans le sol au cours de sa conservation et, par conséquent, à l'évolution entre deux expérimentations (Expt) menées à des dates différentes. Dans le sol, les concentrations en N-ammoniacal apportées par le lisier varient, selon la dose épandue, de 150 à 710 ppm.

**Essais 2 et 3 (dose de lisier constante, teneur en N-ammoniacal croissante)**

Au cours de chacun de ces deux essais, cinq lisiers de porcs, différant uniquement par leur concentration en azote ammoniacal, ont été utilisés.

Pour ce faire, l'addition directe de sulfate d'ammonium, à un même lisier de départ, nous a permis d'obtenir une gamme de concentration en N-ammoniacal. Les échantillons de lisiers ainsi obtenus sont les mêmes que ceux utilisés au cours du chapitre précédent (caractéristiques : Tableau 4, chapitre VII). Nous indiquons ci-après (Tableau 2), les quantités initiales d'azote minéral et organique apportées par le sol et le lisier lors des essais 2 et 3. L'azote organique du lisier a été déterminé par différence entre l'azote total et l'azote ammoniacal (la forme  $\text{NO}_3$  étant négligée). L'azote organique du sol a directement été mesuré sur le culot d'extraction (cf Fig. 2). La durée de chaque essai est de 72 heures.

Essai n°	Cellule ( $\epsilon$ )	Lisier				Sol		Total (Sol + lisier)		
		Dose $\text{g}\cdot\epsilon^{-1}$	[NAT] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	N-org $\text{mg}\cdot\epsilon^{-1}$	$Q_{\text{NAT}}$ $\text{mg}\cdot\epsilon^{-1}$	Poids frais $\text{g}\cdot\epsilon^{-1}$	N-org $\text{mg}\cdot\epsilon^{-1}$	[NAT] ppm (lisier)	[N- $\text{NO}_3$ ] ppm (sol)	[N-org] ppm (lis.+sol)
2 (Dose 1)	1	40.0	3.36	66.5	134.4	283.4	337	588	132	1766
	2	40.6	3.81	68.1	154.7	283.3	337	677	132	1773
	3	40.1	4.33	66.1	173.6	283.3	337	761	132	1764
	4	40.1	4.83	65.7	193.7	283.2	337	849	132	1763
	5	40.0	5.33	66.1	213.2	283.4	337	933	132	1765
3 (Dose 2)	1	20.4	3.39	33.2	69.1	283.6	337	293	132	1572
	2	20.3	3.82	33.8	77.5	283.4	337	329	132	1575
	3	20.4	4.34	33.4	88.5	283.1	337	376	132	1574
	4	21.1	4.83	34.7	101.9	283.1	337	433	132	1580
	5	20.3	5.33	33.6	108.2	283.2	337	460	132	1574

L'azote ammoniacal contenu dans le sol de départ est négligé ( $< 1\text{ppm}$ ).

NAT : N-ammoniacal total.

**Tableau 2** : Essais 2 et 3 : teneurs initiales en azote minéral et organique dans chaque cellule de mesure.  
*Experiments 2 et 3 : initial nitrogen concentrations (mineral & organic-N) in each volatilization chamber.*

**Essais 4 et 5 (idem essais 3 avec marquage préalable de l'azote du sol)**

Au cours des essais précédemment décrits, nous nous sommes intéressés au devenir de l'azote ammoniacal du lisier. Au delà des transformations potentielles de l'azote du lisier, des modifications de l'azote initialement présent dans le sol peuvent avoir lieu. Afin de réaliser une approche du type bilan sol-air sur 72 h, il nous a paru important d'étudier, dans un contexte expérimental donné, l'effet de doses croissantes d'azote ammoniacal « exogène » sur les éventuelles transformations de l'azote du sol (soit un protocole identique à celui décrit précédemment pour l'essai 3). Pour ce faire, nous avons opté pour un marquage préalable de l'azote du sol, avant épandage de l'effluent.

Cette partie du travail a nécessité la réalisation de deux essais (4 et 5). Nous souhaitons obtenir un marquage des trois fractions azotées : N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> et N-organique. Ceci a été réalisé en incubant un échantillon de sol après apport d'une solution de sulfate d'ammonium enrichi en <sup>15</sup>N (essai 4). Un second essai complémentaire a été mené dans les mêmes conditions (sol, lisier, protocole opératoire) à partir d'un échantillon de sol, dont seul le compartiment nitrates a été marqué à l'aide d'une solution de nitrate de potassium enrichie en <sup>15</sup>N (essai 5) ajoutée en début d'expérience juste avant l'application de lisier.

#### *1. Marquage du sol à l'aide de <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (essai 4)*

Un échantillon de sol sec (2 kg), préalablement tamisé, est réhumidifié et amené à un pourcentage d'humidité massique de 15% environ. La solution de sulfate d'ammonium (N-NH<sub>4</sub>=1g.l<sup>-1</sup>, E%=56.5%) est ajoutée lors de la réhumidification selon le protocole suivant :

- 1°) Apport de 250 ml d'eau déminéralisée à l'aide d'un bécher sur les 2 kg de sol sec puis mélange manuel et tamisage à 5 mm en vue de l'homogénéisation de l'échantillon.
- 2°) Apport, par couches successives, des 100 ml de la solution de marquage.

L'apport azoté conduit à une augmentation théorique de 50 ppm de N du sol de départ. Cet échantillon de sol est ensuite placé à l'étuve à 25°C durant trois semaines puis à température ambiante une semaine avant utilisation. Afin d'éviter un dessèchement du sol à l'étuve, un bécher d'eau à également été disposé pour y maintenir une atmosphère humide.

## 2. Marquage du sol à l'aide de $^{15}\text{N}-\text{KNO}_3$ (essai 5)

Le marquage de ce second échantillon de sol est réalisé juste avant le début de l'essai, car seule la forme *nitrate* doit être marquée. Cependant, afin que ce sol soit dans les mêmes conditions que celles obtenues lors du marquage avec le sulfate d'ammonium, nous avons procédé à son humidification et à son incubation selon un protocole identique à celui décrit précédemment.

Après trois semaines d'incubation à 25°C, la quantité de N-NO<sub>3</sub> à rajouter à ce sol est de 63 ppm. Cette teneur est ajustée afin d'obtenir la valeur mesurée sur l'échantillon de sol incubé pendant trois semaines en présence de sulfate d'ammonium. La solution de nitrates de potassium préparée (N-NO<sub>3</sub>=1g.l<sup>-1</sup>, E%=8.87%) est incorporée au sol avant le début de l'expérience.

La détermination des excès isotopiques et des quantités de  $^{15}\text{N}$  présentes dans chaque échantillon de sol (essais 4 et 5) a été réalisée avant apport de lisier (Tableau 3).

Essai	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N-NO <sub>3</sub>			N-organique			NTK		
	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N
4	5.6	0.185	0.01	143.5	18.15	26.05	1682	0.247	4.15	1705	1.73	29.50
5	1.7	0.091	0.0015	139.1	4.30	5.98	1704	0.013	0.22	1773	0.207	3.67

QN : teneur en azote (ppm)

E% : excès isotopique de la fraction marquée

Q<sup>15</sup>N : quantité de  $^{15}\text{N}$  (ppm)

**Tableau 3** : Marquage de l'azote du sol préalablement à l'apport de lisier : conditions initiales (t<sub>0</sub>).  
*Initial conditions (t<sub>0</sub>) following soil nitrogen labelling before slurry application.*

Dans le cas de l'essai 5, il apparaît, dans ce tableau, une différence importante entre le Q<sup>15</sup>N calculé à partir de la fraction minérale (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> essentiellement) et le Q<sup>15</sup>N calculé à partir de la fraction N-total. La valeur théorique, calculée d'après l'apport (63 ppm N-NO<sub>3</sub> à 8.87% d'excès isotopique) est égale à 5.59 ppm  $^{15}\text{N}$ . Nous tiendrons compte, pour les calculs de bilans ultérieurs du Q<sup>15</sup>N mesuré dans le compartiment minéral (5.98 ppm). Seule l'hypothèse d'une réduction incomplète des nitrates préalablement à l'étape de minéralisation peut expliquer la faible valeur obtenue dans le compartiment N-total (3.67 ppm).

L'apport de lisier (non marqué) a été réalisé selon les conditions figurant dans le Tableau 4 ci-après. Ce lisier possède une teneur en matières sèches de 4.5%.

Essai n°	Cellule n° (ϕ)	Dose de lisier g.ϕ <sup>-1</sup>	[NAT] <sub>lisier</sub> mg.g <sup>-1</sup>	Q <sub>NAT</sub> apportée mg.ϕ <sup>-1</sup>	[NAT] <sub>sol</sub> ppm
4  Sol + <sup>15</sup> N-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + incubation	1	0	—	—	0
	2	20.0	3.45	69	297
	3	20.1	3.90	78	337
	4	20.0	4.50	90	387
	5	20.1	4.88	98	421
	6	20.6	5.38	111	471
5  Sol + <sup>15</sup> N-KNO <sub>3</sub> - incubation	1	0	—	—	0
	2	20.0	3.45	69	294
	3	20.2	3.90	79	337
	4	20.2	4.50	91	388
	5	20.1	4.88	98	418
	6	20.1	5.38	109	461

Q<sub>NAT</sub> : quantité de N-ammoniacal total      ϕ : cellule de mesure

[NAT]<sub>lisier, sol</sub> : concentration en azote ammoniacal dans le lisier ou le sol après ajout de lisier.

**Tableau 4** : Influence de l'ajout de lisier de porc sur l'azote initialement présent dans le sol : quantités de N-ammoniacal ajoutées dans chaque cellule de mesure à t<sub>0</sub>.

*Effect of pig slurry application on soil endogenous nitrogen : rates of ammoniacal-N applied in each volatilization chamber at t<sub>0</sub>*

### Essai au champ

Les expériences réalisées au laboratoire ont été complétées par un essai sur le terrain consistant en un suivi de l'azote du lisier sur une durée plus longue. La réalisation d'un bilan sol-air a été possible à l'aide notamment des tunnels de ventilation (description au chapitre III). Le marquage du compartiment N-ammoniacal du lisier a été obtenu par addition directe de sulfate d'ammonium à l'effluent (Moal *et al.*, 1994b).

Le lisier de porc utilisé pour cet essai (30 l) provient de l'exploitation de Plouvorn (site Solepur) et possède une teneur en NAT et en matières sèches respectivement de 2.72 gN-NH<sub>4</sub>.l<sup>-1</sup> et 4.9%. La quantité nécessaire de lisier marqué est de 20 l (2 traitements de 10 l.m<sup>-2</sup>, correspondant à des épandages de 100 m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup>). Après addition du sulfate d'ammonium marqué (E% = 56.5%), l'excès isotopique du lisier épandu est de 3.98 ± 0.07% (n=2) pour une teneur en NAT de 2.92 g.l<sup>-1</sup>. Le pH du lisier brut et du lisier marqué est égal à 7.7.

Trois tunnels de ventilation ont été utilisés pour cet essai. Deux des tunnels ont reçu chacun 10 l de lisier marqué, le troisième tunnel recevant un apport de lisier non marqué (contrôle). Le lisier est épandu sur du ray-grass (*lolium perenne*) semé deux mois auparavant

et fauché une semaine avant l'essai. L'épandage du lisier sur la surface expérimentale ( $0.5 \times 2\text{m}$ ,  $1 \text{ m}^2$ ) englobe 3 rangées de ray-grass. Ces rangs sont distants entre-eux de 15 cm et séparés des bords de 7.5 cm. Afin de répartir au mieux les 10 l de lisier, le volume total a été fractionné et apporté de façon homogène entre chaque rangée de ray-grass.

Immédiatement après l'apport du lisier, chaque tunnel vient recouvrir la micro-parcelle expérimentale. La circulation de l'air sous chaque tunnel a été fixée à  $1 \text{ m.s}^{-1}$ . En sortie des deux tunnels marqués, l'air vient barboter dans une solution d'acide sulfurique 0.1N (50ml). Ces deux pièges n'ont été relevés qu'en fin d'essai ( $t_0+48\text{h}$ ) afin de recueillir une quantité d'azote suffisante pour satisfaire à l'analyse isotopique (1 mg N). Sur le tunnel non marqué, l'acide sulfurique a été remplacé par une solution d'acide borique (4%).

Cinq semaines après l'épandage, un bilan complet sol/plante a été réalisé. L'ensemble du sol contenu dans un volume de  $1.5\text{m (L)} \times 0.25\text{m (l)} \times 0.25\text{m (p)}$  a été extrait puis tamisé à 12.5 mm avant échantillonnage. Le sol ainsi extrait a été pesé (terre + cailloux) afin de déterminer précisément la quantité de sol présente. Seule la partie centrale de chaque micro-parcelle a ainsi été échantillonnée pour éviter des effets de bordure (dilution). Afin de déterminer d'éventuels transferts de  $^{15}\text{N}$  en profondeur (en dessous de 25 cm), trois carottages par micro-parcelle ont été effectués entre 25 et 50 cm de profondeur.

Préalablement à l'échantillonnage du sol, le ray-grass correspondant au rang central a été récolté et séparé en trois fractions (parties aériennes, collets et racines+terre associée).

Les analyses chimiques et isotopiques ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons de sol et de ray-grass ainsi que sur les solutions acides de piégeage selon les procédures décrites sur la Fig. 2.

L'étude du devenir de l'azote marqué du lisier nécessite ici de définir les deux notions suivantes (d'après Guiraud 1984) :

### 1. Coefficient réel d'utilisation (CRU%)

Le CRU ne peut être obtenu qu'en utilisant une source azotée marquée. Il s'agit du pourcentage d'azote de la plante ou d'un autre compartiment étudié provenant de l'engrais (ici le lisier) par rapport à la quantité d'azote apportée par l'engrais (lisier).

$$\text{CRU}\% = \frac{\text{QNc} \times \text{Ec}}{\text{QN} \times \text{E}} \times 100 \quad (1)$$

QNc : quantité totale d'azote dans le compartiment étudié (plante, sol, air)

QN : quantité totale d'azote de l'engrais (lisier) ajouté

Ec : excès isotopique du compartiment étudié

E : excès isotopique de l'engrais (lisier) ajouté

## 2. « Nitrogen derived from fertilizer » (Ndff%)

C'est le pourcentage d'azote dans la plante (ou dans un autre compartiment étudié) provenant de l'engrais (lisier) ajouté, par rapport à la quantité totale d'azote absorbée par la plante.

$$\text{Ndff}\% = \frac{E_c}{E} \times 100 \quad (2)$$

### III. RESULTATS - DISCUSSION

#### III.1. Evolution de l'azote ammoniacal résiduel - Bilan « Sol-Air » incluant la volatilisation de NH<sub>3</sub>.

L'extraction du mélange sol + lisier contenu dans chaque cellule de mesure en fin d'incubation permet de déterminer la quantité de NAT résiduelle. Les essais présentés au cours du chapitre IV (cf Tableau 5) ont montré, qu'en l'absence de transformations de l'azote ammoniacal, des pourcentages de recouvrement (NAT résiduel + N-NH<sub>3</sub> volatilisé) très proches de 100% ont été obtenus. Ceci nous a permis de valider le protocole d'incubation (étanchéité du système, qualité du piégeage de l'ammoniac) et l'extraction KCl employée pour la mesure de l'azote ammoniacal résiduel. Ces bilans « Sol -Air » représentent donc une première et, probablement la principale indication du devenir à court terme de l'azote ammoniacal apporté par les lisiers. Les résultats obtenus au cours des essais 1 à 5, présentés dans la Fig. 3, sont exprimés en pour-cent des teneurs initiales en NAT. Ceci correspond au NAT apporté par le lisier car les quantités d'azote ammoniacal initialement présentes dans le sol sont négligeables (0-2 ppm).

Les résultats obtenus font apparaître des pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal apporté inférieurs à 100%. En fin d'incubation, la somme des pourcentages de N-NH<sub>3</sub> volatilisé et de N-ammoniacal résiduel représente 75 à 95% du NAT initial. Ce défaut de bilan est *inversement proportionnel à la concentration initiale en NAT dans le sol*. Il représente 5 à 10% du NAT initial lorsque les teneurs en N-ammoniacal dans le sol varient de 450 à 710 ppm ; le défaut de bilan est plus important (20 à 25% du NAT initial) lorsque la dose d'azote ammoniacal apportée est plus faible (150 à 300 ppm).

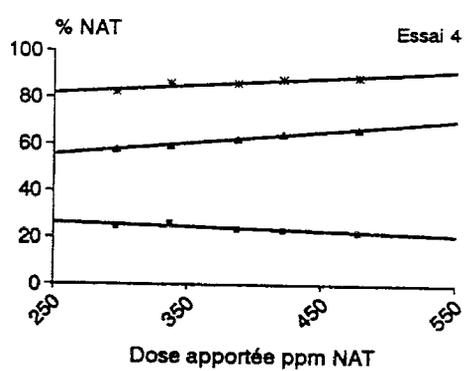
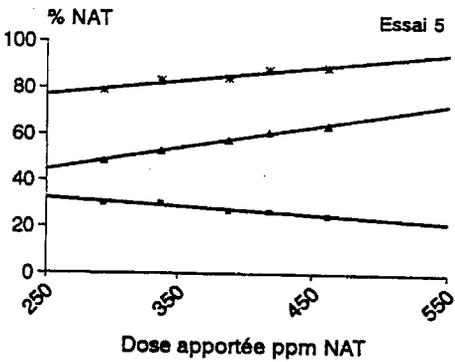
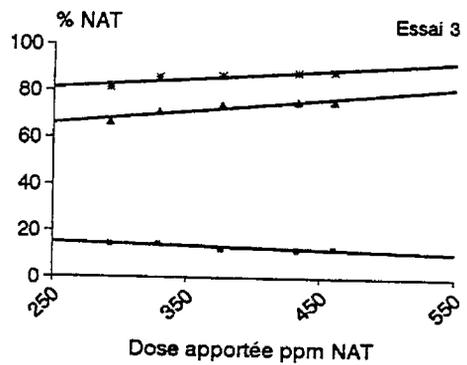
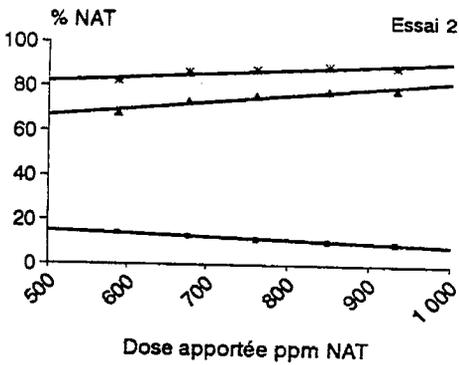
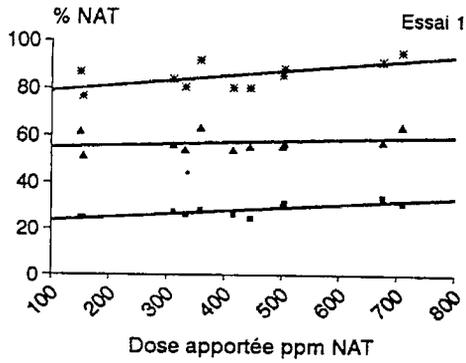
L'évolution du défaut de bilan, exprimé en % de la teneur initiale en NAT, correspond à des concentrations constantes du N-ammoniacal qui ne sont, ni volatilisées, ni présentes sous la forme résiduelle. En effet, au cours des essais 3, 4 & 5 (même volume de lisier apporté : 20 g par cellule de mesure) l'azote ammoniacal « manquant » représente respectivement  $50 \pm 3$ ,  $51 \pm 2$  &  $57 \pm 6$  ppm. Au cours de l'essai 2 (volume de lisier apporté : 40 g par cellule de mesure) cette quantité est de  $95 \pm 5$  ppm. Les écart-types faibles indiquent des résultats sensiblement identiques d'une cellule de mesure à l'autre. Il semble qu'il y ait un lien entre la dose de lisier apportée et la part d'azote ammoniacal que l'on ne retrouve pas sous forme  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ . Quatre hypothèses pourraient expliquer ce défaut de bilan :

- l'erreur expérimentale
- la nitrification
- la réorganisation
- la fixation de façon non-échangeable sur la fraction argileuse du sol

*L'erreur expérimentale*, due à la méthode de détermination de l'azote ammoniacal par distillation, sur les extraits KCl de sol + lisier en fin d'incubation. Cette hypothèse a été rejetée pour deux raisons. Une erreur de ce type est proportionnelle à la quantité d'azote ammoniacal mesurée et ne serait donc pas constante d'un échantillon à l'autre comme c'est le cas. D'autre part, 50 ppm représentent dans nos conditions expérimentales environ 10 mg N. Cette quantité est présente dans un volume d'extraction de 700 à 900 ml environ. Sachant que l'analyse porte sur des aliquotes de 100 ml, cela nous donne une quantité bien supérieure à 0.5 mg N, seuil minimal déterminé avec une précision acceptable par la méthode de distillation - titration.

*La nitrification* de l'azote ammoniacal pourrait expliquer le défaut de bilan de NAT observé. L'évolution des quantités de nitrates dans le sol après apport de lisier est décrite en détail au cours du § III.2.

*La réorganisation* de cet azote ammoniacal manquant : bien que peu étudié, ce processus a été mis en évidence par quelques auteurs au cours d'essais d'incubation de sol et de lisiers. Kirchmann & Lundvall (1993) observent une diminution de 24% en trois jours de l'azote ammoniacal apporté par le lisier qu'ils attribuent à de la réorganisation. Ces auteurs mesurent une disparition des acides gras volatils (source de carbone) durant la même période et proposent la relation suivante :



**Figure 3 : Bilan « sol - air » de l'azote ammoniacal total (NAT) apporté par le lisier au cours des essais 1 à 5 (incubation de 72 h en cellule de mesure).**

- ■ — N-NH<sub>3</sub> volatilisé(1) - NH<sub>3</sub>-N volatilization<sup>(1)</sup>
  - ▲ — N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> résiduel(2) - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N remaining into the soil<sup>(2)</sup>
  - \* — Bilan NAT - NAT balance (1 + 2)
- } (% NAT apporté - applied)

Soil - Air ammoniacal nitrogen (NAT) balance following slurry application on soil during experiment 1 to 5 (72 h incubation using volatilization chambers).

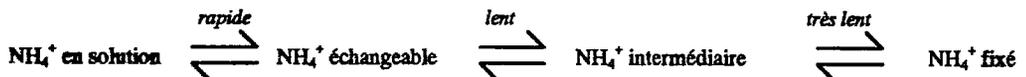
$$\text{N-réorganisé (ppm dans le sol)} = -16.7 + 0.058 \text{ AGV (ppm dans le sol)} \quad (3)$$

Bernal & Roig (1993) étudient la réorganisation sur trois sols différents. Après seulement 24 heures d'incubation, les teneurs initiales en N-ammoniacal chutent de 62, 55 et 53% dans les trois sols testés (apport de 270 ppm N-ammoniacal). Compte tenu d'une absence de nitrification et d'une volatilisation négligeable, ces « pertes » sont également attribuées à de la réorganisation. Les valeurs mesurées par ces auteurs sont sensiblement supérieures aux 40% de réorganisation rapportés par Flowers & Arnold (1983) après un apport de 100 ppm N-NH<sub>4</sub>.

Dans nos essais, les teneurs en N-organique en début et en fin d'expérience ont été mesurées lors des essais 1 à 4. L'azote organique a été déterminé sur les culots d'extraction par minéralisation - distillation. Cette procédure présente une précision de  $\pm 5\%$ . Pour des teneurs de l'ordre de 1500 à 2000 ppm (N-org.), l'erreur sur la mesure représente donc environ  $\pm 75$  à 100 ppm de N. Nous ne pouvons donc pas confirmer, en l'absence de marquage, une réorganisation de l'ordre de 50 à 100 ppm par la seule analyse chimique de l'N-organique du sol.

La constance des défauts de bilan observés pour une même dose de lisier peut trouver une explication dans les rapports C/N. Les cinq lisiers utilisés diffèrent uniquement par la concentration en azote ammoniacal, la teneur en carbone minéral étant constante d'un échantillon à l'autre. Dans la mesure où le rapport C/N est susceptible d'influencer le processus de minéralisation - réorganisation (Haynes 1986b, Recous 1988), nous envisageons l'hypothèse du carbone comme facteur limitant. Ceci est en accord avec l'équation (3) mentionnée précédemment dans la mesure où, à court terme, la source carbonée est issue des produits de dégradation des AGV (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>).

*La fixation* de l'azote ammoniacal (Cameron & Haynes 1986, Nommik & Vahtras 1982) : les argiles et la matière organique contenus dans le sol possèdent une charge globale négative capable d'attirer et de retenir différents cations dont l'ammonium. Ceci constitue l'étape d'adsorption. L'échange de cations, à ce stade, est un processus réversible entre les cations contenus dans la solution du sol et les cations adsorbés sur les sites. Mais, au delà de cette adsorption réversible, l'ammonium peut-être fixé sous une forme « non-échangeable » par les minéraux argileux. Les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> viennent s'incorporer entre deux couches de minéraux constituées chacune d'unités structurales composées d'un empilement de sites Si — O et Al — O — H. Le mécanisme suivant est habituellement proposé :



Les ions intermédiaires peuvent être considérés comme occupant déjà l'espace entre deux couches sans être encore adsorbés et de ce fait, demeurent échangeables. La quantité nette de  $\text{NH}_4^+$  fixée tend à augmenter avec la dose d'ammonium apportée et ce, jusqu'à atteindre la capacité maximale de fixation du sol (Nommik 1957).

Selon Nommik & Vahtras (1982), le taux de fixation, contrôlé principalement par la diffusion ionique, est important dans la période qui suit immédiatement l'apport d'ammonium. Ce taux de fixation décroît lorsque le point d'équilibre est approché. Ces auteurs rapportent que 60 à 90% de la fixation totale peuvent avoir lieu dans les premières heures qui suivent l'apport d'ammonium. Ainsi, dans des sols à fort et à faible capacité de fixation Drury & Beauchamp (1991) montrent que 50% du  $^{15}\text{N-NH}_4$  fixé le sont après 6 heures d'incubation.

L'hypothèse d'une fixation partielle de l'azote ammoniacal dans nos essais est corroborée par la nature des défauts de bilan observés lors des essais 2 à 4 :

- à la dose de *20 g de lisier par cellule* correspond un défaut de bilan constant ( $\approx 50$  ppm), quelle que soit la teneur en NAT dans le sol (essais 3, 4 et 5). → La capacité maximale de fixation du sol serait atteinte dans les trois cas, dès la première concentration en NAT (300 ppm N).
- à la dose de *40 g de lisier par cellule* correspond un défaut de bilan 2 fois supérieur au précédent (95 ppm). → La charge de lisier est ici deux fois plus importante. L'infiltration du lisier dans le sol est favorisée par rapport à la dose *20 g par cellule*, et permet l'accès à de nouveaux sites d'adsorption irréversible.

Ces pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal apporté par le lisier sont inférieurs aux valeurs proches de 100% obtenues au cours d'essais avec un lisier marqué (chapitre IV). Pour autant, trois points expérimentaux permettent d'expliquer cette différence de comportement et montrent que les résultats obtenus ici ne sont pas opposés aux résultats précédents :

- *durée de l'expérience* : 48h dans le premier cas, 72h dans le cas présent. Ce délai supplémentaire peut-être suffisant pour qu'un début de transformation de l'azote ammoniacal puisse avoir lieu.
- *dose de NAT apportée* : 850 ppm dans le premier cas, 150 à 720 ppm dans le cas présent. Nous venons de mettre en évidence au cours des essais 1 à 5 que le défaut de bilan est d'autant plus faible que la teneur initiale en N-ammoniacal est forte. Si l'on reporte le point 850 sur la droite de regression (Fig. 3, essai 1), nous pouvons vérifier qu'il correspond à un pourcentage de recouvrement d'environ 95%.

• *type de sol* : sol de « Cucillé » dans le premier cas, sol de « Montauban » dans le cas présent. Le premier cité est un sol non cultivé (en friche), pauvre en carbone et en azote, alors que le second type de sol provient d'une parcelle exploitée en rotation maïs – blé. L'hypothèse d'une plus grande activité biologique dans ce dernier cas est très probable. Ce type d'argumentation a été mis en évidence par Shavi (1988) entre un sol cultivé et non-cultivé.

Dans la mesure où 10 à 20% de l'azote ammoniacal apporté ne sont ni volatilisés ni conservés sous la forme ammoniacale, une estimation de la volatilisation de l'ammoniac par défaut de bilan, dans ce cas, conduit à surestimer ces pertes par voie aérienne.

### **III.2. Evolution de l'azote nitrique en fonction des doses d'azote ammoniacal apportées par le lisier.**

L'analyse des quantités de  $N-NO_3$  en début et en fin d'incubation permet de déterminer le bilan apparent de cette forme azotée. Les résultats obtenus à partir des essais 1 à 5 sont rassemblés dans le Tableau 5.

Nous avons mis en évidence, au cours du § III.1., un défaut de bilan, à court terme, en N-ammoniacal d'autant plus important que la dose de NAT apportée est faible. La nitrification nette est également plus importante lorsque les doses de NAT apportées sont faibles (Tableau 5). La production d'azote nitrique dans ces conditions peut expliquer en partie le défaut de bilan constaté en azote ammoniacal. En partie seulement car, les quelques ppm supplémentaires (10 à 12 ppm  $N-NO_3^-$  en moyenne au cours des essais 4 et 5) ne peuvent expliquer la totalité du défaut de bilan (50 à 100 ppm  $N-NH_4^+$ ).

La nitrification ne représente pas un devenir important, à court terme, de l'azote ammoniacal apporté par le lisier. Ceci confirme les résultats obtenus à partir du lisier marqué (chapitre IV), où, sous 48 heures, aucune trace de nitrification de l'azote ammoniacal marqué ( $^{15}N$ ) du lisier n'était observable (Moal *et al.* 1994a). Nous estimons, à ce stade des connaissances et des informations dont nous disposons, que l'azote ammoniacal du lisier qui n'est ni volatilisé ( $N-NH_3$ ), ni conservé sous la forme ammoniacale extractible ( $N-NH_4^+$ ) est préférentiellement réorganisé ou fixé de façon non extractible comme nous l'avons discuté au cours du paragraphe III.1. précédent.

Essai	Dose NAT apportée (ppm)	N-NO <sub>3</sub> à t <sub>0</sub>		Variation N-NO <sub>3</sub>	
		ppm	N-NO <sub>3</sub> à t <sub>0</sub> +72h ppm	ppm	Variation N-NO <sub>3</sub> %
1	151	27	54	+27	+100
	156	86	94	+8	+9
	358	34	38	+4	+12
	311	28	87	+59	+210
	332	63	44	-19	-30
	415	66	42	-24	-36
	445	86	82	-4	-5
	504	34	26	-8	-2
	501	69	58	-11	-16
2	709	47	4	-43	-91
	675	40	20	-20	-50
	588	132	102	-30	-22
	677	132	94	-38	-29
	761	132	92	-40	-30
3	849	132	88	-44	-33
	933	132	84	-48	-36
	293	132	126	-6	-5
	329	132	127	-5	-4
	376	132	123	-9	-7
4	433	132	123	-9	-7
	460	132	122	-10	-8
	297	143	147	+4	+3
	337	143	155	+12	+8
	387	143	158	+15	+10
5	421	143	153	+10	+7
	477	143	162	+19	+13
	294	139	151	+12	+9
	337	139	151	+12	+9
	388	139	147	+8	+6
	418	139	148	+9	+6
	461	139	148	+9	+6

NAT : N ammoniacal total

ppm = mg N.kg<sup>-1</sup> de sol sec

**Tableau 5** : Evolution des concentrations de N-NO<sub>3</sub> dans le mélange sol/lisier en fonction de la dose de N-ammoniacal apportée lors d'essais d'incubation de 72 heures en cellules de mesure.  
*Evolution of the NO<sub>3</sub>-N concentrations in the soil/slurry mixture versus the rate of ammoniacal-N applied during 72 hours incubation experiments using volatilization chambers.*

Les deux processus ne sont d'ailleurs pas incompatibles et peuvent avoir lieu simultanément. Bernal & Roig (1993) attribuent le déficit en azote minéral à de la réorganisation. Mais, le défaut de bilan, variable d'un sol à l'autre (3 sols testés), est expliqué par un pourcentage de fixation différent selon la teneur en argile :

Sol	A	B	C	
% argiles	30	17.6	7.6	(Bernal & Roig, 1993)
Défaut de bilan (ppm N-NH <sub>4</sub> )	62	55	53	

Au delà de ces informations utiles, par rapport à l'étude de la volatilisation de NH<sub>3</sub>, l'évolution des quantités de N-NO<sub>3</sub> dans le mélange sol/lisier apporte d'autres informations plus générales.

L'évolution des quantités d'azote nitrique présentes dans le sol en début et en fin d'expérience (72 h) est influencée par la concentration initiale en N-ammoniacal. Mis à part les résultats de l'essai 3, il apparaît qu'une « dose seuil » de N-ammoniacal puisse conditionner une augmentation ou une diminution des teneurs en N-NO<sub>3</sub>. Ce seuil se situe à environ 300 - 500 ppm NAT. En dessous de 300 ppm, une production de N-NO<sub>3</sub> est observable. Au dessus de 500 ppm, on assiste à une disparition des N-NO<sub>3</sub> initialement présents.

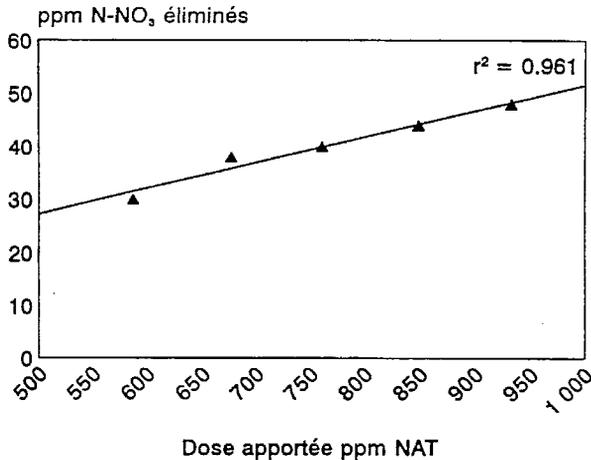
Les résultats obtenus au cours de ces cinq essais ne permettent cependant pas de dégager de conclusions définitives, excepté pour l'essai 2, où une bonne corrélation apparente a été obtenue entre la dose de NAT apportée et la diminution des quantités de N-NO<sub>3</sub> initiales (Fig. 4).

La diminution ou l'inhibition totale du processus de nitrification dans le sol peut, suite à un apport de lisier, avoir une double origine biologique et chimique.

Le stockage des lisiers conduit au développement de conditions fortement anaérobies se traduisant par la présence d'une flore dénitrifiante importante. A l'inverse, les sols en culture présentent des conditions aérobies favorisant le développement et l'activité d'une flore nitrifiante. La mise en contact de ces deux milieux différents entraîne momentanément l'existence de conditions anaérobies : saturation des porosités du sol dans les premiers centimètres et apport d'une flore fortement dénitrifiante. Dans le cas de nos essais, il existe une relation apparente entre le volume de lisier apporté et les teneurs en azote nitrique dans le sol (essai 1, comparaison des essais 2 et 3).

L'origine chimique repose sur l'inhibition de la nitrification en présence d'azote ammoniacal.

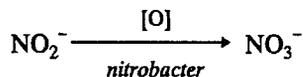
La littérature rapporte plusieurs travaux décrivant une diminution des taux de nitrification en fonction de la dose de  $N-NH_4^+$  initiale (Devloo 1994, Chung & Zasoski 1993). Malhi & Mc Gill (1982) montrent qu'une concentration de 300 à 500 ppm  $N-NH_4^+$  est une teneur maximale tolérable pour que la nitrification puisse se dérouler normalement. Ces chiffres correspondent parfaitement aux conclusions émises précédemment. D'autres auteurs décrivent un seuil similaire (McIntosh & Frederick 1958, Broadbent *et al.* 1957).



**Figure 4** : Influence de la concentration en N-ammoniacal total (NAT) dans le mélange sol/lisier sur la diminution des teneurs en N-NO<sub>3</sub> dans le sol (essai 2).

*Effect of ammoniacal-N concentration (NAT) in the soil and slurry mixture on the decrease of NO<sub>3</sub>-N rates in soil (Expt 2).*

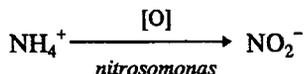
L'inhibition de la nitrification en présence de fortes doses d'azote ammoniacal a été largement évoquée dans la littérature (Haynes, 1986a). En conditions de pH basiques (même faibles), l'ammoniac libre est responsable d'une inhibition de l'étape de **nitratisation** :



Cette inhibition conduit, en principe, à une accumulation de nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) dans le milieu. Mais, compte tenu de la procédure analytique employée (distillation-titration) qui ne permet pas de différenciation entre les formes nitriques de l'azote (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), les nitrites ont donc été comptabilisés dans nos bilans. Nous ne pouvons donc retenir cette hypothèse dans

le cadre de notre étude car la disparition d'azote nitrique observée sous l'effet de doses importantes d'azote ammoniacal ne peut être expliquée par une accumulation de nitrites consécutive à l'inhibition de *nitrobacter* par  $\text{NH}_3$  libre.

Par contre, une inhibition de la **nitritation** ...



... peut conduire à une diminution ou une inhibition totale de la nitrification. Ce phénomène est moins connu. Smith (1967) rapporte une inhibition de *nitrosomonas* en présence de  $\text{NH}_3$  et sous l'effet d'une augmentation du pH du milieu. Chung & Zasoski (1993) ont mesuré une diminution de 91% de la population initiale  $\text{NH}_4^+$ -oxydante (comprenant *nitrosomonas*) en présence de 2000 ppm de N (sulfate d'ammonium). En présence de 500 ppm de N, cette diminution est plus faible (-39%).

Cette seconde hypothèse permet donc d'expliquer l'inhibition de la nitrification qui a été observée lors de nos essais.

Au delà d'une diminution ou d'une inhibition de la nitrification, les essais 1, 2 et 3 témoignent d'une disparition de l'azote nitrique initialement présent. Au cours de l'essai 2, 22 à 36% des  $\text{N-NO}_3^-$  initial manquent après 72 heures d'incubation sous l'influence de concentration en NAT allant de 590 à 930 ppm.

La disparition de l'azote nitrique peut s'expliquer principalement par des pertes par dénitrification. Plusieurs travaux décrivent l'existence de pertes gazeuses par dénitrification quelques jours après apport de fumiers et lisiers (Paul *et al.* 1993, Paul & Beauchamp 1989, Devloo 1994). Paul & Beauchamp (1989) mesurent notamment une diminution, sous quatre jours des nitrates (15.5 à 1.2 ppm N) dans les 3 - 4 premiers centimètres après apport de 864 ppm de NAT par un lisier de bovin. Les auteurs attribuent ces pertes à la lixiviation des nitrates et à de la dénitrification (16% du  $\text{N-NO}_3^-$  initial).

Ces résultats confirment les travaux précédents de Burford (1976) mettant en évidence une dénitrification rapide des  $\text{N-NO}_3^-$  du sol après application de fortes doses de lisier de bovins.

Plus récemment, Devloo (1994) constate une diminution de 50% des  $\text{N-NO}_3^-$  du sol après seulement trois jours d'incubation en présence de 1200 ppm NAT (lisier de porc). Un essai similaire en présence de sulfate d'ammonium (SN) conduit, à l'inverse, à une production de  $\text{N-NO}_3^-$ . S'appuyant sur les techniques de marquage isotopique ( $^{15}\text{N}$ ), l'auteur suggère un

processus de dénitrification par voie chimique (chemodénitrification), dû à l'accumulation des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) pouvant réagir sur des composés présents dans le lisier (urée, amines, acides aminés et autres composés organiques) qui sont absents de la solution de SN.

Dans l'hypothèse d'un processus de dénitrification permettant d'expliquer les pertes d'azote nitrique, l'azote « perdu » selon cette voie représente, dans le cas de l'essai 2, 30 à 50 ppm N. Ceci est du même ordre de grandeur que les pertes d'azote par volatilisation de l'ammoniac (80 à 90 ppm N).

Paul & Beauchamp (1989) considèrent qu'une dénitrification (biologique) dissimulative permettrait d'expliquer, la dégradation parallèle des acides gras volatils (AGV) du lisier, dans la même zone (0 – 4 cm) et en même temps (1 – 4 j) que les pertes d'azote par dénitrification. Selon ces auteurs, la demande importante d' $\text{O}_2$  pour l'oxydation des AGV nécessite l'utilisation des  $\text{NO}_3^-$  comme accepteur final d'électrons.

### **III.3. Bilans N-total**

Les pourcentages de recouvrement en azote total obtenus au cours des essais 2 à 5 sont proches de 100% (Tableau 6). Au cours de l'essai 3, ce bilan est même supérieur à 100 % probablement à cause d'une sous estimation de l'azote organique de départ (1575 ppm) qui devrait être plus proche de 1800 ppm étant donné que le sol et le lisier utilisés sont identiques pour les quatre essais mentionnés.

De tels bilans permettent de conforter la validité du protocole mais apportent peu d'informations supplémentaires aux bilans d'azote minéral discutés précédemment.

### **III.4. Evolution de l'azote du sol – Essais 4 et 5 (marquage isotopique du N du sol)**

Le suivi de l'azote du sol, préalablement marqué ( $^{15}\text{N}$ ) lors des essais 4 et 5, a été réalisé pour évaluer ses transformations sous l'effet d'une charge importante d'azote ammoniacal exogène. L'analyse des excès isotopiques des différentes fractions analysées permet d'envisager les entrées et les sorties au niveau de ces fractions azotées (N-ammoniacal extractible, N- $\text{NO}_3$ , N-organique).

Au cours de l'essai 4, l'échantillon de sol a été incubé en présence de sulfate d'ammonium marqué. Le Tableau 7 montre l'évolution du  $^{15}\text{N}$  apporté au cours de l'incubation avant l'apport de lisier.

Essai	ENTREES			SORTIES		% Recouvrement N
	N-minéral	N-organique	N-NH <sub>3</sub>	N-minéral	N-organique	
2	720	1766	84	503	1774	95.0
	809	1773	88	594	1774	95.0
	893	1764	89	672	1752	94.6
	981	1763	92	755	1760	93.3
	1065	1765	93	825	1760	94.6
						$\Sigma = 94.5 (\pm 0.7)$
3	425	1572	42	322	1713	104.0
	461	1575	48	362	1689	103.0
	508	1574	47	403	1738	105.0
	565	1580	53	452	1710	103.3
	592	1574	58	472	1683	102.2
						$\Sigma = 103.5 (\pm 1.0)$
4	446	1817	73	319	1799	96.8
	487	1819	88	356	1799	97.3
	536	1809	83	399	1670*	91.8*
	570	1819	98	425	1797	97.1
	626	1824	107	480	1789	97.0
						$\Sigma = 97.0 (\pm 0.2)$
5	435	1837	89	294	1784	95.4
	478	1840	102	330	1809	96.7
	528	1830	104	370	1798	96.4
	558	1838	112	404	1794	96.4
	602	1840	115	445	1788	96.1
						$\Sigma = 96.2 (\pm 0.5)$

**Tableau 6** : Pourcentages de recouvrement de l'azote total au cours des essais 2 à 5  
*Percentages of total N recoveries during experiments 2 to 5.*

Désignation	Q <sup>15</sup> N de départ	Q <sup>15</sup> N après incubation
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	30.2 (E%=56.8)	0.001 (E%=0.185)
N-(NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> )	0.00	26.05 (E%=18.15)
N-organique	0.00	4.15 (E%=0.247)

Q<sup>15</sup>N : quantité de <sup>15</sup>N (ppm)

E% : excès isotopique

**Tableau 7 :** Evolution de l'azote ammoniacal apporté au sol de Montauban sous forme de <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après 1 mois d'incubation à 25°C et avant ajout de lisier.

*Evolution of the ammoniacal-N applied into the soil (Montauban) as <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after 1 month incubation at 25 °C and before slurry application.*

Après un mois d'incubation, 86% du <sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub> apporté ont été nitrifiés. La part restante est réorganisée (14%). Il ne reste dans le sol aucune trace du <sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub> initialement présent. Le sol utilisé pour l'ensemble des essais (Montauban) possède donc une forte activité nitrifiante. D'autre part, l'excès isotopique des nitrates (18.15%), inférieur à l'excès de départ de l'ammonium (56.8%) met clairement en évidence la formation de nitrates à partir de l'azote du sol.

Au cours de l'essai 5, le marquage du compartiment « nitrate » n'est réalisé qu'au moment de l'ajout de lisier.

Les résultats obtenus au cours des essais 4 et 5 sont reportés dans le Tableau 8. Les quantités de <sup>15</sup>N des compartiments N-NO<sub>3</sub> et N-organique ne sont pas modifiées de façon notable sous l'influence d'un apport de lisier. La nitrification de 10 à 12 ppm de N-NO<sub>3</sub> (cf Tableau 5) à partir de l'azote ammoniacal du lisier permet d'expliquer la diminution du E% <sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub> qui, dans le cas de l'essai 4, passe de 18.2% (témoin sans lisier) à 17.1% (traitement avec lisier). Les évolutions minimales mesurées en terme de Q<sup>15</sup>N sont peu exploitables dans la mesure où les pourcentages de recouvrement en <sup>15</sup>N sont légèrement supérieurs à 100% : respectivement 102.4 (±2.8) et 101.2 (±3.8) pour les essais 4 et 5.

Cette stabilité de l'azote du sol est un second résultat qui suggère fortement que *les éventuelles variations constatées dans les différents compartiments azotés du sol après apport de lisier sont plutôt dues à des transformations de l'azote exogène et non à des modifications des formes azotées initialement présentes dans le sol*. Bien que notre objectif ne soit pas de réaliser un suivi azoté à moyen ou long terme, il aurait été souhaitable de pouvoir renouveler et prolonger un essai similaire afin de vérifier les informations sur le devenir de ce « pool » nitrate. Quel est le devenir respectif des nitrates initialement présents dans le sol (marqués) et des nitrates issus de l'azote ammoniacal du lisier ?

**Conditions initiales ( $t_0$ )**

Essai	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N-NO <sub>3</sub>			N-organique			NTK		
	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N
4	5.6	0.185	0.01	143.5	18.15	26.05	1682	0.247	4.15	1705	1.73	29.50
5	1.7	0.091	0.0015	139.1	4.30	5.98	1704	0.013	0.22	1773	0.207	3.67

**( $t_0 + 72$  h)**

Essai	Cellule	[NAT] <sub>i</sub> ppm N	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			N-NO <sub>3</sub>			N-organique		
			QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N	QN	E%	Q <sup>15</sup> N
4	1	0	1.3	0.194	0.0025	149	18.19	27.14	1614	0.275	4.44
	2	297	172	0.116	0.199	147	17.13	25.20	1799	0.244	4.39
	3	337	201	0.087	0.175	155	17.10	26.54	1799	0.237	4.26
	4	387	242	0.088	0.213	158	17.18	27.11	1670*	0.238	3.97*
	5	421	272	0.074	0.201	153	17.12	26.14	1797	0.233	4.19
	6	471	320	0.071	0.226	162	17.10	27.68	1789	0.230	4.11
5	1	0	5.5	0.064	0.0035	149	4.285	6.40	1584	0.011	0.174
	2	294	143	0.031	0.0044	151	4.115	6.21	1784	0.010	0.178
	3	337	179	0.021	0.0037	151	nd	nd	1806	0.010	0.180
	4	388	223	0.0205	0.0046	147	3.975	5.84	1800	0.009	0.162
	5	418	256	0.020	0.0051	148	4.00	5.92	1792	0.008	0.143
	6	461	296	0.017	0.0050	148	4.14	6.13	1789	0.012	0.214

[NAT]<sub>i</sub> : concentration initiale en azote ammoniacal total dans le sol après apport de lisier – NTK : azote total (Kjeldahl)

E% : excès isotopique

Q<sup>15</sup>N : quantité de <sup>15</sup>N (ppm)

nd : non déterminé

\* : valeur aberrante

**Tableau 8** : Influence de l'azote ammoniacal apporté (NAT) par le lisier de porc sur l'azote initialement présent dans le sol au cours d'incubations (72 h) en cellule de mesure : suivi de l'azote 15 après marquage préalable de l'azote du sol à l'aide de <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (essai 4) et de <sup>15</sup>N-KNO<sub>3</sub> (essai 5).

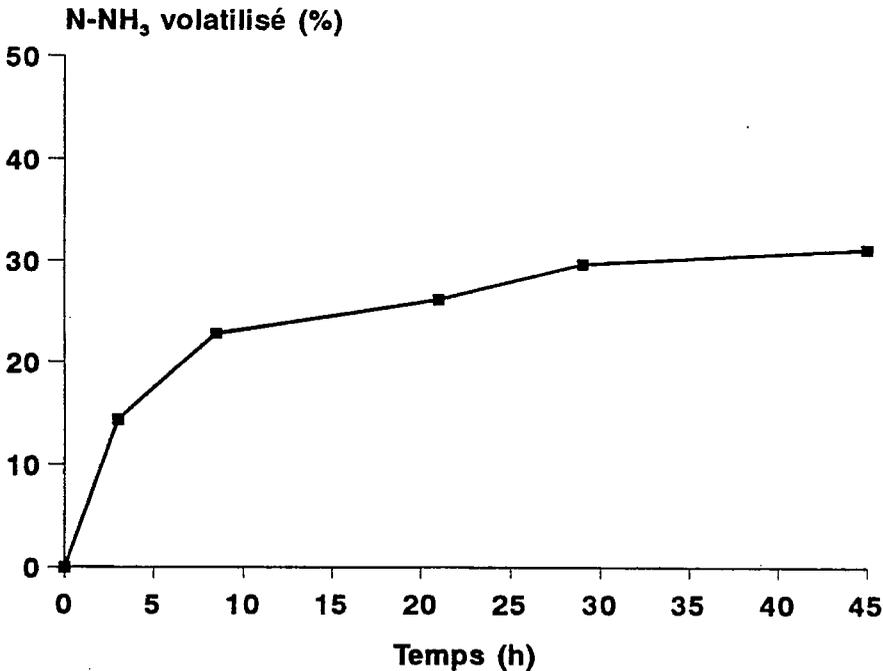
*Effect of ammoniacal-N applied in pig slurry on soil endogenous nitrogen within 72 h experiments using volatilization chambers : study of the fate of nitrogen-15 following soil nitrogen labelling using <sup>15</sup>N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (expt 4) and <sup>15</sup>N-KNO<sub>3</sub> (expt 5).*

### III.5. Bilans sol-air au champ

L'apport du lisier (marqué) a été réalisé à hauteur de 285 kg NAT.ha<sup>-1</sup>. Après cinq semaines d'expérimentation, la production de ray-grass a atteint 5.5 tonnes de matières sèches par hectare (cv=7% entre les trois micro-parcelles expérimentales). Les quantités initiales de nitrates dans le sol (avant essai) sont de 207 kgN-NO<sub>3</sub>.ha<sup>-1</sup> (88 ppm).

Les analyses isotopiques (N-total Kjeldahl) réalisées sur les échantillons de sol carottés entre 25 et 50 cm de profondeur n'ont pas révélé la présence de <sup>15</sup>N. L'azote apporté par le lisier qui ne s'est pas volatilisé s'est par conséquent stabilisé dans les 25 premiers cm du sol.

Les pertes cumulées d'ammoniac durant 48 h après épandage sont en moyenne de 76 ± 8 kgN.ha<sup>-1</sup> sous les tunnels 1,2 et 3, soit environ un quart de l'apport. Il est possible que les quantités volatilisées obtenues sous les tunnels 1 et 2 soient plus faibles du fait du non renouvellement de la solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de piégeage et de ce fait d'une moins bonne efficacité de piégeage à long terme, contrairement aux solutions d'H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (tunnel 3) qui ont été renouvelées régulièrement (3, 8.5, 21, 29 et 48h) après épandage (Fig. 5).



**Figure 5 :** Bilan azoté Air/Sol/Plante au champ après apport de lisier : volatilisation cumulée de N-NH<sub>3</sub> (% du N-ammoniacal apporté) - tunnel n°3.

*Air/Soil/Plant nitrogen balance following field slurry application : cumulative NH<sub>3</sub>-N loss (% ammoniacal-N applied) - tunnel n°3.*

	Micro-parcelle n°1								Micro-parcelle n°2							
	Parties aériennes	Collets	Racines (+ sol)	N-total SOL	N-NH <sub>3</sub> Volatilisé	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SOL	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SOL	N-org. SOL	Parties aériennes	Collets	Racines (+sol)	N-total SOL	N-NH <sub>3</sub> volatilisé	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SOL	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SOL	N-org. SOL
MS (t.ha <sup>-1</sup> )	6.0	0.85	6.93	2400	—	2400	2400	2400	5.22	1.17	1.02	2725	—	2725	2725	2725
N (%)	3.90	2.83	0.78	0.306	—	0.0012	0.0133	0.296	3.93	2.54	0.59	0.271	—	0.0009	0.014	0.247
QN (kg.ha <sup>-1</sup> )	234.0	24.0	54.0	7344	75.0	28.8	319.2	7104	205.1	29.7	60.2	7385	68.0	24.5	381.5	6730
E %	0.572	0.526	0.425	0.054	3.7	0.09	0.363	0.034	0.843	0.767	0.638	0.077	3.96	0.104	0.653	0.046
Q <sup>15</sup> N (kg.ha <sup>-1</sup> )	1.34	0.126	0.23	3.96	2.77	0.026	1.16	2.41	1.73	0.23	0.04	5.68	2.69	0.025	2.49	3.1
Q <sup>15</sup> N départ %	12.2	1.1	2.0	36.0	25.2	0.2	10.5	21.9	14.8	2.0	0.3	48.5	23.0	0.2	21.2	26.5
Ndff %	14.5	13.4	10.8	1.4	94.1	2.2	9.24	0.9	20.9	19.0	15.8	1.9	98.3	2.6	16.2	1.1

Apports azotés : micro-parcelle n°1 : 280 kg N-NH<sub>4</sub>.ha<sup>-1</sup> soit 11.0 kg <sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub>.ha<sup>-1</sup> (E% = 3.93)  
micro-parcelle n°2 : 291 kg N-NH<sub>4</sub>.ha<sup>-1</sup> soit 11.7 kg <sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub>.ha<sup>-1</sup> (E% = 4.03)

Tableau 9 : Suivi de l'azote ammoniacal du lisier après épandage au champ sur ray-grass : bilan du <sup>15</sup>N retrouvé dans l'air, la plante et le sol.  
*Air, plant and soil nitrogen balance following <sup>15</sup>N-labelled pig slurry application on ray-grass.*

Les résultats obtenus à partir des analyses isotopiques des différents compartiments marqués (deux micro-parcelles) sont rassemblés dans le Tableau 9.

Au début de l'essai, le  $^{15}\text{N}$  contenu dans le lisier est sous forme ammoniacale ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ). La volatilisation de  $\text{NH}_3$ , mesurée durant 48 h après application du lisier, représente 24.1% (CV =6.5%) de l'azote ammoniacal marqué apporté. Les excès isotopiques de l'ammoniac volatilisé (E%=3.7 & 3.96%) sont très proches des excès isotopiques du N-ammoniacal de départ (E%=3.93 & 4.03), ce qui confirme les premiers résultats obtenus en laboratoire (chapitre IV).

Après cinq semaines, 16.2% (cv=7.8%) de l'azote ammoniacal apporté ont été utilisés par la plante pour sa croissance et 42.2% (cv=20.9%) sont retrouvés dans le sol. Les nitrates représentent 15.8% (cv=46%) de l'azote ammoniacal apporté et environ 37% de l'azote du sol. L'azote réorganisé représente quant à lui 23.8% (cv=11.6%) de l'azote ammoniacal apporté soit environ 56% de l'azote du sol. *Après cinq semaines il reste moins de 1% du  $^{15}\text{NAT}$  apporté sous la forme ammoniacale.*

Les bilans  $^{15}\text{N}$ -NAT ont été exprimés en fonction de l'azote ammoniacal volatilisé, de l'azote total contenu dans la plante et de l'azote total du sol. Les pourcentages de recouvrement ainsi obtenus sont respectivement de 76.5 et 86.3% pour les micro-parcelles 1 et 2. Le défaut de bilan moyen de l'azote ammoniacal apporté par le lisier est de 18.6% (cv=8.5%). L'utilisation du traceur a mis en évidence une organisation importante de l'azote ammoniacal du lisier après cinq semaines. Les hypothèses permettant d'expliquer ce défaut de bilan sont la dénitrification et/ou l'existence d'une forme minérale non échangeable comme cela a été discuté précédemment. Sur des durées d'incubation longues (4000 h), Mamo *et al.* (1993) ont montré qu'un prétraitement du sol (6% d'argiles) à l'aide d'un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique ( $\text{HF-HCl}$ ) préalablement à l'étape de minéralisation (Kjeldahl) avait permis d'augmenter la teneur en N-total de manière importante.

L'observation des Ndff confirme que la totalité de l'ammoniac volatilisé (94-98%) provient effectivement de l'azote ammoniacal du lisier. Environ 15 à 20% de l'azote total contenu dans les parties aériennes (ray-grass) sont issus de ce pool azoté. Seulement 9 à 16% de l'azote nitrique présent dans le sol proviennent du N-ammoniacal du lisier probablement du fait de la teneur importante en nitrates initialement présents dans le sol (207 kgN.ha<sup>-1</sup> sur 0-25cm).

#### IV. CONCLUSION

Au cours de ces travaux, le devenir de l'azote ammoniacal, contenu dans un lisier de porc et apporté sur un échantillon de sol, a été étudié en laboratoire lors d'incubations de 72 h en cellule de mesure à température ambiante.

L'ammoniac volatilisé et l'azote ammoniacal résiduel en fin d'expérience représentent 80 à 90% de l'azote ammoniacal apporté selon les doses épandues. Ces pourcentages de recouvrement indiquent un défaut de bilan attribué majoritairement à une fixation et/ou une organisation partielles de l'azote ammoniacal apporté. Il n'a pas été possible de déterminer l'importance relative de l'un ou l'autre de ces processus. Sur le terrain, 24% du  $^{15}\text{N}$ -NAT apporté par le lisier ont été réorganisés après cinq semaines d'essai.

Le marquage isotopique de l'azote du sol à l'aide de  $^{15}\text{N}$ -( $\text{NH}_4$ ) $_2$ SO $_4$  et  $^{15}\text{N}$ -KNO $_3$  préalablement à l'apport du lisier nous a permis de mettre en évidence une grande stabilité de l'azote minéral et organique initialement présent dans le sol sous l'effet d'un apport de lisier.

Selon la concentration en NAT de départ dans le sol après ajout de lisier, une augmentation ou une diminution de la teneur initiale en azote nitrique a été observée. L'apport de doses faibles (< 300–500 ppm NAT) s'est traduit par une augmentation de la teneur en nitrates (+10 à 30 ppm N-NO $_3$ ). Au cours de deux essais, le défaut de bilan en NAT ( $\approx$  -50 ppm) a été en partie expliquée par une augmentation de la teneur en nitrates.

Sous l'effet de doses plus importantes (> 300–500 ppm NAT), une diminution des teneurs en azote nitrique, atteignant 22 à 36% des N-NO $_3$  initialement présents (84 à 100 ppm) a été mesurée.

Ce phénomène serait la double conséquence (i) d'une diminution voire d'une inhibition de la nitrification (préférentiellement au niveau de l'étape de nitritation) et/ou (ii) d'une transformation des nitrates initialement présents. Concernant ce dernier point, la mise en place d'un processus de dénitrification est probable bien que nous n'ayons pas pu le mettre en évidence expérimentalement.

Compte tenu de l'intensité des pertes d'azote par volatilisation de NH $_3$  au cours de ces essais (15 à 30% du NAT apporté selon le cas), les défauts de bilan de N-ammoniacal mesurés (5 à 20% du NAT apporté) ne sont pas négligeables. Des défauts de bilans similaires (18.6%) ont été mis en évidence sur le terrain à partir du lisier marqué.

Mis à part un recours aux techniques quantitatives de marquage isotopique, la quantification de l'azote ammoniacal organisé n'est pas mesurable précisément par dosage de la fraction N-organique. D'autre part, la détermination de l'azote ammoniacal non-échangeable nécessiterait une procédure analytique particulière. L'estimation de la volatilisation de NH $_3$  par la méthode indirecte, réalisée 72 h ou plus après apport du lisier, présente donc un risque certain d'erreur.

Dans ces conditions, le développement et l'utilisation de méthodes directes (analyse de l'air) est préférable pour quantifier les pertes azotées par volatilisation d'ammoniac.

En s'appuyant sur les techniques de marquages isotopiques ( $^{15}\text{N}$ ), couplées à la réalisation de bilans azotés sol-air, il devient possible de déterminer avec précision le devenir de l'azote ammoniacal du lisier après épandage. Parallèlement à la mesure directe des pertes gazeuses d'ammoniac, les fuites d'azote par dénitrification sont alors estimables avec précision par défaut de bilan  $^{15}\text{N}$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERNAL M.P. & ROIG A. (1993). Nitrogen transformations in calcareous soils amended with pig slurry under aerobic incubation. *J. Agric. Sci., Cambridge* **120**, 89-97
- BROADBENT F.E., TYLER K.B. & HILL G.N. (1957). Nitrification of ammoniacal fertilizers in some California soils. *Hilgardia* **27**, 247-267
- BURFORD J.R. (1976). Effect of the application of cow slurry to grassland on the composition of the soil atmosphere. *J. Sci. Food Agric.* **27**, 115-126
- CAMERON K.C. & HAYNES R.J. (1986). Retention and movement of nitrogen in soils. In *Mineral nitrogen in the plant-soil system* (Ed. T.T. Kozlowski), pp. 166-220. Academic Press Inc. London, New-york.
- CHUNG J.-B. & ZASOSKI R.J. (1993). Effect of high ammonium levels on nitrification, soil acidification, and exchangeable cation dynamics. *Commun. soil Sci. Plant Anal.* **24**, 2123-2135
- COOPER J.E. (1975). Nitrification in soils incubated with pig slurry. *Soil Biol. Biochem.* **7**, 119-124
- DEVLOO O. (1994). *Nitrification de l'azote des lisiers de porcs dans un procédé de traitement par le sol. Suivi du pilote Solepur*. Mémoire Ingénieur, ENESAD - CEMAGREF, 47 pages.
- DRURY C.F. & BEAUCHAMP E.G. (1991). Ammonium fixation, release, nitrification, and immobilization in high- and low-fixing soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 125-129
- FLOWERS T.H. & ARNOLD P.W. (1983). Immobilization and mineralization of nitrogen in soils incubated with pig slurry or ammonium sulphate. *Soil Biol. Biochem.* **15**, 329-335
- GERMON J.C., GIRAUD J.J., CHAUSSOD R. & DUTHION C. (1979). Nitrogen mineralisation and nitrification of pig slurry added to soil in laboratory conditions. In *Modelling nitrogen from farm wastes* (Ed. J.D.R. Gasser), pp. 170-184. Applied Science Publishers, London.
- GUIRAUD G. (1984). Contribution du marquage isotopique à l'évaluation des transferts d'azote entre les compartiments organiques et minéraux dans les systèmes sol-plante. *Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*.
- HAYNES R.J. (1986a). Nitrification. In *Mineral nitrogen in the plant-soil system* (Ed. T.T. Kozlowski), pp.127-157. Academic Press Inc. London, New-york.
- HAYNES R.J. (1986b). The decomposition process : mineralization, immobilization, humus formation, and degradation. In *Mineral nitrogen in the plant-soil system* (Ed. T.T. Kozlowski), pp.52-109. Academic Press Inc. London, New-york.
- KIRCHMANN H. & LUNDVALL A. (1993). Relationship between N immobilization and volatile fatty acids in soils after application of pig and cattle slurry. *Biol. Fertil. Soils* **15**, 161-164
- 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

- MAMO M., TAYLOR R.B. & SHUFORD J.W. (1993). Ammonium fixation by soil and pure clay minerals. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **24**, 1115–1126
- McINTOSH T.H. & FREDERICK L.R. (1958). Distribution and nitrification of anhydrous ammonia in a Nicollet sandy clay loam. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **22**, 402–405
- MOAL J.-F., MARTINEZ J. MAROL C. & GUIRAUD G. (1994a). A direct incorporation of N-15 labelled ammonium sulphate into a pig slurry : a laboratory experiment on NH<sub>3</sub> volatilization. *Bioresource Technology* **48**, 87–89
- MOAL J.-F., MARTINEZ J. MAROL C. & GUIRAUD G. (1994b). Soil-air nitrogen balance using 15-N labelled pig slurry during volatilization studies. In *proceeding of the International Conference on Agricultural Engineering. AgEng '94, Milan, Italie, 1*, pp. 6–7.
- NOMMIK H. (1957). Fixation and defixation of ammonium in soils. *Acta Agric. Scand.* **7**, 395–436
- NOMMIK H. & VAHTRAS K. (1982). Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. In *Nitrogen in agricultural soils* (Ed. F.J. Stevenson), pp.123–171. Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin.
- PAUL J.W. & BEAUCHAMP E.G. (1989). Biological changes in soil beneath a dairy cattle slurry layer : the effect of volatile fatty acid oxidation on denitrification and soil pH. In *Nitrogen in organic wastes applied to soil* (Eds. J.Aa. Hansen & K. Henriksen), pp. 261–270. Academic Press, London.
- PAUL J.W., BEAUCHAMP E.G. & ZHANG X. (1993). Nitrous and nitric oxide emissions during nitrification and denitrification from manure-amended soil in the laboratory. *Can. J. Soil Sci.* **73**, 539–553
- RECOUS S. (1988). Dynamique de l'azote en sol cultivé : organisation microbienne des formes ammoniacale et nitrique, conséquences sur l'utilisation de l'azote des engrais par une culture de blé. *Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I*.
- SHAVI A. (1988). Control of nitrification rate by increasing ammonium concentration. *Fertilizer Research* **17**, 177–188
- SMITH J.H. (1967). Nitrogen gradients and nitrification associated with decomposing corn plants and barley straw in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **31**, 377–379



## CONCLUSION GENERALE

*« Etre audacieux dans la  
formulation des hypothèses mais  
humbles devant les faits. »*  
(Oswald Avery, qui identifia  
l'ADN comme support de  
l'hérédité)



Le travail présenté dans ce mémoire constitue une première étude des émissions d'ammoniac consécutives aux épandages de déjections animales en France. Bien que le processus de volatilisation de  $\text{NH}_3$  soit identifié de longue date et quantifié dans quelques situations particulières (pays européens et nord américains), le manque d'études et d'informations expérimentales relatives aux conditions agricoles françaises a suscité l'élaboration d'un programme de recherche sur ce thème.

La mise au point d'une méthode de mesure directe des émissions ammoniacales, à partir de lisiers (essentiellement d'origine porcine), a été entreprise lors d'expérimentations réalisées au champ et en conditions contrôlées de laboratoire.

Sur le terrain, une grande *variabilité* du processus de volatilisation a été observée selon les conditions pédo-climatiques propres à chaque essai. La volatilisation de  $\text{NH}_3$  après épandage de lisier est apparue comme un *phénomène important*. L'utilisation de tunnels de ventilation a permis de mesurer des émissions allant de 5 à 75% de l'azote ammoniacal apporté. L'élaboration de cinétiques de volatilisation nous informe sur le caractère *rapide* du processus : en moyenne, 75% des pertes mesurées, ont eu lieu durant les 15 premières heures qui ont suivi l'application du lisier.

L'analyse statistique des données pédo-climatiques, enregistrées sur le terrain au cours d'une année complète d'essais, fait ressortir le rôle prépondérant de la *température*. Ainsi, 60% des variations de volatilisation de  $\text{NH}_3$  ont pu être attribués à des modifications de la température de l'air. Les conséquences de ces interactions sont visibles à l'échelle annuelle : les pertes d'azote par volatilisation de  $\text{NH}_3$  sont environ deux fois supérieures au cours de la saison estivale (fin du printemps/été). A l'échelle journalière, plusieurs cas expérimentaux ont permis d'observer également une corrélation entre les pics de température de l'air et les taux de volatilisation ( $\text{kg N-NH}_3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Notons ici que la température du sol, enregistrée dans les premiers centimètres de l'horizon de surface, influe également sur le dégagement d'ammoniac ( $r^2=50\%$ ) et que la température doit être considérée globalement (air+sol).

L'analyse de données « terrain » met également en évidence une influence importante de la teneur du lisier en matières sèches sur la volatilisation d'ammoniac ( $r^2=59\%$ ). La volatilisation de  $\text{NH}_3$  augmente avec le *taux de matières sèches* de l'effluent. Ceci a pu être vérifié en conditions contrôlées au laboratoire.

Un modèle statistique tenant compte, à la fois du taux de matières sèches et de la température du sol permet d'expliquer 90% des quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées au champ ( $\text{kg N-NH}_3 \cdot \text{ha}^{-1}$ ).

L'étude, en laboratoire, de l'influence des caractéristiques des lisiers sur la volatilisation de l'ammoniac apporte des informations nouvelles par rapport aux études antérieures qui avaient orienté leurs travaux sur l'influence des conditions pédo-climatiques ou sur le mode d'application des lisiers.

Une similitude entre les pourcentages de volatilisation de  $\text{NH}_3$  et les pourcentages de disparition des *acides gras volatils* ( $\text{R}-\text{COOH}$ ) initialement présents dans le lisier a été observée. Ceci laisse supposer l'existence de sels ammoniacaux du type  $\text{R}-\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  dans le milieu. Ces transferts de matières expliquent aussi les évolutions du *pH* de l'effluent qui sont observées en cours d'incubation en cellule de mesure. Sachant que le *pH* intervient sur l'équilibre ammonium/ammoniac, et par conséquent sur le potentiel de volatilisation, une nouvelle relation entre le *pH* et le rapport  $[\text{AGV}]/[\text{NAT}]$  a été proposée.

Sur le terrain, il n'est pas apparu de lien réel entre les doses d'azote ammoniacal apportées et les quantités de  $\text{NH}_3$  volatilisées, compte tenu probablement du rôle prépondérant de la température et du taux de matières sèches du lisier. Par contre, en conditions contrôlées, une corrélation forte existe entre ces deux paramètres (volatilisation et dose d'azote ammoniacal apportée -  $r^2=0.975$ ). La dose de N-ammoniacal apportée peut-être modifiée par des variations de volume de lisier épandu ou des variations de la concentration en azote ammoniacal des lisiers épandus. Les essais ont montré que l'effet « volume » est plus significatif vis à vis des émissions de  $\text{NH}_3$  que l'effet « concentration ». Le développement d'une surface d'échange plus grande dans le premier cas favorise la volatilisation de l'ammoniac de façon plus importante qu'une augmentation de la pression partielle en  $\text{NH}_3$  dans le lisier (due à une augmentation de la concentration en NAT).

Nous avons retenu, à l'issue de cette partie du travail, trois paramètres importants pour exprimer le potentiel d'un lisier « à volatiliser » : le *pH*, le taux de matières sèches (% massique) et la dose de N-ammoniacal apportée au sol.

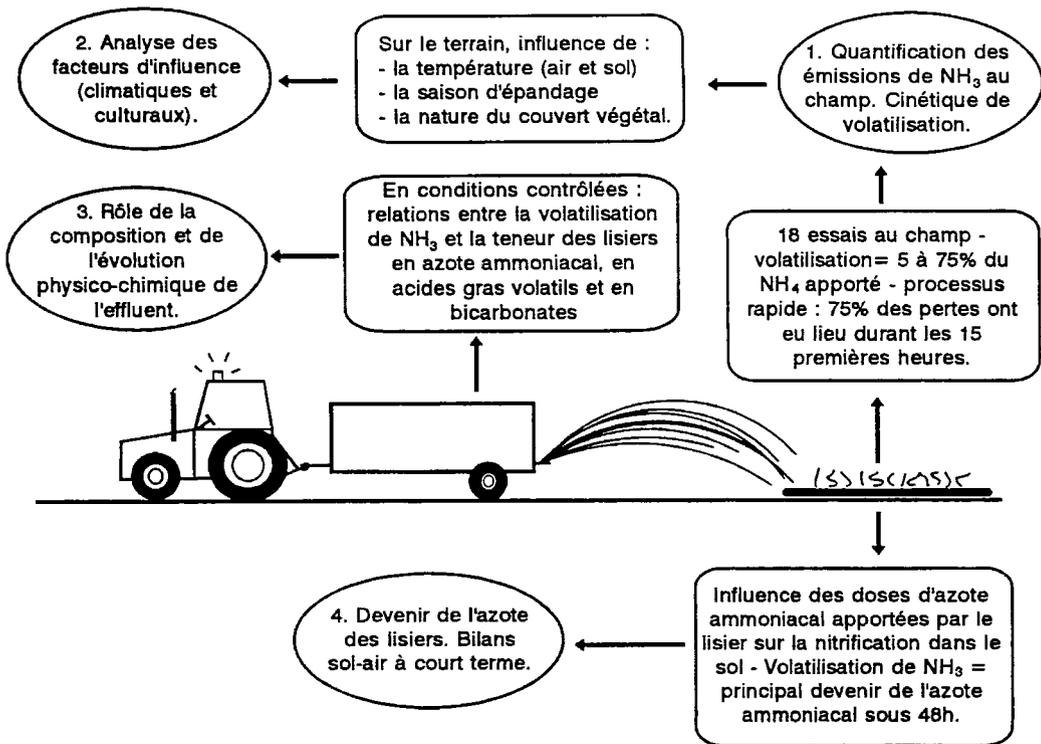
Le marquage isotopique avec  $^{15}\text{N}$  nous informe sur le devenir de l'azote ammoniacal du lisier après épandage. Sur des courtes durées d'incubation (48 h), la volatilisation de  $\text{NH}_3$  représente l'unique devenir de l'azote ammoniacal apporté. Dans ces conditions, l'estimation des pertes d'azote par la voie atmosphérique basée sur l'emploi d'une méthode indirecte (défaut de bilan NAT) est possible. Lors d'essais de plus longue durée, l'obtention de pourcentages de recouvrement de l'azote ammoniacal apporté inférieurs à 100% (80 à 90%) indique l'existence d'autres voies possibles (dénitrification, réorganisation et/ou fixation). Ce phénomène a également été observé au champ lors d'un essai de plus longue durée (1 mois) suite à la réalisation d'un bilan « sol/plante/atmosphère ».

L'utilisation du traceur  $^{15}\text{N}$  permet de mettre en évidence l'absence surprenante de transformations de l'azote du sol sous l'effet de doses importantes (300–470 ppm) d'azote ammoniacal exogène provenant du lisier.

L'hypothèse d'une dénitrification partielle à court terme ainsi que l'obtention d'une fraction ammoniacale « non-échangeable » après apport de lisier au sol, nécessitent d'être vérifiées et quantifiées par des études supplémentaires. *L'évolution de la nitrification* dans le sol selon la dose de lisier épandue constitue une information nouvelle qui devra faire l'objet d'approfondissements particuliers. Ce dernier point représente un enjeu important car il concerne la disponibilité de l'azote nitrique pour les cultures selon les doses de N-ammoniacal apportées. Sur ce point précis, des études supplémentaires menées à partir de lisiers marqués ( $^{15}\text{N}$ ) sont indispensables. L'épandage des déjections animales, milieux « vivants » entraîne des conséquences sur les transformations de l'azote dans le sol qui sont à l'heure actuelle assez peu connues.

Ce travail de thèse constitue la première partie d'une étude plus globale qui s'intéresse aux émissions gazeuses issues des déjections animales et qui vise à neutraliser ces émissions ( $\text{NH}_3$ ). Nos voisins néerlandais envisagent de réduire de 70% les émissions d'ammoniac d'origine agricole en l'an 2000, par rapport aux données de 1980. Il est également possible que se mette en place, dans les années à venir, une réglementation européenne relative à ce type d'émissions. Les quantités d'ammoniac émises à l'échelle régionale bretonne ainsi que les conditions susceptibles d'influencer ces émissions sont maintenant mieux cernées.

Sur le plan expérimental, l'obtention de références méthodologiques, dans le domaine des émissions gazeuses d'origines agricoles, est encore nécessaire. La méthodologie basée sur l'utilisation des tunnels de ventilation présente l'avantage d'être aisément maîtrisable dans son ensemble. Il est souhaitable que les équipes concernées par l'évaluation des émissions d'ammoniac (Instituts, Chambres d'Agriculture,...) soient amenées à utiliser ce type de matériel, comme cela est déjà le cas à l'INRA. A la suite des expérimentations présentées dans ce mémoire, il reste, en effet, un travail important à mener pour déterminer l'influence de la gestion des effluents (stockage, traitement), des pratiques d'épandage (enfouissement, injection, rampe d'épandage) et d'autres facteurs climatiques (température de surface, vitesse du vent, rayonnement) sur la volatilisation de l'ammoniac.



## CONCLUSION

# Les Études du Cemagref

Cette collection éditée des travaux scientifiques du Cemagref, thèses, comptes rendus de recherches regroupés en quatre séries qui correspondent aux quatre nouveaux départements scientifiques du Cemagref :

- **Gestion des milieux aquatiques** (anc. série *Ressources en eau*),
- **Équipements pour l'eau et l'environnement** (anc. séries *Hydraulique agricole, Gestion des services publics, Montagne*),
- **Gestion des territoires** (anc. séries *Forêt, Montagne, Production et économie agricoles*),
- **Équipements agricoles et alimentaires** (anc. série *Équipement des IAA*).

Ces séries font suite aux publications ventilées en sept rubriques jusqu'à fin 1993.

## ■ Série Equipements pour l'eau et l'environnement

N°14 - *Modélisation, analyse et commande optimale LQR d'un canal d'irrigation* - 1994, 220 p. - 210 F.

N°15 - *Étude de la formation d'un lit torrentiel* - 1994, 538 p. - 345 F.

N°16 - *Instrumentation d'un site avalancheux* 1995, 220 p. - 210 F.

N°17 - *Modélisation statistique de la prévision des défaillances sur les conduites d'eau potable* - 1995, 248 p. - 210 F.

N°18 - *Conception et calcul de barrages de correction torrentielle* - 1995, 288 p. - 245 F.

N°19 - *Entretien en micro-irrigation* - 1995, 72 p. - 120 F.

N°20 - *Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage* - 1995, 232 p. - 210 F.

Études déjà parues :

### Hydraulique agricole (anc. série)

N°3 - *Secteurs de référence drainage. Recueil des expérimentations* - 1988, classeur 20x26, 92 fiches. - 150 F.

N°4 - *Fonctionnement hydrologique et hydraulique du drainage souterrain des sols temporaires engorgés : débits de pointe et modèle SIDRA* - 1989, 334 p. - 250 F.

N°5 - *Transferts hydriques en sols drainés par tuyaux enterrés. Compréhension des débits de pointe et essai de typologie des schémas d'écoulement* - 1989, 322 p. - 250 F.

N°6 - *Réseaux collectifs d'irrigation ramifiés sous pression. Calcul et fonctionnement* - 1989, 140 p. - 150 F.

N°7 - *Géologie des barrages et des retenues de petites dimensions* - 1992, 144 p. - 200 F.

N°8 - *Estimation de l'évapotranspiration par télédétection. Application au contrôle de l'irrigation* - 1990, 248 p. - 250 F.

N°9 - *Hydraulique à l'interface sol/drain* - 1991, 336 p. - 250 F.

N°10 - *Le fonctionnement du drainage : approche pédo-hydraulique* - 1991, 248 p. - 200 F.

N°11 - *Mise en valeur des sols difficiles. Drainage et après-drainage des argiles vertes* 1991, 140 p. - 150 F.

N°12 - *Colmatage des drains et enrobages : état des connaissances et perspectives* - 1991, 152 p. - 200 F.

N°13 - *Guide pour le diagnostic rapide des barrages anciens* - 1992, 100 p. - 150 F.

### Gestion des services publics (anc. série)

N°1 - *Économie et organisation à l'échelle départementale du financement du renouvellement des réseaux d'eau potable* - 1991, 76 p. - 150 F.

### Montagne (anc. série)

N°1 - *Éléments d'hydraulique torrentielle* - 1991, 280 p. - 300 F.

N°2 - *Aspects socio-économiques de la gestion des risques naturels* - 1992, 152 p. - 150 F.

N°5 - *Rhéologie des boues et laves torrentielles - Étude de dispersions et suspensions concentrées* - 1993, 416 p. - 400 F.





Les émissions azotées gazeuses ( $\text{NH}_3$ ) liées aux épandages de lisier soulèvent de nombreuses interrogations et préoccupent actuellement les comités techniques.

En effet, la volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers, consécutive à l'épandage sur les terres agricoles, contribue à diminuer leur valeur fertilisante et à augmenter la charge polluante de l'air.

Deux études, l'une menée sur le terrain et l'autre en laboratoire ont été réalisées afin de préciser l'importance des émissions d'ammoniac et les facteurs qui influencent ce processus.

ISBN 2-85362-412-9

Prix : 210 F TTC



9 782853 624121