

Dynamique de l'azote et émissions de N₂O dans un versant agricole du bassin de l'Orgeval

Guillaume Vilain^{1*}, Josette Garnier¹, Nicolas Flipo², Gaëlle Talleg³, Fayçal Rejiba¹,
Julien Tournebize³, Pierre Cellier⁴,
Benjamin Mercier¹, Anun Martinez¹, Olivier Tronquart¹, Céline Decucq⁴

¹ UMR Sisyphe 7619 CNRS-UPMC Sisyphe, 4 place Jussieu, 75005 Paris

² Centre de Géosciences, Systèmes Hydrologiques et Réservoirs, Mines ParisTech 33 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau

³ UR Cemagref Hydrosystèmes et bioprocédés, Parc de Tourvoie, 92163 Antony Cedex⁴
UMR 1091 INRA-AgroParisTech Environnement et Grandes Cultures, 78850 Thiverval-Grignon

*guillaume.vilain@upmc.fr

1 Introduction

L'oxyde nitreux (N₂O) est un gaz à l'état de trace dans l'atmosphère, agissant à la fois comme un gaz à effet de serre et étant impliqué dans la destruction de l'ozone stratosphérique (Ravishankara et al., 2009). L'oxyde nitreux est produit principalement par deux processus microbiens, comme intermédiaire obligatoire de la dénitrification et en tant que sous-produit lors de la nitrification (Knowles, 2000). Des recherches récentes ont suggéré que les pratiques agricoles représentent environ 60% des émissions anthropiques d'oxyde nitreux (Smith et al., 2007). Outre les émissions directes (directement du sol vers l'atmosphère), les émissions indirectes de N₂O peuvent également avoir lieu, résultant des flux d'azote provenant des terres agricoles jusqu'aux éco-hydrosystèmes adjacents. Ces émissions sont maintenant reconnues comme représentant une composante quantitativement importante du budget mondial en N₂O provenant des activités agricoles (Mosier et al., 1998) mais restent accompagnées d'une grande incertitude. Dans le bassin de la Seine, les premiers bilans conduisent à un chiffre d'environ 10% (Garnier et al., 2009).

En raison des transports verticaux et latéraux potentiels et du transport convectif vers les eaux souterraines, le N₂O n'est pas nécessairement produit à l'endroit même où les prélèvements sont réalisés. Il peut être lessivé de la zone non saturée où il est produit par la nitrification (Mühlherr et Kevin M. Hiscock, 1998a; Spalding et Parrott, 1994) et / ou la dénitrification (Spalding et Parrott, 1994). Afin d'estimer la fraction d'azote appliquée qui sera perdue par lessivage et ruissellement, l'IPCC (2006) utilise une valeur par défaut NLEACH = 0.3 (avec une gamme d'incertitude de 0.1 à 0.8). La méthodologie de l'IPCC propose un concept de facteur d'émission associé aux émissions indirectes de N₂O résultant du lessivage de l'azote, appelé EF₅. Ce facteur EF₅ est divisé en trois sous-catégories, selon le site d'émission du N₂O : (i) eaux souterraines ou drainage de surface (EF_{5g}), (ii) rivière (EF_{5r}) et (iii) zones estuariennes côtières (EF_{5e}) ; la combinaison des trois composantes étant égale au facteur d'émission EF₅ :

$$EF_5 = EF_{5g} (0.0025) + EF_{5r} (0.0025) + EF_{5e} (0.0025) = 0.0075 \text{ kgN}_2\text{O-N kg}^{-1} \text{ d'azote lessivé.}$$

Le facteur d'émission EF_{5g} pour les émissions de N₂O provenant des aquifères est basé sur les concentrations en N₂O dans les eaux souterraines, en partant du postulat que le dégazage de tout le N₂O dissous se produit après écoulement des eaux souterraines par convection dans les puits, sources, cours d'eau ou réseau de drainage (Mosier et al., 1998). En se basant sur une récente compilation de données provenant de plusieurs études (par exemple, Hiscock et al., 2003; Reay et al., 2005; Sawamoto et al., 2005), l'IPCC (2006) a révisé à la baisse le facteur d'émission par défaut des émissions indirectes de N₂O associées au lessivage de l'azote et au ruissellement (EF₅), soit de 0,025 à 0,0075 kgN₂O-N kg⁻¹ d'azote lessivé. Compte tenu de ces études récentes, la valeur par défaut de l'EF_{5g} a été corrigée à 0,0025 kgN₂O-N kg⁻¹ d'azote lessivé, mais reste cependant associé à une large gamme d'incertitude (0.0005 à 0.025) en raison de la

variabilité naturelle des processus et un manque des données pour réduire la marge d'incertitude de ce coefficient EF5g.

Ce n'est que récemment que des données sur les concentrations de N₂O dissous et sur les processus de production de N₂O, sa réduction et son transport dans les eaux souterraines ont été accumulées à partir de mesures de terrain (par exemple, Höll et al., 2005; Osaka et al., 2006) et en utilisant les techniques isotopiques (par exemple 15N, Clough et al., 2006; Clough et al., 2007). Par conséquent, peu de données sont actuellement disponibles et des recherches complémentaires restent nécessaires afin de mieux documenter ces processus d'émission.

Au cours de cette étude, nous avons mesuré à la fois les émissions directes de N₂O provenant des sols agricoles et les concentrations en N₂O dans les eaux souterraines. Le but de cette était de clarifier les voies d'émissions directes et indirectes de N₂O à la fois verticalement à partir de la surface du sol et transversalement en partant d'un plateau agricole jusqu'aux zones ripariennes en bordure de rivière et de déterminer la source du N₂O présent dans l'aquifère étudié.

Enfin, les mesures nous ont permis de réévaluer le facteur de l'IPCC (EF5g) et estimer les émissions indirectes de N₂O provenant d'un aquifère régional.

2 Site d'étude : le bassin versant de l'Orgeval

L'étude a été conduite dans le bassin versant de l'Orgeval (bassin de la Seine) approximativement à 70km à l'est de Paris, drainé par l'Orgeval (ordre 3 de Strahler). Le climat est semi-océanique, avec des précipitations annuelles aux alentours de 700 mm et une température ambiante moyenne de 4°C en hiver et 19°C en été. Le mois le plus froid est janvier (température moyenne de l'air 0.6°C) et le plus chaud août (température moyenne de l'air 18°C). La plus grande partie de la surface du bassin de l'Orgeval (104 km²) est couverte d'un dépôt loessien (plus de 10 m d'épaisseur). Cette couche supérieure est enrichie en profondeur par des calcaires et la couche inférieure enrichie en argile, à l'origine d'une nappe superficielle et de sols imbibés en hiver à cause de la faible perméabilité du sol.

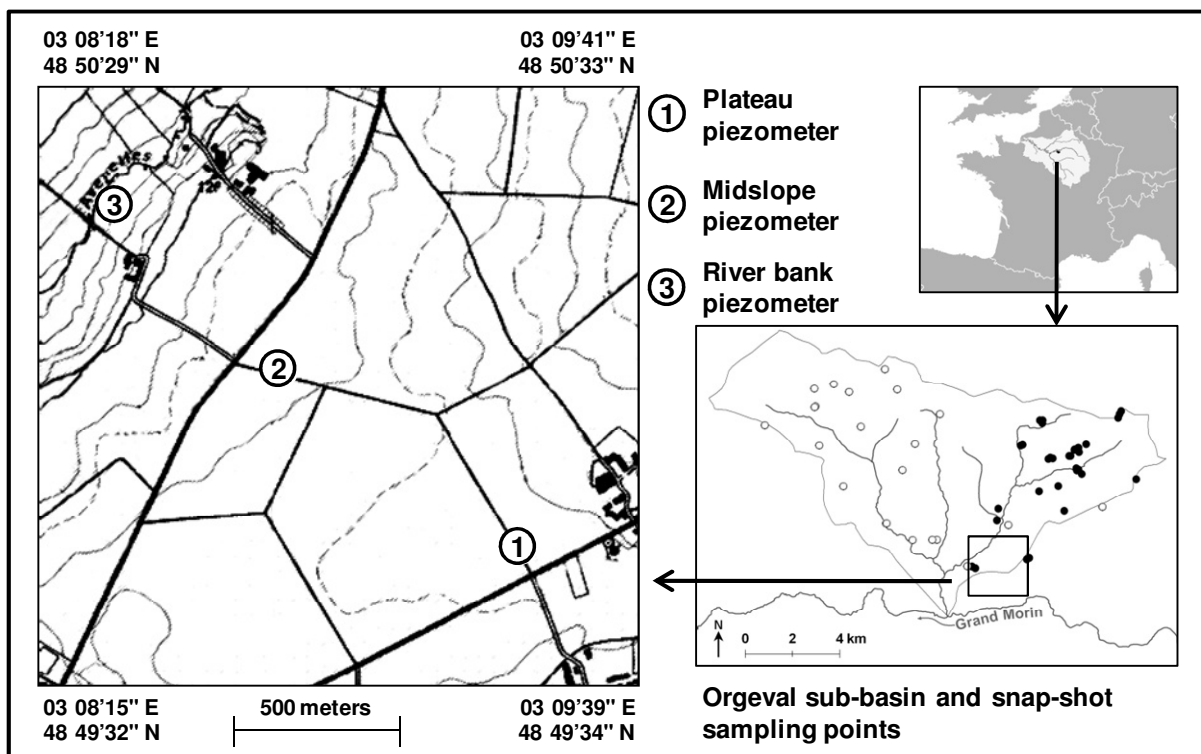


Figure 1 : Localisation du site d'étude et transect piézométrique à gauche. Les parcelles d'étude des émissions directes de N₂O sont situées entre les piézomètres 2 et 3.

2.1 Parcelles d'étude des émissions directes de N₂O

De février à juillet 2008, la parcelle la plus haute (A) était cultivée avec du blé (fertilisée avec 121 kN ha⁻¹ en trois applications entre février et avril) et la parcelle la plus basse (B) avec de l'orge (fertilisée avec 80 kg N ha⁻¹ en février) (Tableau 1). D'août à mars 2009, les deux parcelles étaient en inter-culture d'avoine (parcelle A) et d'avoine + féveroles (parcelle B). Enfin, d'avril à août 2009, les deux parcelles étaient cultivées avec du maïs, fertilisées avec 185 kg N ha⁻¹ en avril.

2.2 Transect piézométrique

Des piézomètres ont été installés le long d'un transect partant d'un plateau agricole vers la rivière (pente moyenne, 2,2%), dans trois positions le long de la pente (figures 1): (i) Plateau, (ii) Milieu de pente et (iii) Bordure de rivière. Ces piézomètres (profondeur, 3-15 m), atteignant les eaux souterraines phréatiques de la Brie.

3 Matériel et méthodes

3.1 Emissions directes de N₂O

Les mesures d'émissions de N₂O par les sols ont été conduites à un rythme hebdomadaire à bi-mensuel de mai 2008 à août 2009 en utilisant la technique des chambres d'accumulation statiques (Hutchinson et Livingston, 1993). Cinq séries de cinq chambres (50 cm × 50 cm × 30 cm) ont été enfoncées dans le sol à une profondeur approximative de 15 cm, le long de la pente, et laissées en place tout au long du cycle cultural. Les chambres ont été retirées uniquement lors des travaux du sol comme la fertilisation ou la récolte. Quand la végétation dépassait la hauteur des chambres, celles-ci ont été surmontées de rehausses de 50 cm de hauteur.

Le principe des chambres d'accumulation est de fermer hermétiquement le volume au-dessus d'une surface émettant ou consommant du gaz, de sorte que le gaz ne puisse pas s'échapper. Pour cela, pour chaque mesure, les chambres sont fermées à l'aide d'un couvercle hermétique équipé d'un septum permettant le prélèvement du gaz après accumulation. Le taux d'enrichissement en gaz est alors contrôlé périodiquement, quatre échantillons de gaz sont prélevés dans chaque chambre (0, 10, 20, 30 minutes après fermeture ou 0, 30, 60, 90 minutes lorsque les rehausses sont en place) avec une seringue Terumo® et transférés dans un flacon vidé de 12.5 mL (Labco Exetainer®).

3.2 Concentrations en N₂O dissous dans l'aquifère

Le niveau et la qualité des eaux souterraines ont été suivis à intervalles d'environ une semaine ou bimensuel à partir du printemps 2008 au printemps 2010. L'eau souterraine a été échantillonnée à l'aide d'une pompe immergée, en vidant le piézomètre avant le prélèvement, afin d'éliminer l'eau stagnante.

L'eau prélevée est alors transférée dans un flacon en PVC de 2L pour le transport vers le laboratoire. Les échantillons d'eau pour le dosage du carbone organique dissous (DOC) ont été recueillies dans des flacons en verre après filtration sur filtres GF / F Whatman grillés (0,4 µm de porosité, 500°C pendant 4 h) et acidifiés sur le terrain (0,1 ml H₂SO₄ 4 M dans 30 mL). Les échantillons d'eau pour le dosage du N₂O dissous sont recueillis dans des flacons en verre de 100 mL, sans bulles d'air, et fixés au HgCl₂ 6% afin de stopper toute activité biologique, et sont ensuite scellés avec un septum en caoutchouc et un anneau en métal. Les échantillons d'eau pour le dosage du NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, PO₄³⁻ ont été analysés après filtration (GF / F) et conservation à -18 ° C. L'oxygène dissous a été déterminée sur le terrain à l'aide d'un oxymètre portable (YSI Pro20); le pH et la température ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre portatif (Bioblock 93286 IP 67) couplé à une sonde de température.

3.3 Mesures chimiques

3.3.1 Formes inorganiques de l'azote

L'ammonium et le nitrate contenu dans l'eau interstitielle du sol ont été extraits par agitation de 5g de sol avec une solution de KCl 1M pendant 2h. Les suspensions ont ensuite été centrifugées pendant 10 minutes à 3000 tours/min et le surnageant récupéré. Les extractions ont été conservées à -10°C jusqu'à l'analyse.

L'ammonium (NH_4^+) a été mesuré sur eau filtrée (GF/F 0.7 μm de porosité) à l'aide d'un analyseur automatique (Quattro) selon la méthode au bleu d'indophénol de Slawyk et MacIsaac (1972).

Les nitrates (NO_3^-) ont été mesurés sur eau filtrée, après réduction au cadmium en nitrites (NO_2^-), qui ont été mesurés par la méthode à la sulfanilamide selon Jones (1984).

Les nitrites (NO_2^-) ont été mesurés avant la réduction au cadmium.

Les analyses du contenu en $\text{C}_{\text{organique}}$ total et N_{total} , ainsi que la granulométrie du sol ont été effectuées au laboratoire de l'INRA d'Arras (Institut National de Recherches Agronomiques, <http://www.rras.inra.fr/>) selon les normes NF ISO 10694 and NF X 31-107 respectivement.

3.3.2 N_2O dissous

Un échantillon de 20mL est introduit dans une ampoule et dégazé à l'aide d'un gaz vecteur (mélange Argon-Méthane), capturé dans un piège thermorégulé. Après désorption, les concentrations de N_2O sont déterminées en triplicat avec un Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG) de type Perichrom (ST 200) équipé d'une électrode à capture d'électron.

3.3.3 N_2O gazeux

Les concentrations en N_2O dans les échantillons de gaz ont été analysées au laboratoire à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3800) couplé à un détecteur à capture d'électrons (ECD). La séparation des gaz s'effectue dans une pré-colonne et une colonne remplie au Hayesep Q 80/100. Les concentrations sont alors calculées en comparant les aires des pics avec ceux obtenus avec les étalons N_2O (0.205 ; 0.540 et 3.30 ppm) et les flux de N_2O sont déterminés en calculant la pente de la droite de régression linéaire des concentrations de N_2O en fonction du temps (Livingston et Hutchinson, 1995).

3.3.4 Analyses du Carbone Organique Dissous (DOC)

Le carbone organique dissous a été analysé à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (Aurora 1030 analyseur de COT, OI-analytique) avec une précision de $\pm 0,01$ ppm.

3.3.5 Analyses statistiques

Toutes les analyses statistiques ont été réalisées avec XLSTAT. Les coefficients de corrélation de Pearson ont été déterminés entre NO_3^- , NH_4^+ , WFPS et les émissions de N_2O . Une relation significative a été acceptée avec un niveau de probabilité de $P < 0.05$. Les différences entre les points de prélèvement ont été analysées à l'aide du test de Mann-Whitney à $P < 0.1$.

4 Résultats et discussion

4.1 Emissions directes de N_2O par les sols agricoles

Les émissions de N_2O ont été les plus importantes en position de Bas de Pente, variant de 0.3 à 105.8 $\text{gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ (moyenne, $11.0 \pm 16.9 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$) et les plus faibles dans la bande enherbée, variant de -0.9 à $8.0 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ (moyenne, $1.3 \pm 1.9 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$) (Figure 2b). Les émissions de N_2O étaient intermédiaires en position de Plateau et de Pente n°1 et 2, montrant une gamme de valeurs allant de 0.1 à $46.6 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ avec des moyennes de 2.9 ± 2.6 , 3.0 ± 2.8 and $5.1 \pm 7.1 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$, respectivement (Figure 2b). Durant la période post-fertilisation (avril-mai 2009), les flux de N_2O ont augmenté jusqu'à un maximum de $105.8 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$ dans la position de Bas de Pente. Ces flux importants ont eu lieu quand les concentrations en NO_3^- (et NH_4^+) dans le sol étaient importantes, après le premier gros épisode pluvieux suivant la fertilisation. Durant l'automne et l'hiver 2008-2009, des flux négatifs ont été mesurés (de -0.06 à $-0.86 \text{ gN-N}_2\text{O ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$), indiquant que le sol peut également être un puits de N_2O en réduisant le N_2O atmosphérique.

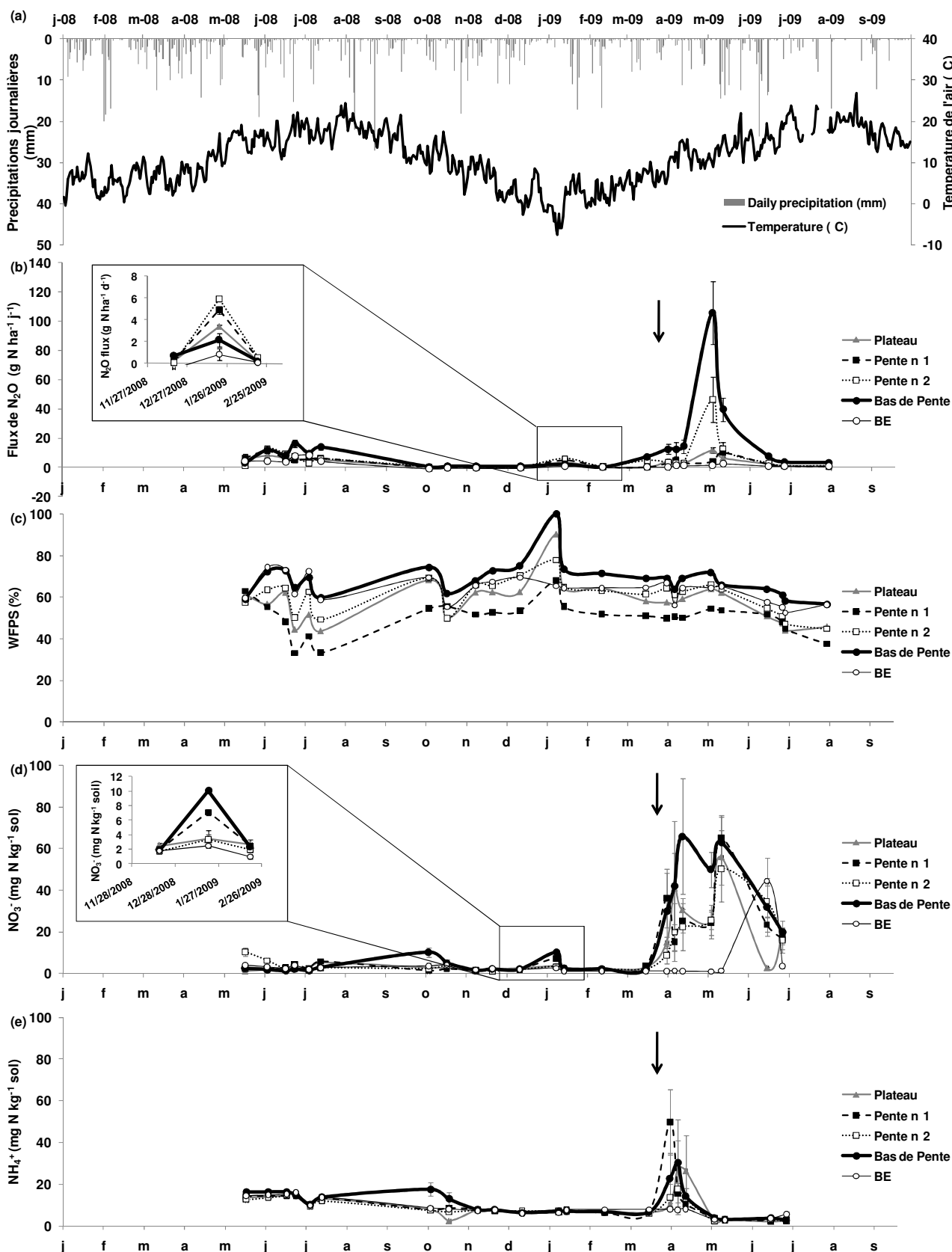


Figure 2 : (a) Pluviométrie (barres grises) et température, (b) Flux de N₂O (moyenne des cinq chambres), (c) WFPS du sol, (d), teneur en NH₄⁺ et (e) teneur en NO₃⁻ du sol le long du continuum étudiée à partir de la position de plateau jusqu'à la zone riveraine. Les flèches indiquent les événements de fertilisation. Les barres d'erreur représentent les écarts types.

Le budget annuel de N₂O budget a ainsi été estimé à 1.1 ± 0.5 kgN-N₂O ha⁻¹ an⁻¹ pour la position de Plateau, 1.1 ± 0.6 kgN-N₂O ha⁻¹ an⁻¹ pour la position de Pente n°1, 1.9 ± 1.2 kgN-N₂O ha⁻¹ an⁻¹ pour la position de Pente n°2, 4.0 ± 2.2 kgN-N₂O ha⁻¹ an⁻¹ pour la position de Bas de Pente et 0.5 ± 0.4 kgN-N₂O ha⁻¹ an⁻¹ pour la bande enherbée. Les émissions de N₂O ayant lieu durant le mois après fertilisation ont représenté 50% du total annuel des émissions de N₂O pour les positions de Bas de Pente et de Pente n°2, alors qu'elles ne représentaient pour cette même période que 10% pour la bande enherbée non fertilisée, c'est-à-dire environ 1/12 de l'année et ne montraient pas de changement comparé au reste de l'année. Dans les positions de Plateau et de Pente n°1, ces émissions post-fertilisation durant ce même mois ont représenté 23% et 13% du budget annuel respectivement (Figure 2b).

4.2 Facteurs de contrôle des émissions directes de N₂O

La Figure 3 montre la dépendance des émissions de N₂O au contenu en NO₃⁻ du sol. Deux séries de données peuvent clairement être identifiées, (i) une série correspondant à un niveau « bruit de fond » de teneur en NO₃⁻ dans les sols, moins de 6.5 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ sol, avec aucune tendance claire entre les émissions de N₂O et le contenu en NO₃⁻ du sol, et (ii) une série de données avec une relation linéaire significative entre les émissions de N₂O fluxes et le contenu en NO₃⁻ du sol ($r^2 = 0.41$; $n=27$), ce dernier correspondant aux périodes d'émissions de N₂O associées à la fertilisation ou au dégel. Pourtant dans les deux classes, les émissions de N₂O s'étendent de 0 à 20 g N-N₂O ha⁻¹ j⁻¹.

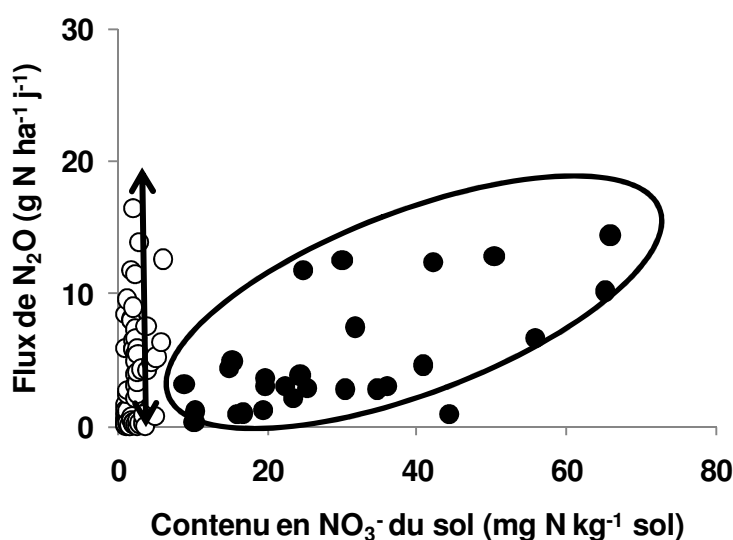


Figure 3. Relation entre les émissions de N₂O et les teneurs en NO₃⁻ du sol. Deux ensembles de données sont identifiés: (i) en ronds blancs NO₃⁻ dans le sol <6.5mg N kg⁻¹ sol et (ii) en ronds noirs supérieur à 6,5 mg N kg⁻¹ eu sol. L'ellipsoïde montre l'orientation de la seconde série de données ($r^2 = 0,41$, $n = 27$) et la flèche indique l'amplitude des variations de flux pour la première série de données.

Aucune relation n'a été trouvée entre les concentrations en NH₄⁺ du sol, le contenu en carbone organique du sol et les émissions de N₂O. L'influence du WFPS sur les émissions de N₂O a également été explorée et a clairement mis en évidence que les flux les plus importants de N₂O dominent entre 50% et 70% WFPS, avec une grande variabilité. Les résultats démontrent un maximum d'émissions de N₂O près de 60% WFPS (Figure 4).

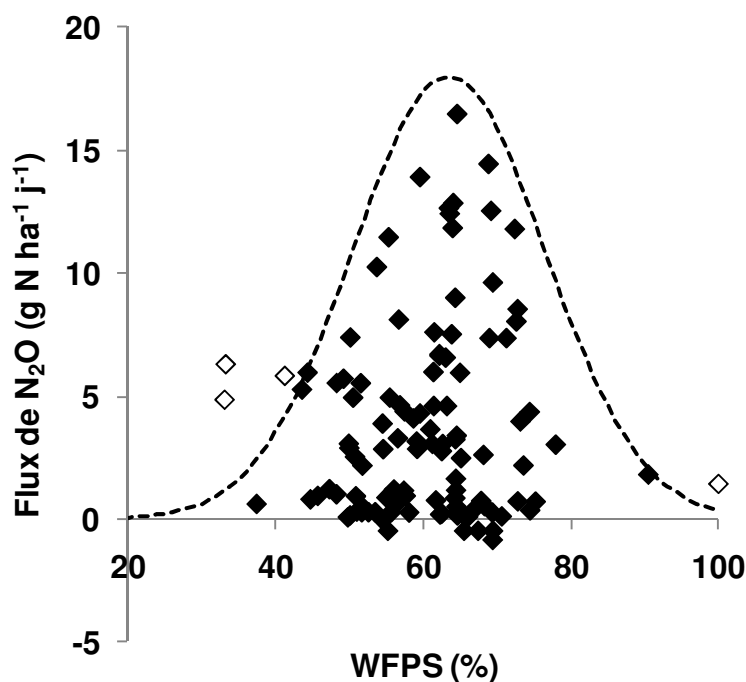


Figure 4. Relations entre les flux de N_2O et le WFPS du sol pour tous les points d'échantillonnage. La ligne en pointillés est une courbe Gaussienne indiquant l'enveloppe des flux de N_2O répartis selon le WFPS.

Concernant le rôle joué par la position dans le paysage durant la période d'étude, les émissions cumulatives de N_2O en position de bas de Pente s'élèvent à quatre fois celles retrouvées sur le Plateau ou en position de pente n°1 et sont deux fois supérieures à celles retrouvées en position de Pente n°2. Aucune différence significative n'a été trouvée entre les émissions de N_2O des points de pente et plateau ($P < 0.1$; test de Mann-Whitney), mais les émissions dans la position de Bas de Pente ont été statistiquement différentes et supérieures à celles retrouvées sur le Plateau ou en position de Pente n°1 et 2 ($P < 0.1$).

Les niveaux de WFPS rencontrés ici, dans la gamme de 45-75%, exprimant indirectement une faible tension d'oxygène dans le sol, ont révélé être associés aux émissions de N_2O les plus élevées (voir Figure 4), près des conditions d'anoxie favorables à une dénitrification incomplète. Ces flux importants de N_2O survenant à des valeurs de WFPS supérieures à 60% (voir Figure 4) sont en accord avec le modèle établi par Davidson (1991), qui propose également un maximum d'émissions de N_2O à 60% WFPS, tout comme Davidson et Schimel (1995). A ce taux d'humidité, la nitrification et la dénitrification contribueraient à peu près à part égale à la production de N_2O (Davidson, 1991). Dans la présente étude, les plus hauts taux de production de N_2O , trouvés entre 50 et 70% WFPS, pourraient résulter de conditions favorables à la fois pour la nitrification et la dénitrification et coïncidant avec une haute disponibilité en azote (NO_3^- et NH_4^+) en raison de la fertilisation ou du dégel. En dessous de 50% WFPS, les faibles flux de N_2O , malgré de fortes concentrations en NO_3^- dans le sol, sont plus souvent dus à la nitrification alors qu'au-delà de 70% WFPS, lorsque les émissions de N_2O des sols sont faibles, elles découlent d'une dénitrification plus complète avec une production N_2 .

4.3 Teneurs en N_2O dissous dans les eaux souterraines

Les concentrations en N_2O dissous dans les trois piézomètres ont toujours été en très large saturation avec les conditions d'équilibre atmosphérique (la saturation dans l'eau variant de 0.35 à 0.5 $\mu g N_2O-N L^{-1}$ en fonction de la température). Ces concentrations diminuent avec la position du piézomètre le long de la pente, avec une moyenne de $37,4 \pm 11,8 \mu g N_2O-N L^{-1}$ pour le piézomètre du Plateau et, respectivement, $11,1 \pm 2,7$ et $12,1 \pm 8,9 \mu g N_2O-N L^{-1}$ dans le piézomètre à mi-pente et en bordure de rivière; les valeurs médianes ont montré des tendances similaires, soit, $27,0 \mu g N_2O-N L^{-1}$, $8,9 \mu g N_2O-N L^{-1}$, et $3,8 \mu g N_2O-N L^{-1}$ pour le Plateau, mi-pente, et rivière respectivement, avec des valeurs significativement différentes les unes des autres (Mann-Whitney, $P < 0,05$).

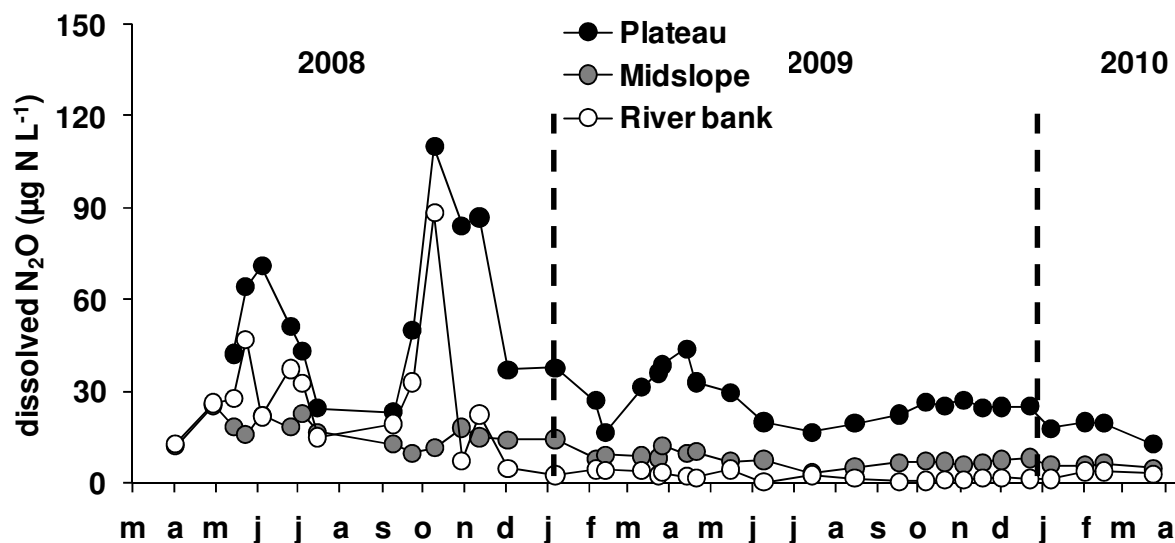


Figure 5: Variations temporelles des teneurs en N_2O dissous dans les trois piézomètres d'avril 2008 à avril 2010.

Les concentrations en N_2O dissous dans le piézomètre à mi-pente ne présentent aucune tendance saisonnière significative, au contraire des cas du plateau et de la rivière. Pour ces deux piézomètres, des variations importantes ont été principalement observées en 2008 avec des concentrations plus élevées au printemps (post-fertilisation) et à l'automne (premières pluies automnales) et des concentrations plus faibles en été et en hiver. La gamme de concentrations varie de 12,6 à 110,0 $\mu\text{g } N_2O\text{-N } L^{-1}$, 2 à 25,3 $\mu\text{g } N_2O\text{-N } L^{-1}$, et de 0,2 à 88,2 $\mu\text{g } N_2O\text{-N } L^{-1}$ pour les piézomètres Plateau, mi-pente, et en bordure de rivière respectivement (figure 5). En 2009, bien que les concentrations de N_2O aient également augmenté au printemps (avril 2009) et début de l'hiver (Novembre et Décembre 2009), les valeurs maximales ont été deux fois moins importantes qu'en 2008 (≈ 50 et $30 \mu\text{g } N_2O\text{-N } L^{-1}$, respectivement, pour les deux périodes) (figure 5).

4.4 Facteur d'émission EF_{5g} et émissions indirectes

Il y a pour les trois piézomètres une relation positive et significative entre les concentrations en NO_3^- et en N_2O dissous. Le facteur d'émission pour les eaux souterraines et les eaux de drainage, EF_{5g} , qui est l'une des trois composantes du facteur EF_5 , peut être exprimé comme le pourcentage de la concentration en $N_2O\text{-N}$ par rapport à la concentration en $NO_3^- \text{-N}$ lessivé. Ce ratio varie de 0.089% (piézomètre mi-pente) à 0.26% (Plateau), avec une valeur intermédiaire de 0.15% pour le piézomètre en bordure de rivière (Figure 6).

Le facteur EF_{5g} expérimental du piézomètre du plateau peut être considéré comme le plus représentatif (car non concerné par le dégazage le long des voies d'écoulements souterraines), en dépit de fortes variations autour de la droite de régression (Figure 6). Ainsi, la valeur de facteur EF_{5g} résultant de cette étude pour le plateau est en bon accord avec la valeur de 0.25% fournie par l'IPCC (2006).

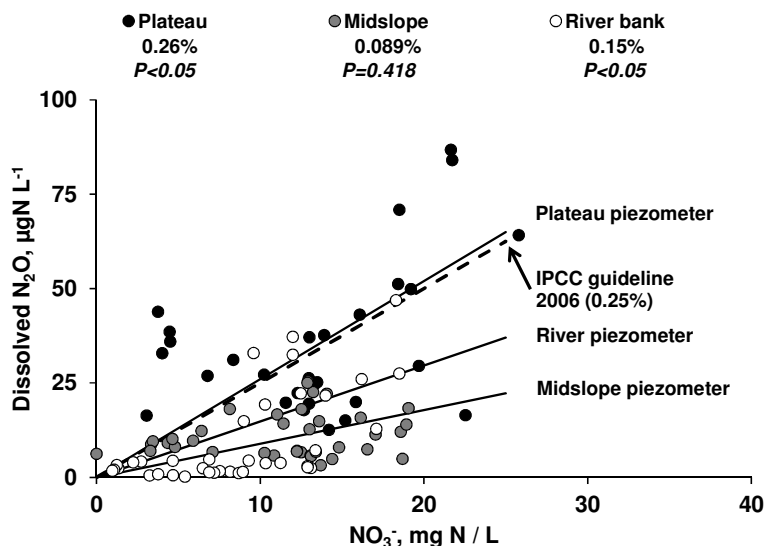


Figure 6: Relation entre les concentrations en N_2O dissous et les concentrations en nitrate dans les trois piézomètres. La ligne en pointillés représente la valeur révisée de l'IPCC 2006 pour le facteur EF_{5g} ($=0.25\%$). Les lignes droites représentent les droites de régression linéaires pour les trois piézomètres.

Les émissions indirectes de N_2O provenant des eaux souterraines peuvent être estimées à partir des données hydrogéologiques. En supposant que tout le N_2O dissous des eaux souterraines sera libéré dans l'atmosphère, et en utilisant les concentrations de N_2O journalières estimées sur la base des mesures à intervalle bimestriel et le débit d'eau journalier, pour le sous-bassin des Avenelles (4570 ha), le flux de N_2O indirect peut être estimé en utilisant la relation décrite par Verhoff et al. (1980) :

$$Flx = \frac{\sum C_i Q_i}{n \times a} \times 365$$

où Flx = flux de N_2O , en kg / an,

C_i = concentration journalière ($\mu g N_2O-N / m^3$),

Q_i = débit journalier (m^3 / s),

Q_m = débit moyen enregistré pour la période (m^3 / s).

Avec ce calcul, en tenant compte des valeurs d'avril 2008 à avril 2010, le flux de N_2O a été estimé à 161.5 kg $N_2O-N an^{-1}$, équivalent à 0.035 kg $N_2O-N ha^{-1} an^{-1}$.

Ce flux indirect estimé représente 1.8% des émissions directes par les sols agricoles ($2.0 kg N_2O-N ha^{-1} an^{-1}$) mesurées par la méthode des chambres d'accumulation. Ce flux indirect peut également être calculé en utilisant la méthodologie de l'IPCC. Avec cette méthode, le facteur d'émission $EF_{5g} = 0.0025$ est utilisé et multiplié par le facteur NLEACH = 0.3. Ce facteur, représentant la part d'azote apporté aux sols qui sera lessivée sous forme de NO_3^- . En prenant comme valeur d'application moyenne de fertilisant $130 kg N ha^{-1}$, nous pouvons alors estimer un flux d'émission de N_2O indirect = $0.3 (NLEACH) \times 130 (N \text{ appliqué}) \times 0.0025 (EF_{5g}) = 0.09 kg N_2O-N ha^{-1} an^{-1}$. Cette valeur estimée à partir des facteurs de l'IPCC représente le double de notre valeur basée sur les débits et les concentrations de N_2O dans les eaux souterraines, suggérant que (i) les facteurs de l'IPCC (EF_{5g} ou NLEACH) sont trop élevés ou (ii) la valeur mesurée à partir des flux hydrogéologiques est trop faible, bien qu'un facteur 3 soit tout à fait acceptable, compte tenu de la forte variabilité des mesures de N_2O .

4.5 Production et transfert du N_2O

L'oxygène est connu pour être le principal facteur contrôlant la nitrification et la dénitrification via l'activité et la synthèse des enzymes nitrifiantes et dénitrifiantes (Tiedje, 1988; Cébron et al, 2003). La relation entre les concentrations en N_2O dans l'aquifère et l'oxygène dissous (Figure 7) indique que les concentrations les plus élevées de N_2O ont été trouvées dans les eaux modérément appauvries en oxygène ($3-5 mg O_2 L^{-1}$),

conditions qui ne sont en effet favorables ni à une nitrification complète ni à une dénitrification complète (Cébron et al., 2005; Tallec et al., 2006; 2008).

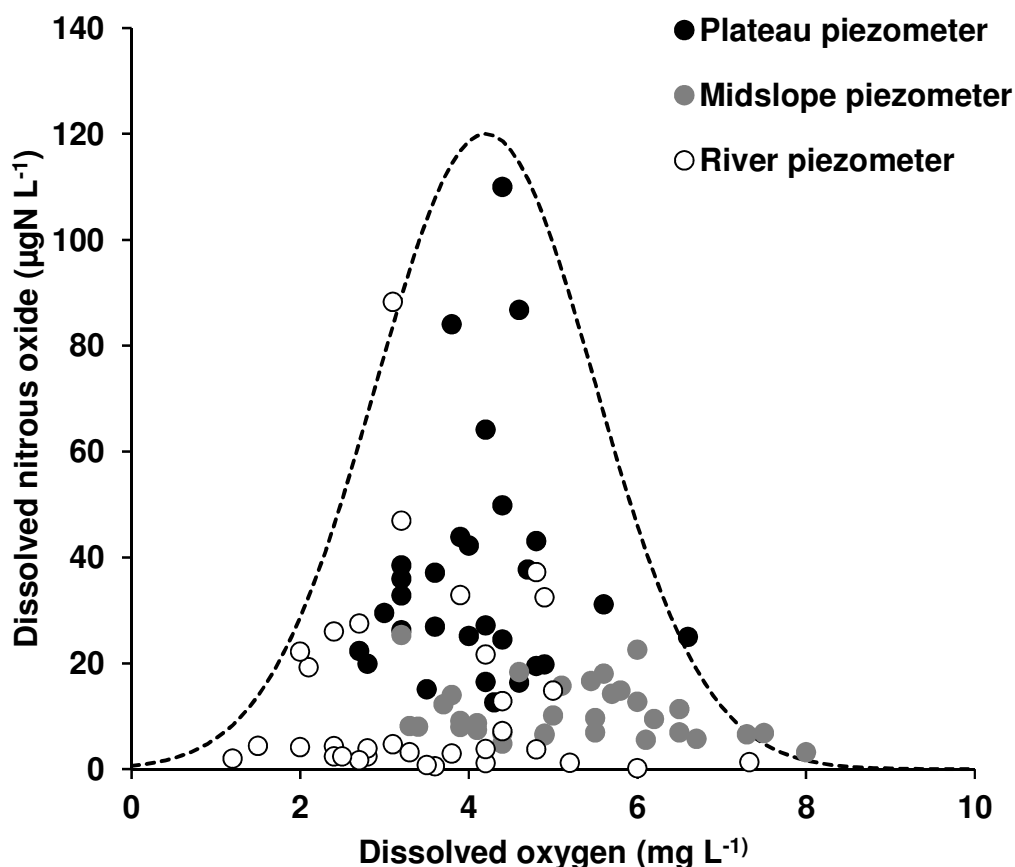


Figure 7: Relation entre les concentrations oxygène dissous et les concentrations en N_2O dissous pour les trois piézomètres. La gaussienne représente le contour des concentrations en N_2O en fonction des concentrations en O_2 dissous.

Les plus faibles concentrations en N_2O sont au contraire associées à un appauvrissement en oxygène extrême ou au contraire de fortes concentrations en oxygène dissous. Ces observations sont en accord avec diverses études (Goreau et al., 1980; Yoshida, 1988; Mühlherr et Hiscock, 1998), mais ne peuvent pas fournir des informations claires sur l'origine du N_2O dans les eaux souterraines.

Les relations entre les concentrations en N_2O -N dissous et NO_3^- -N montrent des corrélations positives pour l'ensemble des piézomètres (voir figure 6). Bien que la corrélation entre les concentrations en N_2O et NO_3^- pourrait soutenir l'hypothèse que la nitrification dans la zone oxygénée insaturée soit le mécanisme principal de la production du N_2O retrouvé les eaux souterraines, comme précédemment démontré par Ueda et al. (1993), Hiscock et al. (2003) et Mühlherr et Hiscock (1998), le N_2O pourrait aussi provenir d'une dénitrification incomplète du NO_3^- (Vilain et al., 2010; Vilain et al., in revision).

En ce qui concerne les variations saisonnières des concentrations en N_2O observées dans les eaux souterraines de notre site d'étude (voir figure 5), on peut considérer qu'il existe un niveau de fond d'environ $25 \mu\text{g } N_2O\text{-N } L^{-1}$ sur le plateau, qui pourrait résulter à la fois de la nitrification et la dénitrification, ce niveau de fond étant toutefois plus élevé que celui proposé par Höll et al. (2005).

Le carbone organique dissous (DOC) dans les piézomètres est connu pour être un facteur de contrôle principal de la dénitrification ; les plus fortes concentrations de N_2O ont été trouvées à des niveaux de DOC très faibles ($<2 \text{ mg } L^{-1}$) (Figure 8), en dessous du seuil critique inférieure d'environ $2\text{-}7 \text{ mg } L^{-1}$ qui a été signalé nécessaire pour promouvoir la dénitrification (Spalding et al., 1978; Obenhuber et Lowrance, 1991; Groffman et al., 1996).

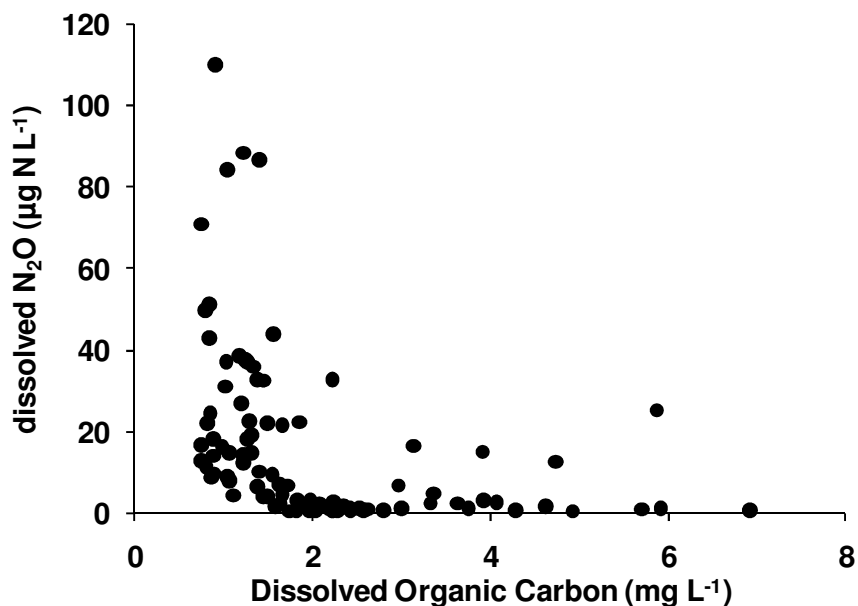


Figure 8: Concentrations en N₂O dissous vs. carbone organique dissous dans les piézomètres.

Cette faible concentration en carbone dissous, associé à une tension en oxygène sous-optimale, soutient l'hypothèse d'une dénitrification incomplète (avec formation de N₂O comme produit final au lieu de N₂) conduisant aux concentrations les plus élevées de N₂O dans l'aquifère. Toutefois, les plus fortes valeurs de N₂O dans les aquifères correspondent aux plus fortes émissions par les sols, plus particulièrement durant les deux périodes clés: après la fertilisation azotée et les fortes pluies d'automne, ce qui conduit aussi à penser que le N₂O produit dans les sols est par ailleurs lessivé vers les aquifères.

En résumé, un niveau de fond de production d'oxyde nitreux dans l'aquifère étudié pourrait provenir de l'association des deux processus majeurs du cycle de l'azote, la nitrification et la dénitrification, mais la dénitrification dans les sols peut devenir épisodiquement la principale source quand des conditions favorables (fertilisation, pluie, épisodes de gel / dégel, etc...) se produisent dans le sol, la dénitrification étant alors responsable des pics dans les eaux souterraines.

5 Conclusion

Dans le bassin de l'Orgeval, nous avons montré comment la position dans le paysage affecte les émissions cumulatives de N₂O. Le WFPS et les concentrations en NO₃⁻ dans le sol peuvent expliquer la plus grande part de la variabilité des flux de N₂O au cours de la période d'échantillonnage. Globalement, les émissions de N₂O annuelles sont de l'ordre de grandeur donné par l'IPCC, avec des pertes de N₂O de l'ordre de 0,57 à 2,16% de l'azote appliqué.

Les concentrations en oxyde nitreux dissous dans l'aquifère Brie étaient globalement entre 10 et 50 fois supérieures à la saturation et mettent clairement en évidence que les aquifères peuvent être des sources importantes de N₂O vers l'atmosphère. En considérant que la nitrification et la dénitrification pourraient être responsables des concentrations de fond en N₂O dans les eaux souterraines, les concentrations les plus élevées observées après fertilisation azotée et suite aux fortes pluies automnales pourraient provenir de la dénitrification plus que de la nitrification.

Ces concentrations élevées en N₂O dans l'aquifère étudié pourraient alors être émises dans l'atmosphère. Le montant annuel des émissions de N₂O par les eaux souterraines (appelées émissions indirectes), a été estimé à 0,035 ha kgN-N₂O⁻¹ an⁻¹, ce qui représente 1,8% des émissions directes par les sols dans les terres agricoles fertilisées étudiées ici. En conclusion, nous pouvons dire que les émissions de N₂O indirectes provenant des eaux souterraines ne représentent qu'une petite fraction du total des émissions de N₂O agricoles.

6 Références

- Cébron, A., Garnier, J., et Billen, G., 2005. Nitrous oxide production and nitrification kinetics by bacteria communities naturally present in river water (the lower Seine, France). *Aquat. Microb. Ecol* 41, 25–38.
- Clough, T. J., Addy, K., Kellogg, D. Q., Nowicki, B. L., Gold, A. J., et Groffman, P. M., 2007. Dynamics of nitrous oxide in groundwater at the aquatic-terrestrial interface. *Global Change Biology* 13, 1528–1537.
- Clough, T., Kelliher, F., Wang, Y., et Sherlock, R., 2006. Diffusion of ¹⁵N-labelled N₂O into soil columns: a promising method to examine the fate of N₂O in subsoils. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 1462–1468.
- Davidson, E. A., et Schimel, J. P., 1995. Microbial processes of production and consumption of nitric oxide, nitrous oxide and methane. *Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water*, 327–357.
- Davidson, E., 1991. Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems. *Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides and halomethanes*, 219–235.
- Garnier J., Billen G., Vilain G., Martinez A., Mounier E., Silvestre M., Toche F. (2009). Nitrous oxide (N₂O) in the Seine river and basin: observations and budgets. *Agric. Ecosyst. Environ.* 133 : 223–233. doi:10.1016/j.agee.2009.04.024.
- Goreau, T. J., Kaplan, W. A., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Valois, F. W., et Watson, S. W., 1980. Production of NO₂⁻ and N₂O by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. *Applied and Environmental Microbiology* 40, 526.
- Groffman, P., Howard, G., Gold, A., et Nelson, W., 1996. Microbial Nitrate Processing in Shallow Groundwater in a Riparian Forest. *Journal of Environmental Quality* 25(6), 1309-1316.
- Hiscock, K. M., Bateman, A. S., Muhlherr, I. H., Fukada, T., et Dennis, P. F., 2003. Indirect Emissions of Nitrous Oxide from Regional Aquifers in the United Kingdom. *Environmental Science & Technology* 37, 3507-3512.
- Höll, B. S., Jungkunst, H. F., Fiedler, S., et Stahr, K., 2005. Indirect nitrous oxide emission from a nitrogen saturated spruce forest and general accuracy of the IPCC methodology. *Atmospheric Environment* 39, 5959-5970.
- Hutchinson, G. L., et Livingston, G. P., 1993. Use of chamber systems to measure trace gas fluxes. *ASA special publication (USA)*.
- IPCC, 2006. In: Eggleston, H.A., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. (Eds.), *IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories*. Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. IGES, Japan.
- Jones, M. N., 1984. Nitrate reduction by shaking with cadmium: alternative to cadmium columns. *Water research (Oxford)* 18, 643–646.
- Knowles, R., 2000. Nitrogen cycle. *Encyclopedia of Microbiology: LP*, 379.
- Livingston, G. P., et Hutchinson, G. L., 1995. Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error. *Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water*, 14–51.
- Mosier, A., Kroeze, C., Nevison, C., Oenema, O., Seitzinger, S., et van Cleemput, O., 1998. Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 52, 225–248.
- Mühlherr, I. H., et Hiscock, K. M., 1998b. Nitrous oxide production and consumption in British limestone aquifers. *Journal of Hydrology* 211, 126-139.
- Obenhuber, D. C., et Lowrance, R., 1991. Reduction of nitrate in aquifer microcosms by carbon additions. *Journal of environmental quality* 20, 255.
- Osaka, K., Ohte, N., Koba, K., Katsuyama, M., et Nakajima, T., 2006. Hydrologic controls on nitrous oxide production and consumption in a forested headwater catchment in central Japan. *J. Geophys. Res* 111, G01013.
- Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., et Portmann, R. W., 2009. Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science* 326, 123.
- Reay, D. S., Smith, K. A., Edwards, A. C., Hiscock, K. M., Dong, L. F., et Nedwell, D. B., 2005. Indirect

- nitrous oxide emissions: Revised emission factors. *Journal of Integrative Environmental Sciences* 2, 153–158.
- Sawamoto, T., Nakajima, Y., Kasuya, M., Tsuruta, H., et Yagi, K., 2005. Evaluation of emission factors for indirect N₂O emission due to nitrogen leaching in agro-ecosystems. *Geophysical Research Letters* 32, L03403.
- Slawyk, G., et MacIsaac, J. J., 1972. Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. *Deep-Sea Res* 19, 521–524.
- Smith, P., Martino, D., Cai, Z., Gwary, D., Janzen, H., Kumar, P., McCarl, B., Ogle, S., O'Mara, F., Rice, C., et others, 2007. Agriculture. In: *Climate Change 2007, Mitigation, Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Eds B. Metz, OR Davidson, PR Bosch, R. Dave, LA Meyer). , 497-540. Cambridge University Press, Cambridge.
- Spalding, R. F., Gormly, J. R., et Nash, K. G., 1978. Carbon contents and sources in ground waters of the Central Platte Region in Nebraska. *Journal of Environmental Quality* 7, 428.
- Spalding, R. F., et Parrott, J. D., 1994. Shallow groundwater denitrification. *Science of the total environment* 141, 16–25.
- Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., et Gousailles, M., 2008. Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. *Bioresource Technology* 99, 2200-2209.
- Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., et Gousailles, M., 2006. Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: Effect of oxygenation level. *Water Research* 40, 2972-2980.
- Ueda, S., Ogura, N., et Yoshinari, T., 1993. Accumulation of nitrous oxide in aerobic groundwaters. *Water Research*.
- Verhoff, F. H., Yaksich, S. M., et Melfi, D. A., 1980. River nutrient and chemical transport estimation. *Journal of the Environmental Engineering Division* 106, 591–608.
- Vilain, G., Garnier, J., Tallec, G., et Cellier, P., 2010. Effect of slope position and land use on nitrous oxide (N₂O) emissions (Seine Basin, France). *Agricultural and Forest Meteorology* 150, 1192-1202.
- Vilain, G., Garnier, J., Tallec, G. et Tournebize, J. Indirect N₂O emissions from shallow groundwater in an agricultural catchment (Seine Basin, France). *Biogeochemistry*, in revision.
- Yoshida, N., 1988. ¹⁵N-depleted N₂O as a product of nitrification.