Modélisation biophysique des émissions de NO par les sols agricoles, spatialisation et impact sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale

Marie-Noëlle Rolland

▶ **To cite this version:**

Marie-Noëlle Rolland. Modélisation biophysique des émissions de NO par les sols agricoles, spatialisation et impact sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale. Océan, Atmosphère. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00325316

HAL Id: tel-00325316

https://theses.hal.science/tel-00325316

Submitted on 28 Sep 2008

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

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

Année 2008
N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité :

SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

Présentée par :

Marie-Noëlle ROLLAND

pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

sujet de la thèse :

MODÉLISATION BIOPHYSIQUE DES ÉMISSIONS DE NO PAR LES SOLS AGRICOLES, SPATIALISATION ET IMPACT SUR LA CHIMIE TROPOSPHÉRIQUE À L'ÉCHELLE RÉGIONALE

Soutenue le 29 mai 2008, devant le jury composé de :

D. Serça	Maître de conférences, CNRS-LA, Toulouse	Rapporteur
O. Van Cleemput	Professeur, University of Ghent	Rapporteur
N. Poisson	Ingénieur, ADEME, Paris	Examinatrice
O. Sanchez	Ingénieur, AIRPARIF, Paris	Examinateur
L. Picon	Professeur, Université Paris 6	Examinatrice
B. Gabrielle	Professeur, AgroParisTech	Invité
M. Beekmann	Directeur de Recherche, CNRS-LISA, Créteil	Co-directeur de thèse
P. Cellier	Directeur de Recherche, INRA-EGC, Grignon	Directeur de thèse

UMR INRA AgroParisTech Unité EGC - Route de Thiverval BP 01 - F-78850 THIVERVAL GRIGNON

Un grand merci à...

...l'ADEME et l'INRA pour avoir financé ce travail de recherche.

...l'ancien directeur de l'Unité EGC, Pierre Cellier de m'avoir accueilli à Grignon et au nouveau directeur, Enrique Barriuso, de m'avoir laissé occuper un grand bureau toute *seule* pour finir ma thèse.

...mes mentors : de nouveau Pierre Cellier, merci pour ton enthousiasme, tes précieux conseils, et tes constantes infos scientifiques ! Matthias Beekmann, merci de m'avoir patiemment aidé à utiliser CHIMERE, fait découvrir la chimie de l'ozone, et de m'avoir accueilli au LISA... et puis merci d'avoir gardé ma twingo devant chez toi ! Benoît Gabrielle, merci à toi de m'avoir patiemment initié à la modélisation, à l'écriture et à prendre du recul sur son travail ! Patricia Laville, merci pour tes conseils, tes explications, tes ré explications et tes éclats de rire qui ont su m'apaiser ...à chaque fois que je venais te voir. Je vous remercie sincèrement tous les 4 de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions (et dans la joie et la bonne humeur), de m'avoir fait partager votre expérience, et de m'avoir guidé et soutenu afin de mener à bien ce projet.

...Nathalie Poisson (ADEME), Frédéric Moreto (ex-Airparif), Olivier Sanchez (Airparif) et Nicolas Viovy (LSCE), membres du comité de pilotage de la thèse. Merci d'y avoir activement participé. Vos remarques m'ont été d'une grande utilité.

...Catherine Schmechtig du LISA, ayant intégré le cadastre national dans CHIMERE que j'ai utilisé ensuite. Merci pour tous tes coups de main au LISA (baie, programmation...) et pour ta bonne humeur. Gabriele Curci (ex-LISA) et Robert Vautard (LSCE), ayant calculé les données météorologiques avec le modèle MM5.

...Jean-Marc Gilliot, spécialiste "SIG" d'EGC, merci de m'avoir enseigné les SIG et d'avoir pris le temps de m'aider, merci pour tes remarques pertinentes et tes conseils. Joël Michelin, spécialiste "pédologie", merci de m'avoir initié à la pédologie de l'Ile de France. Dalila Hadjar, merci à toi de m'avoir aidé à mettre en place le projet "Spatialisation" pendant plusieurs semaines.

...l'équipe informatique : Daniel Poudroux, Hervé Autret, Alain Lavergne, Olivier Zurfluh et Olivier Maury. Merci beaucoup de m'avoir secouru à maintes reprises lorsque les machines d'Euler ou mon terrible portable faisaient des caprices et de m'avoir apporté pleins d'astuces. Sébastien St-Jean, Benoît Gabrielle et Michael Chelle, experts LINUX-LATEX-R, merci pour vos aides, et Sébastien, merci pour ta trame de mémoire qui m'a bien facilité la tâche.

...l'équipe bibliothèque : Claudine Lauransot et Marina Pavlidès. Merci à vous d'avoir récupéré des dizaines et des dizaines de publications, rapports et mémoires de thèse. Merci pour ce con-

stant soutien et vos conseils !

...Suzette Tanis-Plant pour avoir patiemment corrigé, re corrigé et re re corrigé l'article CERES. Merci pour tes discussions et tes conseils !

...Michel Lauransot. Merci de m'avoir fait partager ton expérience pour les quelques expérimentations de prélèvement de sol et de plante que j'avais à faire. Merci pour ces bons moments et ta participation ! Merci également à Ingrid Domergue-Schmidt et à Guillaume Ged pour leurs contributions aux manips !

...Eric Larmanou, ancien collègue de bureau. Mis à part les éclats de rire, la fabrication de limonade de sureaux et les pauses "bip-bip et coyote", merci de m'avoir aidé à pas mal de reprises ! J'ai bien apprécié d'être dans le même bureau que toi pendant 2 ans et des brouettes.

Des dédicaces à Emmanuelle G., Cécile, Julie, Céline, Emmanuelle S., Simon, Xavier, Jessica et à tous mes collègues de l'Unité.

Et une spéciale dédicace à ma famille, cette thèse vous est complètement dédiée ... ainsi qu'à mes amis et à Sylvain pour tout ce qu'ils sont.

Modélisation biophysique des émissions de NO par les sols agricoles, spatialisation et impact sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale.

Les inventaires d'émissions biogéniques dans les modèles de qualité de l'air sont peu adaptés, car basés sur l'utilisation de facteurs d'émission (FE) moyens ils intègrent partiellement les variables environnementales et techniques pilotant ces émissions. Le but de cette thèse a été d'améliorer la prise en compte des émissions de NO par les sols agricoles dans le modèle de chimie transport CHIMERE. Ce travail se base sur un modèle d'agro-écosystème CERES-EGC qui simule la dynamique de l'azote dans le système sol-plante. Un module d'émission de NO y a été intégré et le test sur des données expérimentales a montré la nécessité de modéliser les échanges de masse et de chaleur près de la surface du sol. Des simulations annuelles ont révélé une variabilité saisonnière des émissions selon le climat et les pratiques culturales. Les émissions varient de 1 à 4 kg N-NO ha^{-1} sur un an, soit à des FEs de 1-2% selon les doses de fertilisation. Puis, une cartographie des émissions a été réalisée pour l'Ile de France, en combinant l'utilisation de CERES-EGC à des méthodes de systèmes d'information géographique et diverses bases de données. La prise en compte des pédopaysages de la région a fortement influencé les émissions. Notre approche conduit à des émissions totales de 2.7 kt N-NO sur 14 mois et à une moyenne de 5.1 kg N-NO ha^{-1} (FE de 3.4%). Enfin, l'outil a été couplé à CHIMERE afin d'évaluer l'impact des émissions de NOx par les sols sur la formation d'O_3. L'influence des émissions s'explique par les régimes chimiques (perte d'O_x dans le panache urbain et production d'O_x supplémentaire aux alentours) et varie de 1 à 8 ppb d'O_x pour des concentrations de fond de 50 à 100 ppb.

Mots-clés : émissions de monoxyde d'azote (NO), ozone, modélisation, CERES-EGC, CHIMERE, systèmes d'information géographique

Biophysical modelling of NO emissions by crops, spatialization and impact on the photochemical formation at regional scale.

Biogenic inventories used in the chemistry transport models (CTM) are simplified, because they are based on the application of emission factors which lightly integrate the influence of environmental conditions that guide emissions of NO. The aim of this work is to perform the recognition of NO emissions into the CHIMERE CTM. This work is based on the agro-environmental model CERES-EGC, which allows to simulate the dynamics of nitrogen and water in the soil-crop system. The implementation of a parametrization of NO emissions and its tests with experimental data, showed that taking into account the first centimeters of soil to describe heat and matter exchanges is fundamental. The simulations of daily NO emissions showed a strong seasonal variability due to the climate and the crop practices conditions. We obtained a total of 1-4 kg N-NO ha^{-1}, which represents an emission factor (E.F.) of 1-2% in relation to fertilizer doses. Next, we realized a map of NO emissions for the Ile de France area near Paris, using CERES-EGC, geographical information systems and various databases. The recognition of the different types of soil in the area revealed to induce an important variability on NO emissions. This work allows to quantify the total rates of NO emissions around 2.7 kt N-NO for 14 months and an averaged emission of 5.1 kg N-NO ha^{-1} (E.F. Of 3.4%). At last, maps on NO emissions were implemented into the regional version of CHIMERE in order to estimate the role of NO emissions into the production of O_3. Results showed NO emissions contribute to $\pm$ 1-8 ppb of O_x on the photochemical formation. Their effects can be explained by the chemical regimes.

Keywords : NO emissions, ozone, modelisation, CERES-EGC, CHIMERE, geographical information systems.

Table des matières

1 Introduction générale **3**
- 1.1 Contexte de la thèse . . . 3
- 1.2 Les motivations scientifiques de la thèse . . . 7
- 1.3 Les objectifs et le plan de la thèse . . . 8

2 Les émissions de NO par les sols agricoles : un processus d'intérêt atmosphérique pour la pollution photochimique **13**
- 2.1 Émissions de NO et chimie de l'ozone troposphérique . . . 14
  - 2.1.1 Équilibre photochimique . . . 14
  - 2.1.2 Production nette d'ozone . . . 14
- 2.2 Les sols agricoles : une source importante de NO . . . 16
  - 2.2.1 Le cycle de l'eau . . . 17
  - 2.2.2 Le cycle biogéochimique de l'azote . . . 18
  - 2.2.3 Facteurs environnementaux . . . 20
- 2.3 Modélisation des émissions de NO d'une échelle locale à globale . . . 25
  - 2.3.1 Extrapolation de mesures ponctuelles . . . 25
  - 2.3.2 Modèles empiriques . . . 27
  - 2.3.3 Modèles statistiques . . . 29
  - 2.3.4 Modèles biophysiques . . . 31
  - 2.3.5 Autres approches . . . 33
- 2.4 Modélisation de l'impact des émissions de NO sur la production d'ozone . . . 33
- 2.5 Conclusion . . . 35

3 Méthodes et modèles **37**
- 3.1 CHIMERE et modélisation des émissions de NO_x par les sols (STOHL) . . . 38
  - 3.1.1 Description du modèle . . . 38
  - 3.1.2 Processus de transport et de transformation . . . 38
  - 3.1.3 Domaine régional emboîté . . . 40
  - 3.1.4 Données d'entrée . . . 40
  - 3.1.5 Cadastres biogéniques NO_x et COV . . . 41
- 3.2 Cadastre national des émissions de NO (LAVILLE) . . . 43
- 3.3 Modélisation biophysique avec le modèle CERES-EGC . . . 48
  - 3.3.1 Historique et généralités . . . 48

3.3.2 Données d'entrée . . . 50
3.3.3 Dynamiques du sol et de la culture . . . 50
3.3.4 Émissions gazeuses et émissions de NO . . . 51
3.4 Difficultés de couplage entre CERES-EGC et CHIMERE . . . 54
3.5 Spatialisation biophysique . . . 54
3.5.1 Méthodologie . . . 55
3.5.2 Les données disponibles et estimées . . . 58
3.5.3 La base de données initiale . . . 61
3.5.4 Le calcul et la spatialisation des émissions de NO . . . 63
3.6 Modélisation physico-chimique et couplage de l'approche biophysique . . . 64
3.7 Conclusion . . . 66

4 Modélisation des émissions de NO par les sols agricoles : utilisation du modèle CERES-EGC 69

5 Biophysical modelling of NO emissions from agricultural soils in northern France for use in regional chemistry-transport modelling 91
5.1 Abstract . . . 92
5.2 Introduction . . . 93
5.3 Material and methods . . . 97
5.3.1 Description of the CERES-EGC model . . . 97
5.3.2 Spatial simulations . . . 98
5.3.3 Model running . . . 105
5.3.4 Model evaluation . . . 105
5.3.5 Sensitivity tests . . . 106
5.4 Results . . . 107
5.4.1 Sensitivity analysis . . . 107
5.4.2 Drivers of NO emissions in Ile de France . . . 111
5.4.3 Time course of NO emissions . . . 112
5.4.4 Spatial distribution of NO emissions in Ile de France . . . 116
5.4.5 Comparison with existing approachs and estimates . . . 118
5.5 Discussion . . . 122
5.5.1 Uncertainties in data inputs . . . 122
5.5.2 Relevance of emission maps to the photochemical modelling . . . 123
5.6 Conclusion . . . 125
5.7 Acknowlegements . . . 126
5.8 Appendix - Comparison between MM5 predictions versus ground-based observations . . . 126

6 Application dans le modèle CHIMERE : Impact des émissions de NO sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale 129
6.1 Méthodologie de couplage entre le cadastre d'émission de NO et le modèle CHIMERE . . . 130

6.1.1 Démarche générale . . . 130
6.1.2 Calcul des émissions journalières sur un maillage régulier . . . 133
6.1.3 Cartographie des sources en Ile de France . . . 135
6.1.4 Développement d'un pré processeur dans CHIMERE . . . 135
6.2 Impact des émissions de NO sur la pollution photochimique dans la région de l'Ile de France . . . 138
6.2.1 Introduction . . . 138
6.2.2 Options de simulation . . . 139
6.2.3 Etude de cas : 25-29 mai 2001 . . . 141
6.2.4 Étude de cas : 22 avril 2001 . . . 151
6.2.5 Étude de cas : 26 juin 2001 . . . 153
6.2.6 Discussion . . . 156
6.3 Synthèse et conclusion . . . 158

7 Conclusion et perspectives 161

A Méthodologie : Cadastre national à approche régionale 167

B Cadastre biophysique d'émission de NO : cartes mensuelles 169

C Mise en évidence du rôle des émissions de NO agricoles sur la chimie troposphérique, aux échelles continentale et nationale, avec le modèle CHIMERE. 173
C.1 Impact à l'échelle européenne . . . 174
C.1.1 Methods and Material . . . 174
C.1.2 Results . . . 176
C.1.3 Discussion and conclusion . . . 186
C.2 Impact à l'échelle nationale . . . 187

D Analyses météorologiques 193

Notations et unités

Le temps universel

Le temps universel coordonné, que l'on note UTC, est l'heure locale à Greenwich. La ville, située en Angleterre, est localisée sur le méridien de longitude 0°. Il est midi en UTC lorsque le soleil se trouve au méridien de Greenwich.

Liste des acronymes

Un certain nombre d'acronymes sont utilisés dans ce mémoire, ils sont détaillés ci-dessous :

Les organismes	
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
ADEME	Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie
AASQA	Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique
SCEES	Service Central des Enquêtes et Etudes Statistiques
UNIFA	UNion des Industries de la Fertilisation
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
Les projets de recherche	
GICC	Gestion et Impact du Changement Climatique
BIOPOLL'ATM	Biosphère et Pollution atmosphérique en zone rurale et périurbaine
Les laboratoires de recherche	
EGC	Environnement et Grandes Cultures
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LA	Laboratoire d'Aérologie
LMD	Laboratoire de Météorologie Physique
SA	Service d'Aéronomie
Les modèles	
CTM	Chemistry Transport Model
MELCHIOR	Modèle d'Etude Lagrangienne de la CHimie de l'Ozone à l'échelle Régionale
Le cadastre	
CHERIF	Cadastre d'émission de NO par les sols agricoles à Haute Résolution d'Ile de France
Les polluants	
NO	Monoxyde d'Azote (*Nitric Oxyde*)
COV	Composés Organiques Volatils
O_3	Ozone

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Contexte de la thèse

La composition chimique de l'atmosphère naturelle résulte des échanges de matière entre les différentes sphères de l'environnement, qui constituent les cycles biogéochimiques des éléments de l'environnement terrestre (Delmas et al., 2005), six éléments (C, H, O, N, P et S) constituent 95% de la biosphère. Les écosystèmes naturels et agricoles sont notamment le lieu de production de gaz à effet de serre et précurseurs d'ozone comme l'émission de CO_2 par la respiration des plantes et du sol, l'émission de protooxyde d'azote (N_2O) ou de NO_x par les processus microbiologiques, et l'émission de CH_4 par les sols saturés d'eau. Leurs cycles biogéochimiques sont actuellement perturbés par les activités humaines. Depuis des décennies, la population démographique mondiale croît de façon exponentielle et l'utilisation d'engrais suit cette tendance, une partie des appports d'engrais peut être réémise vers l'atmosphère sous forme gazeuse après transformation microbiologique dans le sol.

Parmi les composés émis, les oxydes d'azote (NO_x = NO + NO_2) représentent d'importants précurseurs d'ozone et sont en partie responsables de l'acidification de la troposphère. L'ozone (O_3), est l'un des principaux acteurs de la pollution photochimique dans la troposphère et également un gaz à effet de serre. Il s'agit d'un gaz secondaire formé à partir des émissions anthropiques de composés organiques volatils et des oxydes d'azote, en présence d'un fort rayonnement solaire.

Les effets des NO_x et de l'O_3 démontrés à maintes reprises, causent un impact direct sur la santé publique, la végétation et le climat. L'ozone peut contribuer à une réduction des voies respiratoires et à une destruction des stomates sur les plantes. A l'échelle globale, les NO_x et l'O_3 participent au réchauffement climatique additionnel comme le souligne le Quatrième Rapport du GIEC (Fig. 1.1). L'ozone est l'un des principaux gaz à effet de serre, puisqu'il est le 3ème contributeur au forçage radiatif positif (0.35 W/m^2). Son forçage radiatif est supérieur à celui du N_2O et équivaut à celui des gaz halocarbonés. A l'échelle régionale, les émissions de NO_x participent à la formation des pics de pollution d'O_3, pouvant toucher la santé publique et altérer la végétation. De fait, la prévision des émissions biogéniques de NO_x liées aux apports d'engrais

représente un enjeu important pour la qualité de l'air.

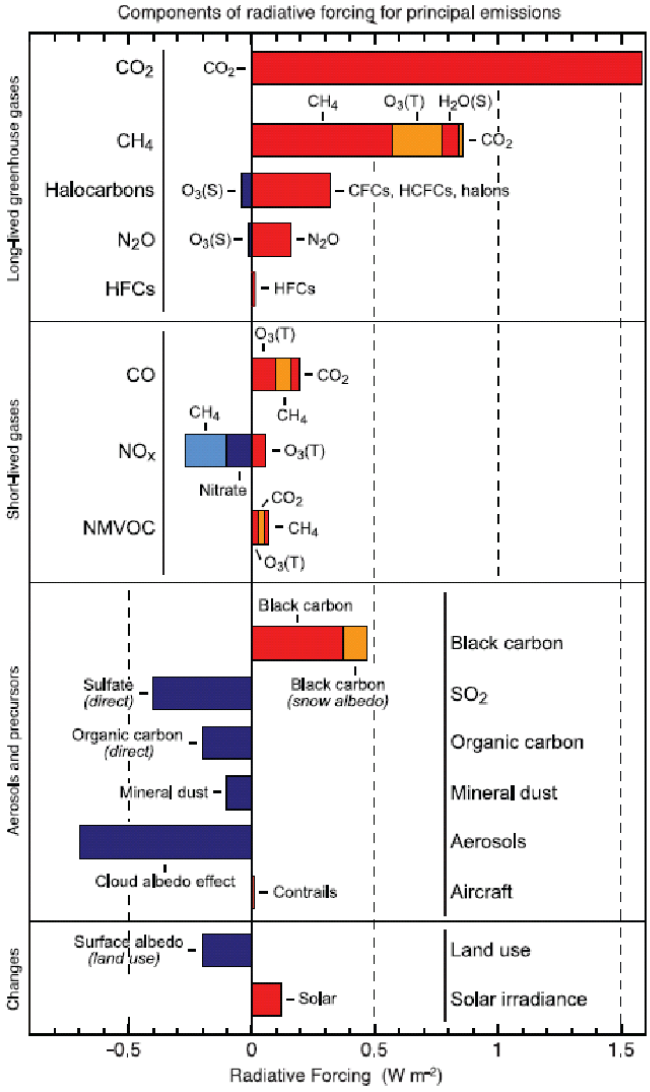


FIG. 1.1 : *Composantes au forçage radiatif avec la contribution des précurseurs (AR4 WG1 , 2007)*

Les activités humaines continuent à augmenter dramatiquement les émissions de NO_x vers l'atmosphère. Parmi elles, les émissions issues des sols agricoles sont reconnues comme sources importantes de NO à l'échelle globale sur l'ensemble des sources anthropiques et naturelles de NO_x, comme le confirme le Quatrième Rapport du GIEC (AR4) (AR4 WG1 , 2007). Le tableau 1.2 issu de l'AR4, réunit les principales sources de NO, ainsi que leur contribution respective au budget globale des émissions de NO_x.

Actuellement, les estimations globales des émissions de NO_x par les sols agricoles varient de 5 à 20 Tg N an^{-1} (Davidson and Kingerlee, 1997; Delmas et al., 1997), elles restent assez incertaines (Tableau 1.2). Celles-ci sont généralement basées sur des pourcentages d'émission

Source	NO_x		NH_3		N_2O	
	TAR[a]	AR4[b]	TAR[a]	AR4[a]	TAR[c]	AR4
Anthropogenic sources						
Fossil fuel combustion & industrial processes	33 (20–24)	25.6 (21–28)	0.3 (0.1–0.5)	2.5[d]	1.3/0.7 (0.2–1.8)	0.7 (0.2–1.8)[d]
Aircraft	0.7 (0.2–0.9)	–[e] (0.5–0.8)	-	-	-	-
Agriculture	2.3[f] (0–4)	1.6[g]	34.2 (16–48)	35[g] (16–48)	6.3/2.9 (0.9–17.9)	2.8 (1.7–4.8)[g]
Biomass and biofuel burning	7.1 (2–12)	5.9 (6–12)	5.7 (3–8)	5.4[d] (3–8)	0.5 (0.2–1.0)	0.7 (0.2–1.0)[g]
Human excreta	–	–	2.6 (1.3–3.9)	2.6[g] (1.3–3.9)	–	0.2[g] (0.1–0.3)[h]
Rivers, estuaries, coastal zones	–	–	–	–	–	1.7 (0.5–2.9)[i]
Atmospheric deposition	–	0.3[g]	–	–	–	0.6[i] (0.3–0.9)[h]
Anthropogenic total	**43.1**	**33.4**	**42.8**	**45.5**	**8.1/4.1**	**6.7**
Natural sources						
Soils under natural vegetation	3.3[f] (3–8)	7.3[j] (5–8)	2.4 (1–10)	2.4[g] (1–10)	6.0/6.6 (3.3–9.9)	6.6 (3.3–9.0)[g]
Oceans	–	–	8.2 (3–16)	8.2[g] (3–6)	3.0/3.6 (1.0–5.7)	3.8 (1.8–5.8)[k]
Lightning	5 (2–12)	1.1–6.4 (3–7)	–	–	–	–
Atmospheric chemistry	<0.5	–	–	–	0.6 (0.3–1.2)	0.6 (0.3–1.2)[c]
Natural total	**8.8**	**8.4–13.7**	**10.6**	**10.6**	**9.6/10.8**	**11.0**
Total sources	**51.9** (27.2–60.9)	**41.8–47.1** (37.4–57.7)	**53.4** (40–70)	**56.1** (26.8–78.4)	**17.7/14.9** (5.9–37.5)	**17.7** (8.5–27.7)

FIG. 1.2 : *Sources globales (Tg N an^{-1}) de composés azotés pour les années 1990 (AR4 WG1 , 2007)*

(ou *facteurs d'émission*) liés à un type d'écosystème qui ont été estimés à partir de quelques expérimentations. Ces pourcentages d'émission sont dépendants de conditions climatiques, comme la température (Stohl et al., 1996; Williams et al., 1992), et de façon très simplifiée, de pratiques culturales (Stohl et al., 1996).

A l'échelle nationale, les émissions de NO_x sont difficiles à prendre en compte dans les inventaires[1] en raison du manque de données. Dans l'inventaire national du *Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique* (CITEPA) en France, les émissions de NO_x attribuées au secteur Agriculture correspondaient jusqu'en 2004 aux émissions issues de la combustion d'énergie fossile dans le cadre des activités agricoles (tracteurs, tronçonneuses, ...). Depuis 2004, l'inventaire tient compte des émissions de NO_x par les sols, en utilisant l'une des méthodologies du guide EMEP/CORINAIR, issue des travaux de Bouwman and Boumans (2002b). D'après cette méthodologie, 0.7% de l'azote minéral est émis sous forme de NO. Elle prend en compte l'influence des types d'engrais utilisés et des quantités épandues. Ces travaux

[1]Par définition, un inventaire d'émission est un recensement et une quantification des émissions dans l'atmosphère. Un cadastre d'émission regroupe à la fois la notion d'inventaires d'émissions et de distribution spatiale sur des unités de spatialisation ou un maillage régulier. Un cadastre d'émission inclut la notion de plan puisqu'il s'agit d'une cartographie des émissions. Ces bases de données permettent de générer des scénarios d'émission qui à l'aide de la modélisation, permettent de générer différentes stratégies de réductions d'émission. La résolution spatiale est déterminée à la fois par le niveau de précision souhaité pour l'outil et à la fois par la précision des données d'entrée. Les inventaires et les cadastres d'émission jouent un rôle déterminant pour comprendre les divers aspects de la chimie atmosphérique.

ont notamment montré une grande variabilité spatiale des émissions de NO par les sols agricoles d'une région à l'autre, liée à la variabilité des quantités d'engrais apportées par région (Fig. 1.3). D'après l'étude du CITEPA, les sols contribuent à 4-5% des émissions totales nationales de NO_x, pour l'année 2002.

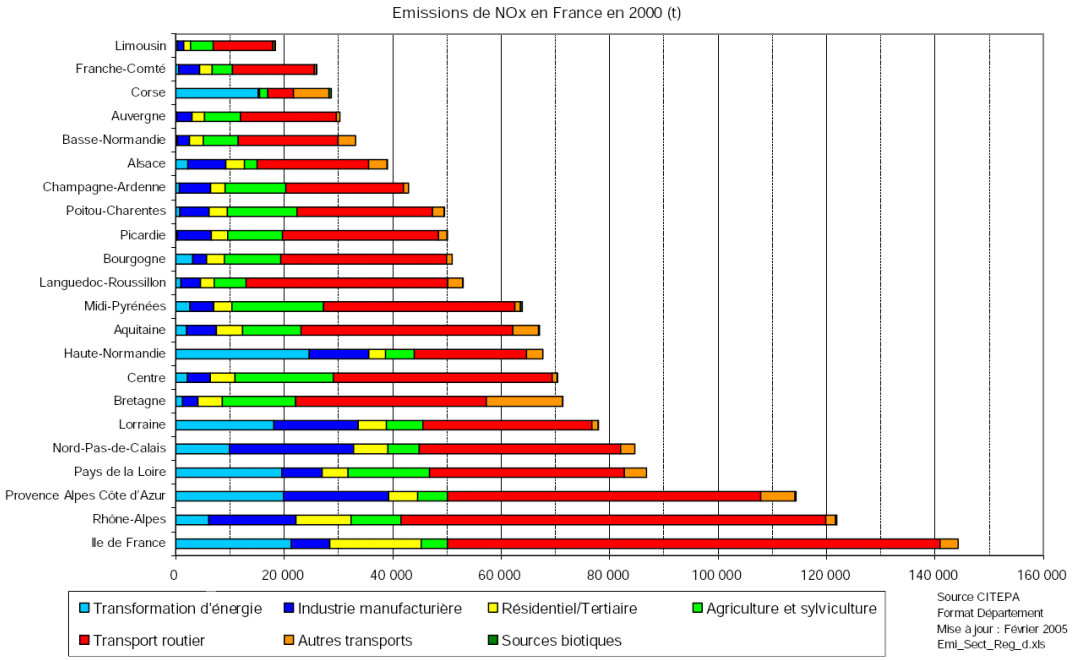


FIG. 1.3 : *Distribution des émissions anthropiques gazeuses de NO_x par secteur d'activité et par région (CITEPA, 2005)*

Ces inventaires restent pourtant peu adaptés pour les émissions biogéniques, puisqu'il est à présent admis que les émissions proviennent de transformations microbiologiques : la nitrification et la dénitrification. L'intensité de production de NO_x dépend donc de l'efficacité de ces réactions. Les flux d'émissions sont très variables dans le temps, car ils sont fortement affectés par les pratiques agricoles, comme la fertilisation azotée favorisant les émissions, et le travail du sol qui augmente la respiration du sol et les émissions. De plus, les émissions dépendent fortement des conditions climatiques, les températures élevées et la pluviométrie favorisent le métabolisme des plantes et les micro organismes du sol, et par conséquent les transformations de l'azote. Un assèchement du sol suivi de précipitations peut favoriser des pics d'émissions de NO. Aussi, la prise en compte de ces dépendances paraît cruciale pour mieux modéliser l'évolution temporelle des émissions de NO_x, qui auront leur importance pour simuler les pics d'ozone. De plus, les émissions présentent une variabilité spatiale dépendant à la fois de la culture ou de l'écosystème, des conditions du sol et du climat local. Le type de sol est particulièrement important pour les émissions de NO, il va déterminer les conditions du sol (aération, teneur en eau) pour favoriser la production puis l'émission de NO.

Pour traduire la variabilité spatiale des sources c'est-à-dire l'influence des facteurs du milieu sur le émissions, et leur évolution temporelle en raison des activités humaines (pratiques culturales) et des conditions climatiques, il est nécessaire de développer des bases de données géoréférencées sous SIG (Système d'Information Géographique) et des modèles dynamiques prenant en compte l'évolution temporelle du milieu et des activités qui l'affectent.

D'une échelle locale à globale, plusieurs projets ont contribué à mieux comprendre les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère de toutes les manières possibles comme, avec la mise en place de campagnes de mesure in situ et en laboratoire, afin de développer ou d'améliorer les paramétrisations des émissions. Ces travaux sont associés à des études de modélisation qui permettent d'évaluer l'impact des émissions sur la chimie troposphérique. Par exemple, le projet 5/01 du programme national *Gestion et Impact du Changement Climatique* (GICC) phase 1, a notamment contribué à cet effort, les objectifs de ce projet visaient à mieux prédire les émissions de NO_x afin de construire des cadastres d'émission adaptés et nécessaires pour les modèles de qualité de l'air (Serça et al., 2001). Le projet *BioPollAtm* vise également à comprendre les échanges sol-atmosphère à l'interface "zone rurale - zone urbaine" du point de vue de la pollution atmosphérique et de son effet sur les écosystèmes et, réciproquement, des influences positives et négatives de la biosphère sur la pollution atmosphérique.

1.2 Les motivations scientifiques de la thèse

Les motivations de cette thèse concernent :

- **Les zones agricoles** puisque en tant que sources d'émission, elles ont une place géographique importante sur le territoire européen (35%), en France et en région Ile de France (55%). De plus, l'accroissement démographique favorise une hausse des rendements ainsi qu'une constante évolution des modes de productivité. Les pratiques culturales sont de plus en plus pointées du doigt en raison de leurs conséquences sur la qualité de l'air et la santé humaine.

- **Une prise en compte biophysique des émissions de NO par les sols dans les modèles de qualité de l'air** car l'intensité des émissions de NO par les sols agricoles après les périodes de fertilisation peut être comparable à celle issue des transports en zone rurale et à la fin du printemps. Une meilleure représentation des émissions de NO par les sols agricoles est nécessaire dans les modèles de prévision de qualité de l'air et en particulier pour la prévision d'ozone. En zone rurale, où les émissions de NO sont moins minoritaires, l'ozone est sensible à la teneur en composés azotés. Les émissions de NO sont variables d'une culture à l'autre selon les pratiques culturales, selon la climatologie et selon les types de sol. Aussi la construction d'un cadastre d'émission intégrant tous ces aspects représente un outil plus fiable qu'un effet moyen pour prédire les pics de pollution.

- **L'ozone** dont la production dépend à la fois des conditions climatiques (faible vent, fort rayonnement) et des concentrations de ses précurseurs : les composés organiques volatils et les oxydes d'azote issus des zones urbaines et rurales.

1.3 Les objectifs et le plan de la thèse

Le contexte de cette thèse posé, nous exposons maintenant les objectifs de la thèse et la démarche pour y répondre, puis le plan du mémoire est annoncé.

Notre point de départ était que les inventaires d'émission de NO dans les modèles de qualité de l'air apparaissent peu adaptés pour estimer un bilan réaliste des émissions de NO_x par les sols agricoles et ainsi prédire la production d'ozone à l'échelle régionale et continentale, puisqu'ils ne tiennent pas compte des pratiques culturales ou des changements d'utilisation des sols, ni des variables météorologiques de température du sol ou d'humidité du sol permettant de décrire correctement les processus microbiens comme la nitrification (chapitre 2). Il s'agit notamment de l'inventaire des émissions à l'échelle de l'Europe établi par Stohl et al. (1996) (chapitre 2, section 2.3), qui ne tient pas compte de l'humidité du sol et qui utilise une répartition des apports (mai à juillet) ne reflétant pas la réalité rencontrée en France. Pour la majorité des cultures, les apports ont lieu de février pour les cultures d'hiver (blé), à mai pour les cultures de printemps (maïs).

Nos objectifs sont de répondre aux questions suivantes :
$\Rightarrow$ Comment les conditions du milieu et les pratiques culturales influencent elles la variabilité temporelle et spatiale des émissions de NO par les sols agricoles ?
$\Rightarrow$ Quel est alors le poids des émissions de NO et l'effet de leurs variabilités dans la production d'ozone à l'échelle régionale ?

Pour cela, la démarche générale employée au cours de cette thèse a été d'améliorer la prise en compte des émissions de NO_x par les sols agricoles dans la prévision de qualité de l'air, et en particulier la chimie de l'ozone troposphérique à l'échelle régionale. Nous avons ainsi développé un outil modélisant les émissions de NO par les sols agricoles en fonction des variables environnementales (température, humidité et teneur en ammonium) qui sont en rétroaction avec les dynamiques de matière et de chaleur au sein des cultures et des sols.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé 2 modèles : d'une part, **le modèle agro-environnemental CERES-EGC** et d'autre part, **le modèle de chimie transport CHIMERE**. Le modèle CERES-EGC présente des atouts importants puisqu'il calcule les échanges d'eau, de carbone, d'azote et d'énergie dans le système sol-culture à l'échelle locale, ainsi que les pertes environnementales (gazeuses et par lessivage). L'atout principal est qu'il permet de simuler l'évolution des surfaces puisque CERES-EGC a été adapté pour une dizaine de types de cultures et une vingtaine de types de sol, et il est capable de prendre en compte les pratiques culturales effec-

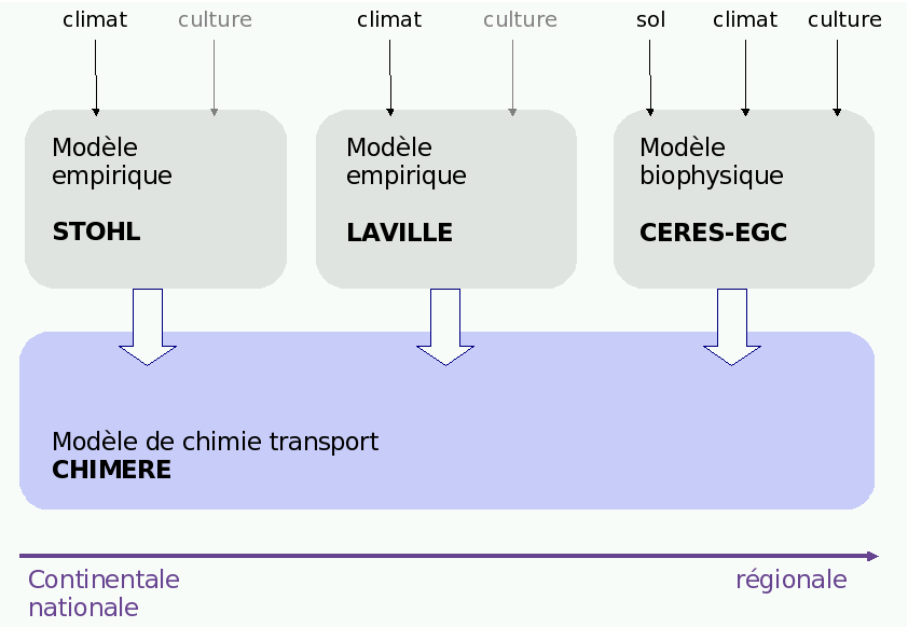


FIG. 1.4 : *Démarche générale de la thèse.*

tuées sur le système. Ces processus sont simulées à l'échelle de la parcelle (échelle locale). Pour intégrer indirectement ces processus aux échelles supérieures, nous avons utilisé des méthodes de système d'information géographique et des bases de données spécifiques à la spatialisation. Le modèle CHIMERE, développé par l'*Institut Pierre Simon Laplace*, présente plusieurs atouts, puisqu'il prend en compte les relations entre les sources, les puits et la chimie troposphérique d'une échelle urbaine à continentale. Ainsi le modèle permet de simuler les concentrations d'ozone à partir des sources de précurseurs et des conditions météorologiques. En revanche, l'évolution des surfaces n'est pas prise en compte pour simuler les processus des émissions de NO_x. La philosophie de ces modèles est différente puisque le modèle CERES-EGC a été initialement développé pour prédire les rendements, et le modèle CHIMERE a été construit pour prédire la qualité de l'air. Le premier est plus empirique que le deuxième dont l'approche est mécaniste. Toutefois, les 2 modèles permettent de décrire les échanges gazeux à l'interface sol-atmosphère.

Notre contribution consiste à développer une chaîne de modélisation CERES-EGC-CHIMERE dont les étapes sont (i) de modéliser et (ii) de spatialiser les émissions de NO avec le modèle CERES-EGC, qui s'appuie sur des méthodes de système d'information géographique (SIG), puis (iii) d'intégrer les émissions de NO spatialisées dans le modèle CHIMERE. Le but ultime de la thèse est de ré-évaluer l'impact des émissions de NO_x sur la chimie de l'ozone. Une comparaison avec les paramétrisations d'émission de NO_x implémentées dans CHIMERE (STOHL, "LAVILLE-régional" et LAVILLE) exposées dans le chapitre 3, sera complémentaire à l'approche développée. Le cadre de cette étude est la région Ile de France, car d'un point de vue atmosphérique, il s'agit d'un véritable laboratoire d'interface 'zone rurale - zone urbaine' et d'un point de vue pratique, il existe de nombreux outils pour comprendre et pour modéliser la

pollution atmosphérique à cette interface (bases de données géo-référencées d'occupation des sols, cadastre d'émissions anthropiques détaillé du réseau de qualité de l'air Airparif, mesures de qualité de l'air réalisées par les stations rurales régionales d'Airparif, etc.).

Le mémoire s'organise de la façon suivante. Nous allons détailler, dans le **chapitre 2**, la bibliographie autour de la modélisation des émissions de NO par les sols agricoles et de leur impact sur la prévision de qualité de l'air. Une première partie est dédiée à l'état des connaissances, nous commençons par exposer le rôle des émissions de NO dans la pollution photochimique. Ensuite, le paragraphe rappelle les processus d'émission de NO par les sols agricoles, produits par les processus microbiologiques (nitrification et dénitrification), et les facteurs environnementaux qui influencent les émissions de NO, comme les conditions climatiques, les propriétés du sol et de la culture ainsi que les activités humaines (type de culture, gestion de l'engrais, du sol et de la culture). Une deuxième partie offre une première synthèse des modèles d'émissions de NO sur les différentes échelles temporelle (journée, saison, année) et spatiale (local, régional, global) et une deuxième synthèse des travaux de modélisation physico-chimique atmosphérique intégrant la prise en compte des émissions de NO par les sols.

Le **chapitre 3** détaille dans une première partie, les outils de modélisation développés et utilisés pour résoudre les objectifs de la thèse. Tout d'abord, le modèle CHIMERE que j'ai surtout utilisé est présenté, il permet de décrire les processus d'émission, de transport, de transformation et de dépôt d'un certain nombre d'espèces chimiques à l'échelle régionale et d'évaluer l'impact des émissions de NO sur la production d'ozone. Nous exposons ensuite la prise en compte des émissions de NO_x par les sols dans CHIMERE, il s'agit de l'approche déjà opérationnelle dans CHIMERE : le modèle de Stohl et al. (1996) (version STOHL), et de l'approche récemment implémentée dans le modèle : le modèle de Laville et al. (2005) (versions LAVILLE et LAVILLE-régional). Après, le modèle CERES-EGC que j'ai principalement développé est présenté, ce dernier va nous permettre de simuler les émissions de NO à l'échelle locale en prenant en compte les facteurs du milieu (conditions climatiques, propriétés du sol et pratiques culturales). Dans une deuxième partie, la spatialisation des émissions de NO par les sols grâce à CERES-EGC associé avec des méthodes SIG est tout d'abord exposée, nous détaillons la méthodologie de spatialisation (de type "bottom-up"), les outils nécessaires à la spatialisation, c'est-à-dire diverses bases de données d'occupation des sols, météorologique, et de statistiques agricoles, le calcul et la spatialisation des émissions de NO pour obtenir au final un cadastre biophysique d'émissions de NO pour l'Ile de France (CHERIF, acronyme de Cadastre à HautE Résolution d'Ile de France des émissions de NO par les sols agricoles). La troisième partie rappelle l'état et l'utilité des différentes paramétrisations de NO implémentées dans le modèle CHIMERE pour réaliser une modélisation physico-chimique à l'échelle régionale (autour de l'Ile de France), nous renvoyons notamment sur des simulations européennes et nationales en annexe C, que nous utiliserons comme données de forçage aux limites du domaine régional. Ensuite, nous abordons l'intégration de CHERIF dans CHIMERE, qui sera longuement détaillée dans le chapitre 6.

Dans le **chapitre 4**, nous présentons les travaux de modélisation des émissions de NO par les sols agricoles, avec le modèle CERES-EGC. Ils ont fait l'objet d'un article publié dans la revue

Nutrient Cycling in Agroecosystems. Le modèle CERES-EGC a été testé sur 4 jeux de données climatiques, pédologiques et de pratiques culturales. Une prise en compte fine des processus dans le sol a été appliquée, elle a consisté à introduire une surface du sol plis fine (2 cm) afin de simuler les émissions de la façon la plus réaliste possible, notamment en conditions climatiques extrêmes (sécheresse suivie de fortes pluies) par rapport à la version opérationnelle de CERES-EGC. De plus, l'influence des facteurs environnementaux sur les émissions de NO a été largement mise en évidence.

Le **chapitre 5** est consacré à la spatialisation des émissions de NO par les sols agricoles sur la région Ile de France et pour l'année 2001. Cette partie est un projet d'article pour la revue *Environmental Pollution*. L'article revient sur la méthodologie employée, les bases de données associées ainsi que la version du modèle CERES-EGC pour spatialiser les émissions. Les résultats comportent des études de sensibilité du modèle à simuler les émissions (type de sol, type de culture, climat, vitesse de nitrification) et de sensibilité sur la spatialisation des émissions selon les données d'entrée (niveau de précision, influence des pratiques culturales). Nous présentons l'effet des facteurs environnementaux (type de culture, type de sol, climat) sur les émissions de NO à l'échelle régionale. Des cartographies d'émission par type de culture et au prorata des surfaces culturales sont présentées. De plus, nous réalisons une comparaison aux algorithmes d'émission de NO disponibles dans CHIMERE : STOHL basée sur Stohl et al. (1996) et LAVILLE basée sur Laville et al. (2005).

Le **chapitre 6** présente l'intégration des émissions de NO spatialisées, dans le chapitre 5, dans le modèle de chimie transport CHIMERE à l'échelle régionale (quelques kilomètres autour de l'Ile de France). Dans une première partie, nous présentons l'adaptation et l'intégration des émissions de NO spatialisées comme données d'entrée à CHIMERE. La deuxième partie offre une première tentative d'application des émissions de NO spatialisées (CHERIF) dans CHIMERE, afin d'illustrer l'impact des émissions de NO_x par les sols (inclus les sols agricoles) sur la production d'ozone lors d'évènements photochimiques clés de 2001. Nous utilisons également les trois approches disponibles dans CHIMERE : STOHL, LAVILLE et LAVILLE-régional (chapitre 3) pour évaluer cet impact. Les simulations régionales sont effectuées avec les mêmes inventaires que les simulations nationales (STOHL - STOHL, LAVILLE - LAVILLE), sauf pour le cas "CHERIF" pour lequel l'inventaire "LAVILLE-régional" a été utilisé à l'échelle nationale. Les principaux résultats des simulations nationales sont exposés en annexe C.

Les conclusions, auxquelles nous avons abouti, et les perspectives envisagées, figurent dans une dernière partie.

Chapitre 2

Les émissions de NO par les sols agricoles : un processus d'intérêt atmosphérique pour la pollution photochimique

Ce chapitre rassemble l'état des connaissances sur la problématique de cette thèse. Dans un premier temps, nous nous intéressons aux processus de pollution photochimique et au rôle joué par les émissions de monoxyde d'azote. Ensuite, nous présentons les processus de production et d'émission du monoxyde d'azote par les sols agricoles, ainsi que les facteurs environnementaux qui contrôlent ces processus. Puis, nous rappelons les différentes approches de modélisation des émissions de NO par les sols (et en particulier les sols agricoles) à différentes échelles temporelle et spatiale. Enfin, nous présentons les quelques travaux ayant modélisé l'effet des émissions biogéniques de COV et surtout de NO_x sur la chimie troposphérique.

2.1 Émissions de NO et chimie de l'ozone troposphérique

La troposphère constitue un réservoir d'espèces chimiques issues des sources biogéniques et anthropiques de surface (espèces primaires), et des produits secondaires issus des réactions chimiques. La chimie troposphérique est fortement initiée par le rayonnement solaire. En phase gazeuse, elle porte principalement sur l'oxydation d'espèces chimiques (CH_4, composés organiques volatils non méthaniques, CO) par des radicaux libres (principal oxydant atmosphérique) en présence d'oxydes d'azote qui jouent le rôle de régulateurs de la production photochimique. L'autre principal composé est l'ozone, dont la production et la destruction représentent les processus centraux de la chimie atmosphérique.

2.1.1 Équilibre photochimique

La formation d'ozone (Fig. 2.1) résulte de l'association d'une molécule d'oxygène à son état fondamental et d'une molécule de dioxygène :

$$O^{(3P)} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \tag{2.1}$$

Dans la troposphère, la source de $O^{(3P)}$ est issue de la photodissociation du dioxyde d'azote NO_2 aux longueurs d'onde du visible et du proche ultra-violet (inférieures à 400 nm).

$$NO_2 + h\nu(\lambda \leq 420nm) \rightarrow NO + O^{(3P)} \tag{2.2}$$

Le monooxyde d'azote NO formé réagit rapidement avec l'ozone. Un équilibre stationnaire s'installe entre les espèces NO, NO_2 et O_3.

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \tag{2.3}$$

A l'équilibre photochimique, des concentrations de NO et NO_2 égales donnent des concentrations d'ozone de l'ordre de 30 ppb au sol. Or, en dehors des zones urbaines, la pollution de fond est d'environ 40 ppb d'ozone, et lors de journées très ensoleillées, les concentrations dépassent très souvent 100 ppb. Cet équilibre ne peut expliquer des concentrations aussi fortes.

2.1.2 Production nette d'ozone

Dans la couche limite atmosphérique (CLA), en zone rurale comme urbaine, la production nette d'ozone est principalement issue du cycle des radicaux (Fig. 2.1).

Cycle des radicaux : En zone rurale et dans la CLA, les composés organiques volatils (COV) ainsi que le monooxyde de carbones (CO) et le méthane (CH_4) sont oxydés par le radical hydroxyle OH, en présence de monooxydes d'azote NO et d'ensoleillement. En zone urbaine, la même réaction a lieu, sauf pour les COV méthaniques et le CO dont le temps de réaction est trop lent par rapport au temps de passage d'une masse d'air sur une agglomération. Aussi, seuls les COV non

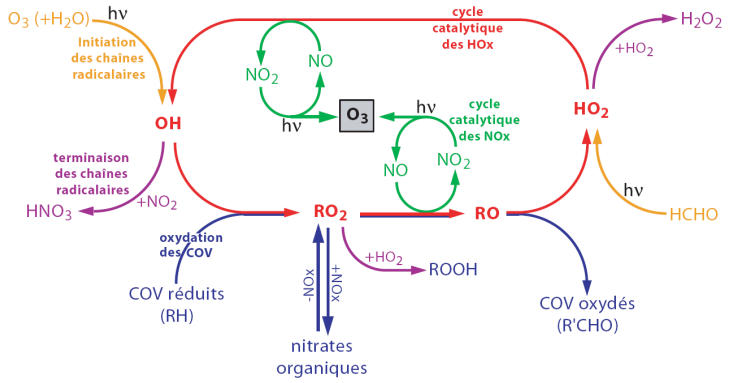


FIG. 2.1 : *Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique (Source : B. Aumont)*

méthaniques anthropiques et biogéniques sont oxydés. Le cycle des COV concernés se déroule selon les réactions suivantes :

$$RH + OH \rightarrow R + H_2O \tag{2.4}$$

$$R + O_2 + M \rightarrow RO_2 + M \tag{2.5}$$

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2 \tag{2.6}$$

$$RO + O_2 \rightarrow R'CO + HO_2 \tag{2.7}$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \tag{2.8}$$

Les 3 radicaux (OH, HO_2 et RO_2) sont recyclés au cours de ces réactions. Ces réactions permettent de transformer le NO en NO_2, ensuite le NO_2 est photodissocié selon la réaction 2.2. L'ozone est formé suivant la réaction 2.3. La production d'ozone sera d'autant plus efficace selon le nombre de cycle d'oxydation propre à chaque composé. Une molécule de C_2H_6 permet de créer 6 molécules d'O_3, une molécule de CH_4 produit 4 molécules d'O_3. La production d'ozone est donc réalisée par l'intermédiaire du NO_2, en présence de radicaux et selon la quantité de NO disponible.

La quantité des radicaux est augmentée par la photolyse de l'O_3 et des composés carbonylés, et est diminuée de deux façons : les radicaux se recombinent avec d'autres radicaux ou ils réagissent avec un oxyde d'azote. Ce sont les 2 voies de perte qui distinguent un environnement pollué (riche en NO_x), et un milieu non pollué (comme en zone rurale, pauvre en NO_x).

Régimes chimiques : Il n'existe pas de relation directe entre émission et concentration pour l'ozone. La production d'ozone est sensible à la nature des émissions et en particulier, au ratio des émissions COVNM/NO_x. La composition des émissions est davantage déterminante que

l'intensité des émissions pour la production d'ozone. Le rapport de mélange COVNM/NO_x va ainsi déterminer plusieurs régimes chimiques.
Une augmentation des concentrations des polluants primaires ne va pas forcément conduire à une augmentation des concentrations d'ozone. En zone rurale, la perte des radicaux est principalement due aux recombinaisons avec d'autres radicaux. Aussi, une augmentation des émissions de NO_x va favoriser une production d'O_3 qui sera proportionnelle aux concentrations de NO_x. Le régime chimique est "NO_x-limité" (Fig. 2.2). En milieu pollué, les radicaux vont plutôt s'associer à un oxyde d'azote. Aussi une augmentation des émissions de NO_x peut freiner la production d'O_3 comme les radicaux diminuent, exception faite si les émissions de COV non méthaniques augmentent proportionnellement. Le régime est appelé "NO_x-saturé" ou "COV-limité" (Fig. 2.2). Il peut y avoir une situation optimale de production d'O_3 lorsque les taux de réaction COV-OH et NO_x-OH sont comparables.

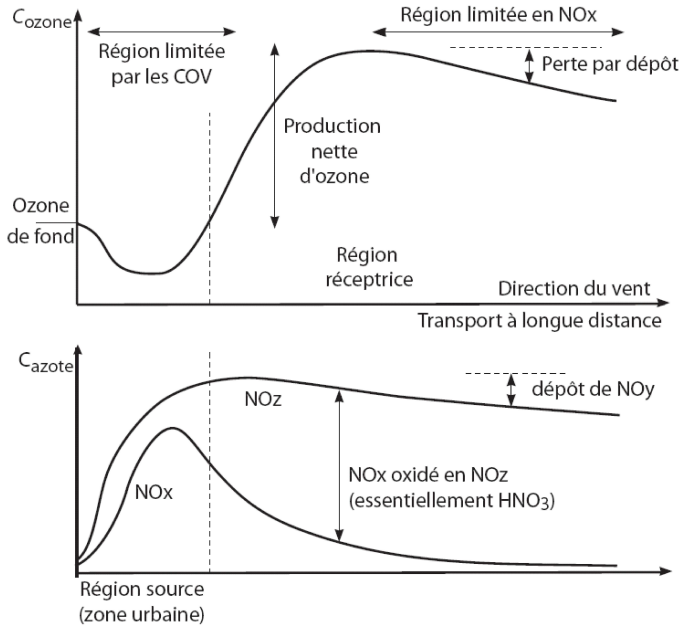


FIG. 2.2 : *Devenir du panache d'ozone en amont et en aval de l'agglomération (Solberg et al., 2004)*

2.2 Les sols agricoles : une source importante de NO

Les sols sont des milieux poreux dont la partie solide est constituée d'une fraction de particules minérales, dont les tailles définissent la texture et, d'une fraction de particules organiques. Ils sont déterminés par des paramètres physico-chimiques comme leurs densités volumiques, leurs perméabilités, leurs pH et leurs richesses en minéraux. Les activités humaines comme la fertilisation ou le travail du sol perturbent les propriétés physico-chimiques du sol ainsi que les processus biogéochimiques.

2.2.1 Le cycle de l'eau

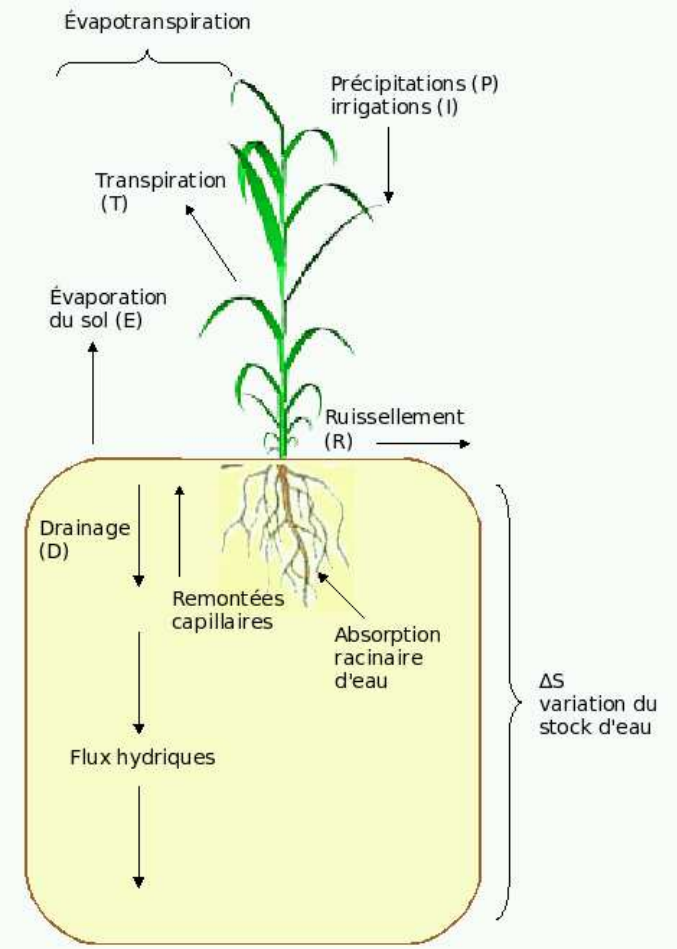


FIG. 2.3 : *Cycle de l'eau.*

Le schéma 2.3 représente les échanges d'eau dans le système sol-culture. En surface, le sol reçoit de l'eau sous forme de précipitations ou de possibles sources d'irrigation, une partie de celle-ci peut ruisseler. Une fraction de l'eau arrivée en surface va s'évaporer selon les conditions climatiques, le reste s'infiltrera dans le sol, milieu poreux dont les "micro-cavités" sont occupées à la fois par l'air en phase gazeuse et par l'eau en phase liquide. Les plantes vont extraire de l'eau dans le sol à l'aide de leurs racines pour la rejeter dans l'atmosphère ; ce phénomène, favorisé par l'action de la demande évaporative au niveau des feuilles selon les conditions climatiques, est appelée transpiration. Ce processus est régulé par les stomates des feuilles, qui peuvent opposer une résistance à la diffusion de l'eau dans la cavité stomatale vers l'atmosphère, si l'alimentation hydrique est réduite. La transpiration va entraîner l'apparition de gradients de succion d'eau dans le sol, qui donne lieu à des flux de redistribution d'eau. En effet, les écoulements d'eau dans le sol sont guidés par les forces gravitationnelles et de capillarité, les premières vont être prédominantes lors de l'infiltration et les suivantes lors de la redistribution des flux. Ainsi, le flux

hydrique net partant vers le sous-sol est constitué du drainage libre, résultant des infiltrations d'eau que le sol n'a pu retenir et de possibles remontées capillaires.

Le bilan hydrique dans le sol (Fig. 2.3) s'exprime de la façon suivante :

$$\mathbf{P} + \mathbf{I} = \mathbf{ETR} + \mathbf{R} + \mathbf{D} + \mathbf{\Delta S} \tag{2.9}$$

avec ΔS dépend du type et de la profondeur du sol (réserve utile). La réserve utile est la quantité d'eau du sol utilisable par les plantes, elle dépend de la profondeur d'enracinement, de la texture du sol et de sa masse volumique.

2.2.2 Le cycle biogéochimique de l'azote

Le cycle biogéochimique de l'azote représente l'ensemble des transformations de l'azote dans la biosphère (Fig. 2.4). Il est constitué d'une succession d'étapes, que l'on peut diviser en 3 : la première est l'enrichissement du sol en azote, la deuxième l'appauvrissement du sol, et la troisième regroupe les transformations dans le sol. L'enrichissement du sol provient des processus microbiologiques ou non. Certains micro-organismes, soit seuls, soit en association symbiotique fixent l'azote moléculaire en réalisant une fixation biotique. L'azote peut être apporté sous forme minérale à la biosphère par les précipitations, les eaux d'irrigation, le dépôt et l'absorption de l'ammoniac, le dépôt sec d'autres composés azotés, et les apports de fertilisants (fixation abiotique). L'appauvrissement des sols en azote a lieu au cours des pertes gazeuses découlant de la nitrification ou de la dénitrification. Il peut résulter de processus non microbiens comme la volatilisation d'ammoniac, la dénitrification chimique, ou de processus physiques, tels que le lessivage vers les nappes phréatiques.

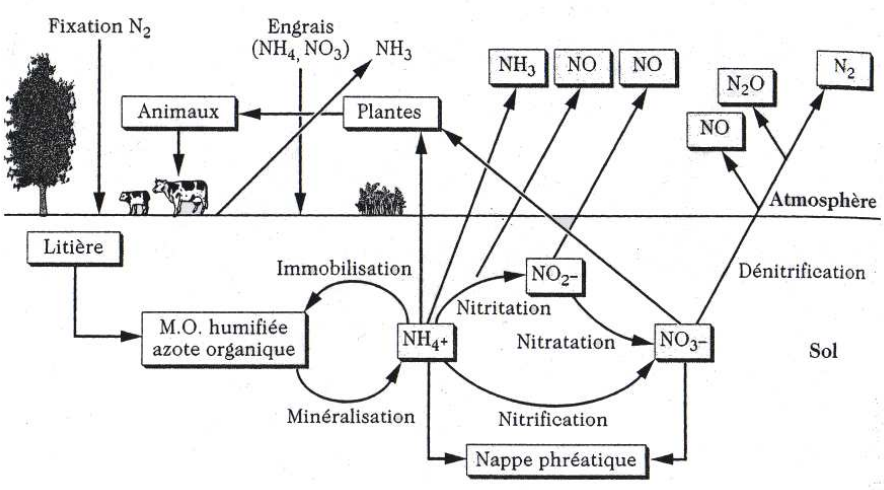


FIG. 2.4 : *Cycle de l'azote et émissions gazeuses azotées associées (Delmas et al., 2005)*

En dehors des plantes supérieures (légumineuses), qui fixent l'azote moléculaire, l'assimilation de l'azote par la végétation se fait essentiellement par les racines, sous forme minérale (ions nitrates et ammonium), et éventuellement organique (acides aminés). Or l'azote dans le sol est principalement sous forme organique (95%), aussi l'étape de transformation de l'azote organique en minérale est essentielle dans le sol. Les processus régulant l'équilibre entre les formes organiques et moléculaires sont appelés "cycle interne de l'azote". Il s'agit du processus de **minéralisation** (transformation de l'azote organique en azote minéral) et d'**immobilisation** (réorganisation de l'azote minéral par les micro-organismes et intégration dans des molécules organiques). L'azote minéral est réorganisé dans les cellules microbiennes et dans les tissus des végétaux. L'azote organique microbien et celui disponible dans les tissus végétaux peuvent être à nouveau minéralisé après sénescence de ces tissus et des microbes.

La **minéralisation** (Fig. 2.4) transforme l'azote organique du sol (matières fraîches et litières) en azote minéral assimilé par les plantes via leurs racines. Celles-ci absorbent l'azote sous forme ammoniacale (obtenue lors de l'immobilisation) ou sous forme nitrique (obtenue lors de la nitrification). L'**immobilisation** dégrade l'azote organique (acides nucléiques, protéines...) en unités plus simples comme les peptides, les acides aminés, les acides organiques et l'urée. Le dernier stade de cette décomposition, réalisée par des enzymes spécifiques synthétisées par les micro-organismes du sol comme les champignons et les bactéries, est l'azote ammoniacal. L'urée constitue l'un des produits intermédiaires de la dégradation des acides nucléiques, dont l'hydrolyse par l'enzyme uréase aboutit à la formation d'azote ammoniacal et de CO_2. L'urée peut également provenir de la fertilisation. L'azote ammoniacal formé peut suivre plusieurs voies, comme être transformé en nitrates, assimilé par la microflore, absorbé par les plantes via leurs racines, stabilisé par fixation sur la matière organique, fixé sur les complexes argileux ou volatilisé sous forme d'ammoniac (NH_3).

La **nitrification** (Fig. 2.4) est le processus biologique d'oxydation aérobie de l'ammonium (NH_4^+) en nitrite (NO_2^-) et en nitrate (NO_3^-) par la population microbienne hétérotrophe ou autotrophe. Les processus mis en jeu lors de la nitrification hétérotrophe sont lents, incomplets et mal connus. La nitrification autotrophe se déroule en 2 étapes : la nitritation, ou nitrosation liée aux bactéries nitreuses (*Nitrosomonas, Nitrosococcus*) qui transforment l'azote ammoniacal en azote nitreux et la nitration, par les bactéries nitriques (*Nitrobacter, Nitrocyclus*) qui transforme l'azote minéral en azote nitrique. Les bactéries autotrophes n'utilisent pas le substrat carboné comme source d'énergie mais du CO_2, des carbonates et du substrat azoté minéral. La nitrification est considérée comme la source principale de NO par les sols.

La **dénitrification** (Fig. 2.4) est un processus respiratoire microbien au cours duquel des micro-organismes sont capables de substituer de l'oxygène des formes oxydées de l'azote comme accepteur terminal d'électrons dans leur chaîne respiratoire. Elle est source majoritaire de N_2O.

Les espèces NO et N_2O peuvent être émis vers l'atmosphère sous forme gazeuse lorsque les conditions de transfert liées à la porosité et donc à l'humidité du sol le permettent.

2.2.3 Facteurs environnementaux

L'amplitude et la fréquence des émissions de composés azotés dépend naturellement des caractéristiques du sol et des conditions climatiques. La gestion agricole peut également interférer avec les processus du sol, influencer la disponibilité en azote et ainsi les émissions de NO.

Disponibilité en azote

Dans les sols agricoles, la disponibilité en azote est déterminée par les différentes sources d'intrants azotés. Il s'agit des engrais azotés, de déjections animales, des résidus de culture, des retombées atmosphériques et de la fixation d'azote. Leur quantité influence fortement l'efficacité des processus microbiens et les émissions associées. La volatilisation de NH_3 régule également la quantité d'azote dans le sol pour la nitrification et la dénitrification. Des travaux ont montré des corrélations positives entre les émissions de NO et les teneurs en NH_4^+ : une augmentation du contenu en azote entraîne une hausse des émissions de NO (Laville et al., 2005; Ludwig et al., 2001; Williams et al., 1992). Cette relation entre émission et teneur en azote est valable pour la plupart des écosystèmes (prairie, forêt tempérée, forêt tropicale, et zones agricoles). Dans les modèles d'émissions gazeuses, la teneur en NH_4^+ du sol est utilisée comme indicateur des flux d'émission de NO (Laville et al., 2005; Parton et al., 2001; Yienger and Levy, 1995).

Vitesses de nitrification et de dénitrification

L'orientation de l'activité vers la dénitrification ou la nitrification dépend de plusieurs facteurs. La nitrification est un processus relativement homogène quelque soit le type d'écosystèmes à la différence de la dénitrification, puisqu'elle dépend fortement de conditions de saturation en eau (phénomène localisé), incluant la teneur en carbone organique et de nitrates. Pour le moment, les mesures montrent que l'orientation d'une activité vers l'autre reste équivalente.

Température et humidité du sol

La température et l'humidité du sol pilotent les processus au sein du sol à tous les niveaux en influant sur les vitesses de décomposition de la matière organique, de dénitrification et de nitrification. La température du sol influence le développement des micro-organismes du sol, qui à leur tour perturbent les émissions de NO. La dépendance des émissions de NO à la température du sol est décrite par la loi exponentielle d'Arréhnius, sur une gamme de température allant de 15°C à 35°C pour la nitrification, et de 15°C à 75°C pour la dénitrification (Williams et al., 1992). En général, de faibles émissions sont mesurées lors de conditions climatiques extrêmes avec de basses et de très hautes températures. Les bactéries nitrifiantes ne se développent pas lors de telles températures, ce qui limite les émissions de NO.

Quelque soit le type de sol, le contenu en eau du sol influence la production, la consommation et le transport de NO vers la surface. Elle est exprimée le plus souvent comme un rapport de mélange de masses (g_{eau}/g_{sol}), ou de volumes ($cm^3_{eau}/cm^3_{\text{sol sec}}$). Afin d'étudier l'influence du

contenu en eau dans le sol sur les émissions de NO, il est pertinent de choisir le paramètre WFPS ("Water Filled Pore Space") qui correspond à la part de porosité occupée dans le sol (Linn and Doran, 1984). Il est défini selon l'expression suivante :

$$WFPS = 100\,\frac{H_v}{1 - d_a/d_r} \tag{2.10}$$

avec H_v l'humidité volumique du sol, d_r la densité réelle du sol (d_r = 2.65 g cm^{-3}, d_a la densité apparente du sol. Lorsque le sol est complètement saturé en eau, WFPS vaut 100%. En général,

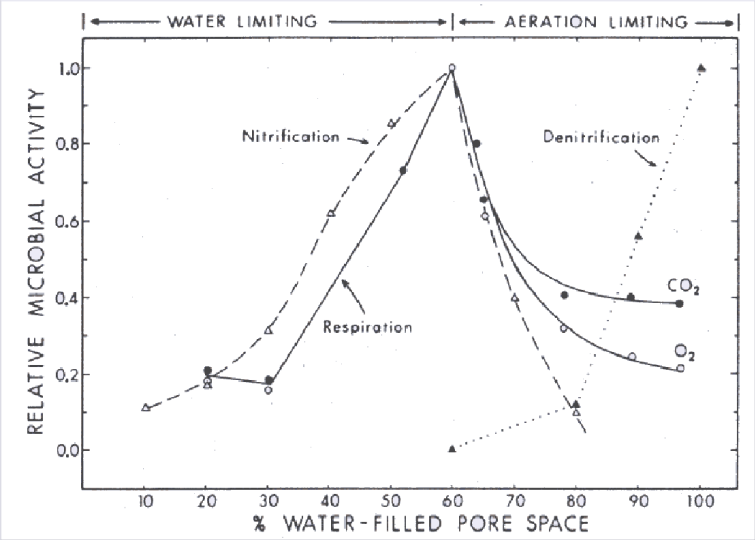


FIG. 2.5 : *Influence de la WFPS sur la production de NO (Linn and Doran, 1984)*

le maximum d'activité microbienne est atteint lorsque 30 à 60% de la porosité du sol sont remplis d'eau. La nitrification et la production de NO montrent également une activité maximale pour 30 à 60% de la porosité remplie d'eau, alors que les conditions de dénitrification sont optimales avec 60 à 90% des pores remplis d'eau (Linn and Doran, 1984).

La teneur en oxygène ou le contenu en humidité sont dépendants de la texture et du drainage du sol (Skiba and Ball, 2002; Skiba et al., 2002). Les sols à fine texture ont plus de pores capillaires dans les agrégats que les sols sableux, et retiennent plus fortement l'eau du sol. Chaque sol possède une capacité de retenir l'eau (capacité au champ, H_{cc}) qui est fortement liée à la composition du sol (granulométrie). Des conditions anaérobies peuvent être maintenues durant de plus longues périodes, dans des agrégats des sols à fine texture, que dans des sols à texture grossière. Par conséquent, ces conditions peuvent favoriser une production de N_2O. Un sol sableux, à texture grossière serait alors propice à la production de NO, mais sa composition en matière organique, pauvre en humus ne le rend pas favorable aux émissions de NO.

Réhumectation

La réhumectation des sols secs aurait tendance à provoquer un flush de la minéralisation de l'azote (Davidson, 1993), de nitrification et d'émissions de NO (Laville et al., 2005; Ludwig

et al., 2001; Williams et al., 1992; Yienger and Levy, 1995). L'alternance sec - humide augmente le dégagement des émissions de NO du sol vers l'atmosphère. Ce phénomène serait bien marqué dans les zones tropicales et subtropicales où les saisons sèche et humide sont bien distinctes. En zones tempérées, des observations ont montré qu'après une période de sécheresse, les sols pouvaient être suffisamment secs pour être stimulés par des pluies et produire des pics d'émission de NO (Davidson and Kingerlee, 1997; Laville et al., 2005; Skiba et al., 1997). Les évènements pluvieux représenteraient une composante importante des émissions de NO_x par les sols agricoles quelle que soit leur localisation, à l'exception des sols déjà saturés en eau.

Effet du pH du sol

La production de NO peut dépendre du pH du sol (Kesik et al., 2005; Serça et al., 1994; Williams et al., 1992). Des travaux de Remde and Conrad (1991) ont montré que dans un sol argilo-limoneux alcalin (pH 7.8), la nitrification était la source principale de NO, alors que sur un sol argilo-limoneux sableux acide (pH 4.7), la dénitrification dominait la production de NO. Les émissions peuvent augmenter avec un pH du sol augmentant, jusqu'à des températures de 10 to 12°C (Russell et al., 2002) et atteindre un maximum pour un pH de 7, comme cela a été montré par des expérimentations en conditions contrôlées de (Blagodatskii et al., 2004). Cependant, une augmentation de l'acidification dans le sol peut favoriser une production de NO via le processus de chemodenitrification pour les sols en forêts (Kesik et al., 2005; Serça et al., 1994; Ventera et al., 2004).

Diffusion des gaz

Avant de s'échapper du sol vers l'atmosphère, les gaz azotés diffusent dans la porosité du sol, où les dénitrifiants peuvent consommer le NO et le N_2O, et où les racines des plantes peuvent absorber le NO. Une teneur en eau du sol élevée, des eaux souterraines peu profondes, une structure du sol compacte (texture fine, tassement, glaçage de la surface) ou le drainage gêné sont des conditions favorables à la dénitrification, mais elles peuvent aussi limiter la diffusion des gaz des sols vers l'atmosphère et favoriser une consommation par la population dénitrifiante du NO et du N_2O. Ainsi les émissions de NO et de N_2O par les sols peuvent être réduites.

Facteurs de gestion agricole

Type de culture : En général, on observe des différences d'émission entre des cultures pour des conditions environnementales similaires (type de sol, climat). Le tableau 2.2 rassemble quelques ordres de grandeur d'émission par type de culture. Les cultures printanières comme le maïs émettent davantage de NO que les cultures hivernales comme le blé. Ces différences sont liées aux différentes pratiques culturales effectuées et à une meilleure utilisation de l'azote aux besoins de la culture, notamment pour le blé, qui diminuent ainsi la disponibilité de l'azote pour les micro-organismes. Laville et al. (2005) ont noté des émissions totales de 3.8 kg N-

NO ha^{-1}par le maïs pendant 5 mois et 1.1 kg N-NO ha^{-1}par le blé durant 10 mois.

Gestion de l'engrais : La nature de la fertilisation (forme, quantité d'engrais et période d'apport) influence l'intensité de la nitrification, et par conséquent la production de NO (Sanhueza, 1997). Les engrais sont classés selon leur nature physique : solide, 89 % des fertilisants simples vendus dans l'U.E. et liquide, 11 % des fertilisants simples vendus dans l'U.E., ainsi que par leur composition chimique (Tableau 2.1).
Lorsque le fertilisant est sous la forme de l'urée, l'azote n'est pas directement disponible. L'urée est hydrolysée ce qui libère de l'ammonium. Cette réaction catalysée par une enzyme spécifique, l'uréase, libère deux ions ammonium (NH_4^+) et un ion carbonate (CO_3^{2-}) par molécule d'urée hydrolysée :

$$2H_2O + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

Les vitesses d'hydrolyse sont souvent rapides (de l'ordre de quelques jours). Par conséquent, l'hydrolyse de l'urée n'est pas limitante pour la nitrification, au contraire elle tend à la favoriser en augmentant la disponibilité en azote et le pH.
Après application, les granules d'ammonitrate (AN) sous forme solide doivent être dissous pour que l'azote soit disponible dans le sol. Aussi la dissolution des formes granulées qui agit directement sur la disponibilité en azote pourrait influencer les émissions en raison de la variabilité du temps de dissolution dans le sol selon les conditions climatiques (Le Cadre, 2004). La dissolution des sels d'ammonium nitrate (AN) va être liée au contenu en eau du sol et à la température[1].

Les modes et la période d'application de l'engrais peuvent influencer l'efficacité d'absorption par la plante et la volatilisation de NH_3, et par conséquent la disponibilité en azote pour la nitrification et la dénitrification.

Fertilisants	%N	% E.U. consumption	Mt
Fertilisants de synthèse			
Calcium Ammonium Nitrate **CAN**	25-28	26	2.6
Ammonium Nitrate (33.5-34 %) **AN**	33.5-34.5	18	1.7
Urea U	46	14	1.4
Nitrogen solutions (urea + ammonium nitrate) **UAN**	28-32	11	1.1
Ammonium sulphate **AS**	21	3	0.3
Other straight fertilizers		3	
Autres fertilisants		22	2.2
NPK,NK,NP		3	0.3

TAB. 2.1 : *Consommation "européenne" de fertilisants de synthèse en France (EFMA, 2004).*

Gestion des sols et des cultures : Les résidus de culture représentent une importante source de C et de N pour la nitrification et la dénitrification. Leur incorporation peut activer la minéral-

[1]La solubilité des fertilisants est augmentée lorsque la température augmente. Allen et al. (1971) ont notamment trouvé que la dissolution d'un granule d'urée enrobé était achevé en 5 semaines lorsque la température d'incubation était égale à 30 °C alors qu'elle n'était finie au bout de 16 semaines pour une température égale à 10 °C

isation de la matière organique et alimenter la disponibilité en azote pour les processus microbiens. Cette pratique culturale accélère les émissions de NO.
Le travail du sol peut affecter les conditions d'émissions de NO. Le labour permet notamment d'améliorer l'aération du sol et rend plus efficace la minéralisation de l'azote organique. Des études ont notamment montré une hausse des émissions de NO suite à un labour, en climat tempéré (Skiba et al., 2002). Le drainage limite la création de zones anaérobies et favorise la nitrification (Skiba and Ball, 2002).

Type d'écosystème

Yienger and Levy (1995) ont démontré que les sols agricoles émettaient davantage de NO que les forêts et les pairies en raison, respectivement, de la hauteur de couvert favorisant une captation du NO rapidement converti en NO_2 et, des faibles apports de fertilisants (tableau 2.2). La densité et le type d'espèces végétales guident le type et le nombre des populations microbiennes dans le sol, ainsi que la disponibilité en azote dans le sol qui vont déterminer l'amplitude des émissions de NO.

Type de culture	Fertilisant	Taux	% de perte comme NO	Références
Sol nu	$NaNO_3$	100	0.04	Slemr and Seiler (1984)
Allemagne	AN		0.63	
	NH_4Cl		1.52	
Sol nu	$NaNO_3$	100	0.04	Slemr and Seiler (1984)
Espagne	AN		0.64	
	NH_4Cl		1.23	
	Urée		3.25	
Prairies	NH_4Cl	100	0.52	Slemr and Seiler (1984)
Allemagne				
Maïs	AN	140	0.13	Thornton and Valente (1996)
Etats-Unis				
Blé	AN	150-200	0.53	Yamulki et al. (1995)
Angleterre				
Maïs	AN + Urée	140	2.60	Laville et al. (2005)
France				
Blé	AN + Urée	130	1.00	Laville et al. (2005)
France				
Gazon anglais	$(NH_4)_2SO_4$	100	0.34	Skiba et al. (1993)
Angleterre				
Bananes	AN + Urée	360	5.09	Veldkamp and Keller (1997)
Costa Rica				

TAB. 2.2 : *Mesures au champ du pourcentage de fertilisation azotée émise sous forme de NO.*

2.3 Modélisation des émissions de NO d'une échelle locale à globale

Le *Dictionnaire de l'Environnement* définit le modèle comme une représentation simplifiée, relativement abstraite, d'un processus, d'un système, en vue de le décrire, de l'expliquer ou de le prévoir.

La connaissance des échanges de NO est premièrement basée sur des observations ponctuelles sur des périodes plus ou moins grandes. Pour connaître la contribution des émissions de NO à une échelle supérieure, cela demande de prédire les émissions à diverses échelles spatiales (de locale à globale) et temporelles (journée, saison, année). Dans cette partie, nous présentons ainsi de façon chronologique une typologie des différentes approches de modélisation des émissions de NO par les sols agricoles s'appuyant sur des expérimentations ou sur des modèles capables de décrire les émissions gazeuses azotées. Le tableau 2.3 est une synthèse des différents modèles d'émission de monooxyde d'azote trouvés dans la littérature.

2.3.1 Extrapolation de mesures ponctuelles

La première façon d'obtenir des émissions à large échelle est d'extrapoler les mesures ponctuelles d'émission. Cette approche a déjà été utilisée pour estimer la contribution des émissions au budget global des NO_x (Slemr and Seiler, 1984). A l'échelle globale, les résultats sont de l'ordre de 10 $TgNan^{-1}$. Cependant, ces premières estimations reposaient sur un nombre limité d'expérimentations, aussi leur intervalle d'incertitude est grand, compris entre 1 et 15 $TgNan^{-1}$ (Slemr and Seiler, 1984). L'existence de plus en plus d'expérimentations a permis de réévaluer l'importance des émissions de NO dans le budget global des NO_x (Davidson and Kingerlee, 1997), avec 21 $TgNan^{-1}$ ($\pm$ 4-10 $TgNan^{-1}$), réduit à 13 $TgNan^{-1}$ ($\pm$ 4-10 $TgNan^{-1}$) avec un effet de réduction liée à la canopée. Cet effet prend en compte la fraction de NO émise par le sol qui a été convertie en NO_2 et réabsorbée dans le couvert, par réaction avec l'O_3.

TAB. 2.3 : *Voir page suivante : Synthèse des différents modèles d'émission de monooxyde d'azote. Les coefficients A représentent la part d'azote nitrifié émise sous forme de NO selon le type de biome, N_i la vitesse de nitrification, F_N taux de fertilisation azotée (minéral ou/et organique), c_n des constantes empiriques, T_{sol} et T_s températures du sol et de surface du sol, $WFPS_s$ et $WFPS_{sol}$ wfps de la surface du sol et du sol, $\%sand_{sol}$ taux de sable dans le sol, V vitesse du vent.*

Modèles d'émission	Type de modèle	Écosystème	Fonctions de réponse à la production de NO
Williams et al. (1992)	modèle empirique basé sur des mesures au champ	sols	$N_{NO} = A \times exp(0.071 T_{sol})$
Yienger and Levy (1995)	modèle empirique basé sur des mesures au champ	sols	$N_{NO} = \mathrm{f}_{w/d}(T_{sol}, A_d(biome)) \times P(pluie) \times CR(LAI, SAI)$ avec $f_w(T_{sol}, A_d(biome)) = \begin{cases} c_1 \times A \times T_{sol} & \text{avec } 0°\mathrm{C} < \mathrm{T}_{sol} \leq 10°\mathrm{C} \\ A \times exp(c_2 \times T_{sol}) & \text{avec } 10°\mathrm{C} < \mathrm{T}_{sol} \leq 30°\mathrm{C} \\ c_3 \times A & \text{avec } \mathrm{T}_{sol} > 30°\mathrm{C} \end{cases}$ et $f_d(T_{sol}, A_d(biome)) = \begin{cases} \frac{A_d(biome) \times T}{30} & \text{avec } 0°\mathrm{C} < \mathrm{T}_{sol} \leq 30°\mathrm{C} \\ A_d(biome) & \text{avec } \mathrm{T}_{sol} > 30°\mathrm{C} \end{cases}$
Garrido et al. (2002)	modèle empirique basé sur des mesures en laboratoire	cultures	$N_{NO} = A \times exp(-0.5[\frac{lnN_{Ni}/x_0}{B}]^2$
Laville et al. (2005)	modèle empirique basé sur des mesures au champ et en laboratoire	cultures	$N_{NO} = 0.02 \times N_{Ni}$ $N_{Ni} = N_{Tsol} \times N_{NH_4^+} \times N_H$
Potter et al. (1996) CASA	modèle dynamique	sols	$N_{NO} = f(N_{\text{minéralisation}}$, aération du sol)
Li (2000) DNDC	modèle dynamique	cultures	$N_{NO} = A \times N_{Ni} \times F_T$ $N_{Ni} = [NH_4^+] \times (c_4 BIO) \times pH$
Parton et al. (2001) DAYCENT	modèle dynamique	sols	$N_{NO} = \frac{NO_x}{N_2O} \times N_2O_{\text{nit et denit}} \times f(d_a, DUL, WFPS_{sol})$
Davidson et al. (2000) HIP	modèle dynamique	sols	$N_{NO} = f(N_{engrais}$, contenu en eau)
Skiba et al. (1997)	modèle statistique basé sur des jeux de données régression multi-variée	cultures	$lnN_{NO} = 63.23 + 1.01 ln([NO_3^-]) + 0.165 T_{sol}$
Skiba et al. (2001)	modèle statistique basé sur des jeux de données régression multi-variée	sols	$lnN_{NO} = -0.82 + 0.354 lnF_N + 0.0036(-WFPS^2 + 80 WFPS - 1593)$
Stehfest and Bouwman (2006)	modèle statistique basé sur des jeux de données directive RMES de Genstat	cultures	$N_{NO} = f(F_N, drainage$, texture fine, forte teneur en OC)
Delon et al. (2007)	réseau de neurones artificiel	sols	$N_{NO} = f(T_s, WFPS_s, T_{\text{sol 20-30cm}}, F_N, \%sable_{sol}, pH, V)$

2.3.2 Modèles empiriques

Des premiers travaux de modélisation ont été réalisés par Williams et al. (1992). Basé sur des expérimentations (Williams and Fehsenfeld, 1991), Williams et al. (1992) ont développé un algorithme d'émission de NO dépendant de la température du sol et d'un facteur d'émission "A" adapté à l'écosystème (voir Tableau 2.3) :

$$F_{NO} = A \times exp(-\frac{E_a}{RT}) \tag{2.11}$$

avec F_{NO} le taux d'émission d'oxyde d'azote, E_a l'énergie d'activation du processus (kJ mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (J K^{-1} mol^{-1}), et T la température du sol (K). Les gammes de valeur de l'énergie d'activation varient entre 44 et 103 kJ mol^{-1}(Skiba et al., 1997; Yamulki et al., 1995). Williams et al. (1992) ont appliqué cet algorithme pour construire un inventaire des émissions de NO aux États-Unis pour un nombre limité d'écosystèmes (prairies, forêts, sols humides et terres cultivées). Pour les cultures, quatre types ont été distingués parmi les terres cultivées : maïs, coton, blé et soja. Le facteur "A" est basé sur des mesures au champ et dans le cas des terres cultivées, le facteur a été établi par une relation entre les émissions de NO et les taux de fertilisation. Cette méthodologie a été repris par Stohl et al. (1996) et Simpson (1995). Stohl et al. (1996) ont développé un inventaire des émissions de NO en Europe, également basé sur la dépendance exponentielle (Q_{10} = 2.1) des émissions de NO avec la température de surface du sol. "A" s'exprime comme un pourcentage (5%) de la quantité moyenne d'engrais azoté émis sous forme de NO, durant la période de mai à juillet, la quantité d'engrais est issue des statistiques de la FAO (voir Tableau 3.3 dans le chapitre 3). A titre indicatif, 119 kg ha^{-1} d'engrais azoté sont apportées uniformément pendant 90 jours en France chaque année (FAO, 1993), ce qui représente des émissions totales de NO de 61.6 kt N an^{-1}.
L'approche de Yienger and Levy (1995) est une version améliorée de Williams et al. (1992) (Tableau 2.3), puisqu'elle prend en compte la dépendance des émissions de NO à la température du sol. Leurs travaux intègrent également une dépendance proportionnelle des émissions de NO à un taux de fertilisation. De plus, l'influence des précipitations sur les émissions de NO a été considérée, en intégrant un terme "pulse" dépendant de la hauteur de précipitations, et en intégrant une fonction de réponse de la température dépendant de l'état de surface du sol (sec/humide). Au delà de 30°C, les émissions de NO sont indépendantes de la température pour les sols secs et humides, alors que pour des valeurs de température comprises entre 10°C et 30°C, il y a une forte dépendance. Yienger and Levy (1995) ont également introduit un effet "canopée". Leurs estimations globales atteignent 10.2 $TgNan^{-1}$ au sol et 5.5 $TgNan^{-1}$ au-dessus de la canopée.

Très récemment, des travaux de Laville et al. (2005) ont permis de développer un algorithme d'émission de NO plus détaillé que les précédents (Tab. 2.3), il est fonction du taux du processus microbien prédominant de la production de NO : la nitrification et des facteurs influençant la nitrification (température du sol, humidité du sol et teneur en ammonium). L'encadré ci-dessous expose le contexte du projet dans lequel ce modèle a été développé et le modèle lui-même que nous utilisons par la suite.

Le projet 5/01 du programme national GICC en 2001 a contribué à mieux comprendre les échanges biosphère-atmosphère de NO_x (Serça et al., 2001). Le but de ces travaux était de développer un inventaire national des émissions de NO_x par les sols agricoles que nous détaillons dans le chapitre 3, pour cela les membres du projet se sont basés sur des mesures au champ[a] et en laboratoire (voir les photos 2.6). Ces mesures ont permis de constituer des bases de données d'émissions de NO pour deux sites (Auradé et Grignon), pour deux types de culture (blé et maïs) et durant 3 années climatiques (2001, 2002 et 2003). Ces bases de données comportent des valeurs des émissions de NO en continu sur les cycles culturaux complets, avec simultanément des mesures des variables du sol (humidité du sol, température du sol, teneur en ammonium et en nitrates, densité apparente, texture...), de la végétation (LAI, hauteur, biomasse...) et les itinéraires techniques (date de semis, date, type et quantité de fertilisation, ...). Ces mesures ont permis d'étudier l'évolution temporelle des émissions de NO_x selon les conditions climatiques, pédologiques et culturales. Des mesures en laboratoire ont complété ces travaux afin de relier les émissions dues à la nitrification avec les paramètres physiques de température et d'humidité en conditions contrôlées. Ainsi ces travaux ont développé une paramétrisation des émissions de NO par les sols agricoles que nous détaillons ci-dessous.

[a]Les mesures des émissions de NO au champ sont basées sur les méthodes de chambres, avec lesquelles on mesure les flux à partir de l'évolution de la concentration dans une enceinte close placée à la surface du sol. La période de détermination varie de quelques minutes à quelques heures. Les concentrations de NO sont mesurées par chimiluminescence, selon laquelle l'amplitude de lumière, émise par NO_2 déexcité (issu de NO + O_3), est proportionnelle à la quantité de NO dans la chambre de réaction. Compte tenu de la variabilité spatiale des flux, les chambres sont de taille assez importante avec une surface au sol de plusieurs dm^2 afin d'obtenir des valeurs d'émission représentatives. Des mesures ont été réalisées par des tunnels de ventilation qui déterminent le flux d'émission en calculant la différence de concentration de l'air entrant et sortant du tunnel. Les méthodes de chambres automatiques permettent un suivi temporel fin des émissions, puisque les chambres réalisent une acquisition de 15 minutes toutes les 90 minutes, ce qui donne 16 points de mesure par chambre pour une journée.

FIG. 2.6 : *Mesures au champ des émissions de NO à Grignon. De gauche à droite, les appareils de mesure sont un tunnel de ventilation, une chambre statique et des chambres automatiques.*

Le modèle de Laville et al. (2005) décrit les émissions de NO pour les 15 premiers centimètres de sol comme étant proportionnelles aux vitesses de nitrification (Garrido et al., 2002; Laville et al., 2005) :

$$NO = a \times N_i \tag{2.12}$$

où a est le pourcentage d'azote nitrifié émis sous forme de NO (paramètre mesuré en laboratoire), N_i la vitesse de nitrification dans la couche 0-15 cm exprimée en mgN-N0$_3$ kg^{-1}sol j^{-1} et NO le flux en mgN-NO kg^{-1}sol j^{-1}.
La vitesse de nitrification est dépendante du stock d'ammonium, de la température du sol et de l'humidité du sol (Hénault et al., 2005). Elle s'exprime de la manière suivante :

$$N_i = N_w \times N_{NH_4} \times N_T \tag{2.13}$$

où N_w est la fonction de réponse de la nitrification au contenu en humidité volumique. Elle a été déterminée en laboratoire, en conditions contrôlées (température à 20 °C) avec un apport non limitant d'ammonium et un contenu en eau variant entre 9 % et 27 % (w/w). Elle s'exprime selon une relation linéaire entre le taux de nitrification et le contenu en eau dans le sol :

$$N_w = b' \times W_c + c' \tag{2.14}$$

où $b' = 0.8166$ et $c' = -6.6868$ sont des coefficients de régression (R^2=0.96 et n=5) et W_c l'humidité pondérale exprimée en g$_{eau}$ g$_{sol}^{-1}$).
N_T est la réponse de la nitrification à la température du sol. Nous utilisons la relation développée par Linn and Doran (1984) :

$$N_T = exp(\frac{(T-20) \times ln(2.1)}{10}) \tag{2.15}$$

avec T la température du sol (°C). Cette fonction a été ajustée pour donner une valeur unitaire à une température de 20°C.
La fonction N_{NH4} représente la relation entre le taux de nitrification et la concentration en ammonium dans le sol est une fonction du type Michaelis :

$$N_{NH_4} = \frac{[NH_4^+]}{km + [NH_4^+]} \tag{2.16}$$

avec [NH$_4^+$] la concentration en ammonium dans le sol (mg N kg soil^{-1}) et km est la valeur de la constante à demi-saturation fixée à 10 mgN l^{-1} (Bosatta et al., 1981).

2.3.3 Modèles statistiques

L'utilisaton de modèles statistiques est assez courant (Tableau 2.3). Ces méthodes reviennent à appliquer sur un ensemble de jeux de données un modèle de régression, afin de mettre en évidence les principaux facteurs influençant le processus d'émission de NO. Skiba et al. (1997)

et Veldkamp and Keller (1997) ont tenté d'estimer les émissions de NO selon les quantités de fertilisants épandus. Skiba et al. (1997) ont estimé en moyenne géométrique que 0.3% d'azote était émis sous la forme de NO. A partir de régressions multivariées et des jeux de données sur une longue durée, Veldkamp and Keller (1997) ont trouvé une moyenne de 0.5%. Skiba et al. (1997) ont estimé la contribution globale des émissions de NO à 10 Tg N an^{-1}, ce qui est proche des approches précédentes. Des études ont repris le modèle de régression de Skiba et al. (1997), comme Simpson (1999) afin d'estimer les émissions de NO par les sols à l'échelle européenne, la gamme de valeurs est comprise entre 0.1 et 1.5 Tg N an^{-1}.

Plus récemment, le modèle de régression développé par Skiba et al. (2001) (détaillé dans le tableau 2.3) lie également les émissions de NO et les quantités de fertilisants épandus, auxquelles s'ajoute une fonction de réponse du second degré au paramètre "water-filled pore space" (WFPS). Ce modèle a notamment été appliqué par Skiba et al. (2001), afin de développer des inventaires spatialisés de NO et de N_2O en Grande-Bretagne. Pour spatialiser les émissions sur des mailles de 5 km^2, Skiba et al. (2001) ont utilisé une base de données nationale d'occupation des sols pour localiser les sources d'émission, et pour forcer les modèles de régression : des pratiques culturales entreprises issues de statistiques nationales, le dépôt sec et humide d'azote ainsi que des variables météorologiques issues d'un modèle climatique méso-échelle. Pour la météorologie, Skiba et al. (2001) ont utilisé la température du sol à 30 cm de profondeur, qui a été estimée par le modèle d'humidité SpacTeach, en fonction des caractéristiques hydriques par type de sol. Les émissions de NO sur la Grande Bretagne totalisent 66 kt NO-N an^{-1}, ce qui représente plus que les estimations de Stohl et al. (1996) avec 25.4 kt NO-N an^{-1}.

Bouwman and Boumans (2002b) ont également modélisé les émissions de NO par les terres arables à l'échelle globale en appliquant des méthodes statistiques sur un large lot de données (99 sites agricoles) rassemblées dans Bouwman et al. (2002a). Ils se sont basés sur une méthode statistique : la directive "Residual Maximum Likehood" (REML) de Genstat (Payne et al., 2000), afin de développer des modèles reliant les émissions gazeuses aux facteurs de contrôle. Cette méthode est plus appropriée que les régressions multi-variées, pour analyser des jeux de données incomplets. Les émissions de NO sont mis en équilibre en combinant des classes de facteurs, et en supposant un nombre égal d'observations (Payne et al., 2000). Les principaux facteurs d'émission mis en valeur sont le taux de fertilisation par type de fertilisant, le contenu en carbone organique et le drainage du sol. Ces travaux ont permis d'estimer un facteur d'émission moyen de NO de 0.7% à l'échelle globale, ainsi que des émissions totales de 1.6 M tonnes par les sols fertilisés, et de 1.7 M tonnes sur l'ensemble des terres arables. Plus récemment, Stehfest and Bouwman (2006) ont repris les travaux de Bouwman et al. (2002a) en augmentant le nombre de jeux de données (199 sites sur des terres cultivées) et en appliquant la même méthodologie d'estimation des émissions. Ces travaux ont confirmé l'influence des facteurs trouvés avec Bouwman and Boumans (2002b), en soulignant l'importance des caractéristiques de sol (pH neutre, texture grossière, bon drainage) pour une production de NO favorable. Leurs estimations totalisent 1.4 Tg N an^{-1} émis par les sols fertilisés à l'échelle globale.

Actuellement, le développement de méthodes de réseaux de neurones artificiels émerge fortement (Tableau 2.3), car ces approches permettent de traiter les phénomènes non-linéaires. Delon et al. (2007) ont initié l'utilisation de cette approche afin de trouver la meilleure régression non-linéaire entre une sélection de paramètres environnementaux et des émissions de NO. Ces travaux ont montré la forte dépendance des émissions de NO à la température de surface du sol, au terme WFPS en surface, à la température du sol entre 20 et 30 cm de profondeur, au taux de fertilisation, au pourcentage de sable dans le sol, au pH et à la vitesse du vent.

2.3.4 Modèles biophysiques

Ces dernières années, des modèles biophysiques ont été développés et appliqués à plusieurs reprises dans le but d'évaluer les émissions gazeuses azotées pour différents écosystèmes (CASA de Potter et al. (1996) ; DNDC de Li (2000) ; HIP de Davidson et al. (2000) ; CERES-EGC de Gabrielle et al. (2006a)), que l'on retrouve dans les tableaux 2.3 et 2.4. Ces modèles couplent des modules de dynamiques physiques et microbiologiques dans le sol et de croissance des cultures, ainsi que des modules dédiés aux émissions gazeuses (N_20, NO, CO_2, NH_3). Cet ensemble permet de simuler l'évolution temporelle des émissions grâce aux relations entre émissions, variables micro-climatiques (température, humidité) et teneurs en azote dans le sol, qui sont dépendantes des dynamiques dans le continuum sol-plante.

Modèles biophysiques : Polluants	Écosystèmes	Références	Modélisation régionale	Références
CASA : N_2O,NO,N_2,CO_2	sols	(Potter et al., 1996)	Californie, USA	(Davidson et al., 1998)
CERES-EGC : NO,N_2O,NH_3	cultures	(Gabrielle et al., 2006a)	Beauce	(Gabrielle et al., 2006b)
CERES-Rice : CH_4	rizières	(Ritchie et al., 1998)	Asie	(Matthews et al., 2000a,d)
DAYCENT :	cultures	(Parton et al., 2001)	USA	(Del Grosso et al., 2006)
NO,N_2O,N_2,CH_4,CO_2		(Del Grosso et al., 2002)		
DNDC : N_2O,NO,CH_4,NH_3	cultures	(Li, 2000)	Etas-Unis	(Li et al., 2004)
			Saxony	(Butterbach-Bahl et al., 2004)
			Europe	(Kesik et al., 2005)
EPIC : N_2O	cultures	(Williams et al., 1984)	Europe	(Schmidt et al., 2006)
NZ-DNDC : N_2O	prairies	(Saggar et al., 2007)	none	none
PASIM : N_2O,CH_4,CO_2	prairies	(Riedo et al., 1998)	none	none
PnET-N-DNDC : N_2O,NO	forêts tempérées	(Li, 2000)	Saxony	(Butterbach-Bahl et al., 2004)
			Europe	(Kesik et al., 2005)

TAB. 2.4 : *Revue des modèles agro-environnementaux, intégrant la prise en compte d'émissions gazeuses azotées et carbonées, et appliqués à une échelle régionale.*

Par exemple, le modèle mécaniste conceptuel "Hole-in-the-Pipe" (HIP) de Davidson et al. (1991) permet de simuler les facteurs microbiologiques et écologiques influençant les émissions de NO et de N_2O. Le modèle relie les 2 gaz suivant leurs réactions de production et de consommation. Les émissions de NO et de N_2O sont régulées à 2 niveaux : d'un côté, la vitesse de "recyclage" de l'azote imagée par l'écoulement dans des tubes, affecte les émissions totales de NO et de N_2O et d'un autre côté, la quantité de NO s'échappant de cet écoulement, selon les conditions d'humidité selon Linn and Doran (1984), est symbolisée par la taille de trous dans les tubes.

Plus récemment, les modèles biophysiques ont été adaptés pour spatialiser les émissions gazeuses de l'échelle régionale à continentale (Gabrielle et al., 2006b; Li et al., 2004). Cette étape passe par l'utilisation d systèmes d'informations géographiques (SIG) pour alimenter les modèles en données et pour la spatialisation. Les modèles DNDC (Li et al., 2004) et PnET-N-DNDC (Li, 2000) ont notamment été utilisés pour développer des cadastres d'émission de NO et N_2O par les cultures et par les forêts, respectivement, en Allemagne et en Europe (Butterbach-Bahl et al., 2001, 2004; Kesik et al., 2005), et en Australie (Kiese et al., 2005). Avec le modèle DNDC, Butterbach-Bahl et al. (2004) ont estimé les émissions de NO par les cultures pour une région allemande (*Saxony*), en fonction des variables pédo-climatiques de température, d'humidité, ainsi que des teneurs en ammonium et en carbone organique. Afin de spatialiser les émissions, le modèle a été associé à une base de données géo-référencée de la région, qui intègre dans l'espace et le temps, les paramètres d'entrée au modèle ainsi que les variables de forçage. Ces informations concernent l'occupation des sols, le climat, les sols et les pratiques culturales. L'occupation des sols est issue de la base de données Corine Land Cover (UE-Ifen CLC, 2000), qui a permis de localiser les potentielles sources d'émission (cultures, forêts et prairies) à une fine résolution (100 m). Les statistiques sur les pratiques culturales issues de bases de données nationales concernent la quantité et la nature d'engrais épandu. Ensuite, le modèle DNDC a réalisé les simulations des émissions sur 1132 points d'une grille régulière, affiliée aux surfaces de cultures, de forêts et de prairies. Les données météorologiques nécessaires au modèle proviennent de stations météorologiques affectées aux points de grille les plus proches. Sur une année, Butterbach-Bahl et al. (2004) ont estimé que 8868 t N-NO avaient été émis par les cultures et 4155 t N-NO par les forêts. En cumulant ces valeurs comme représentatives d'une bonne partie des sols, ces estimations représentent 28% de la quantité totale de NO émise par les sols allemands, estimée par Stohl et al. (1996).

Une étude plus récente de Kesik et al. (2005) dans le cadre du projet NOFRETETE propose une approche plus élaborée en construisant un cadastre d'émission de NO et de N_2O par les forêts européennes à partir du modèle PnET-N-DNDC (Li, 2000) et d'une base de données géo-référencée plus détaillée. Les données météorologiques ont été extraites des données d'entrée du modèle EMEP MSC-W, sous la forme d'un maillage régulier, et elles ont été lues par le modèle PnET-N-DNDC à un pas de temps journalier. La surface de simulation est ici représentée par 2527 points de grille. Kesik et al. (2005) estime des émissions totales variant entre 77.6 et 99.2 kt N-NO an^{-1} pour 3 années climatiques. Ces résultats sont bien supérieurs à ceux de Stohl et al. (1996) pour l'Europe, qui estiment que 8.6 kt N-NO an^{-1} sont émis par les forêts, mais ils restent bien inférieurs aux estimations de Simpson (1999) (basées sur la méthodologie de Davidson and Kingerlee (1997)), qui sont comprises entre 13 et 350 Gg N-NO an^{-1}.

On trouve dans la littérature, d'autres exemples de couplage de modèles biophysiques avec des système d'information géographique pour d'autres gaz. Les travaux de Li et al. (2004) ont permis d'estimer et de spatialiser sur un maillage régulier, des émissions de gaz à effet de serre (CH_4, N_2O et CO_2) par les rizières aux Etats-Unis, en utilisant le modèle DNDC. Gabrielle et al. (2006b) ont appliqué le modèle CERES-EGC afin de simuler et spatialiser les émissions de N_2O par les cultures dans la région de la Beauce. Matthews et al. (2000a,b,c,d) ont également utilisé

un des modèles de la famille CERES, le modèle CERES-Rice ainsi que des méthodes SIG pour concevoir le modèle régional MERES (Methane Emissions in Rice EcoSystems) afin d'estimer des émissions de CH_4 par des rizières en Asie.

2.3.5 Autres approches

Modèles de diffusion

A l'échelle locale, une procédure consiste notamment à exprimer les échanges de NO selon les processus fondamentaux dans le sol (Galbally and Johansson, 1989). Les échanges nets de NO sont fonction des termes de production de NO, de consommation de NO, et de transport de NO à travers le sol. Les termes de production et de consommation sont déterminés expérimentalement, alors que le transport du NO dans le sol est décrit grâce à un modèle de diffusion. Cette méthodologie a fourni de bons résultats en comparant des flux simulés et mesurés (Galbally and Johansson, 1989; Remde et al., 1991).

Modélisation inverse

A l'échelle régionale ou continentale, d'autres approches sont capables de reproduire les émissions de NO du sol grâce à une modélisation inverse d'images satellitales, comme les travaux de Jaeglé et al. (2004) et Bertram et al. (2005). Ces observations offrent une description fine des surfaces continentales (sol, végétation) ou océaniques, ainsi que des mesures d'espèces chimiques par les satellites (GOME, SCIAMACHY). Bertram et al. (2005) ont notamment cartographié des émissions de NO_x par les cultures au Sud des États-Unis, à partir d'observations satellitales de SCIAMACHY. Grâce à la bonne résolution spatiale et temporelle des mesures, ces travaux ont également permis de mettre en relation l'effet "pulse" des émissions de NO_x avec une fertilisation ou des feux de biomasse, mais ils n'intègrent pas certaines caractéristiques de sol (teneur en eau et texture).

2.4 Modélisation de l'impact des émissions de NO sur la production d'ozone

Comme nous l'avons souligné dans la partie 2.1, le rôle des émissions de NO_x associées à d'autres composés (CO, COVNM, CH_4) est prédominant dans la chimie atmosphérique puisqu'ils régulent la production - destruction d'ozone, ainsi que la capacité oxydante de l'atmosphère. Même si les émissions restent majoritairement attribuées aux sources anthropiques (combustion des fuels fossiles), les sources biogéniques représentent une part importante des émissions totales et peuvent être dominantes loin des zones urbaines. Aussi, la connaissance des émissions biogéniques de NO est indispensable pour modéliser les concentrations de NO_x, de COV, de radicaux et d'ozone en surface à l'échelle régionale. Les modèles méso-échelles sont adaptés pour évaluer la qualité de l'air, et permettent de comprendre les interactions biogéniques et

anthropiques responsables de la pollution photochimique (Fowler et al. , 1999). Dans la littérature, peu de travaux permettent d'estimer l'impact des émissions de NO_x par le sols et de COV biogéniques sur la production d'ozone à l'échelle régionale et nous allons en illustrer quelques uns.

CTM	Résolution	Météo.	Parametrization	Landcover	Type de cultures
CHIMERE France	5km 50km 8 :0-5,5km	off-line MM5	Stohl et al. (1996)	GLCF	1
Méso-NH Chimie France	3km 40 :0-2,5km	on-line Méso-NH	GENEMIS	ECOCLIMAP	1
EMEP Unified Model Norvège	5km 15 niv.	off-line MM5	EMEP	SEI et CCE	3
EURAD Allemagne	30km 15 niv.	off-line MM5	EMEP	NA	3
Models3/CMAQ USA	5km 15 niv.	off-line MM5	BEIS3	MM5, CMAQ/RADM, et USGS	1
REM3-CALGRID Allemagne	2km 30km 4 :0-3,5km	off-line diagnostique	Williams et al. (1992)	NA	NA

TAB. 2.5 : *Revue des modèles de chimie transport et des modules d'émission de NO par les sols implémentés.*

Certains des inventaires détaillés dans la partie 2.3 ont été appliqués dans des modèles de qualité de l'air. En Europe, Stohl et al. (1996) ayant développé un inventaire de NO par les sols, ont réalisé des tests de sensibilité de l'ozone en utilisant le modèle photochimique POP (à 1 dimension de type lagrangien). Leurs travaux ont montré que l'effet des émissions de NO sur les concentrations d'O_3 était significatif, et compris entre 1.4 et 9.6 ppb de juin à août 1994, avec un facteur d'incertitude de 3. Ils ont également montré qu'une baisse de 50% des émissions anthropiques réduisait la production d'ozone en été, en considérant ou non les émissions de NO par les sols, et qu'une unique augmentation de 300% des émissions de NO par les sols produisait une hausse de 6 ppb d'O_3. Cependant, le modèle POP introduisait une dispersion artificielle des polluants ce qui surestimait l'intensité des émissions anthropiques (Stohl et al., 1996).

Aussi, l'utilisation de modèles de chimie transport (de type eulérien) est nécessaire pour réaliser des études régionales. En Europe, plusieurs modèles de chimie transport (tableau 2.5) permettent de prédire l'évolution spatio-temporelle des concentrations de polluants (gaz, aérosols), et de diagnostiquer les processus physico-chimiques mis en oeuvre dans l'atmosphère. Le tableau 2.5 rassemble quelques uns de ces modèles, ainsi que leur schéma d'émission de NO par les sols. A l'échelle européenne, Simpson (1995) a notamment évalué l'influence des COV et NO_x avec le modèle de chimie transport EMEP MSC$-$W, en testant différents scénarios d'émission (zéro/moyennes/fortes émissions d'isoprène, zéro émission de NO_x par les sols). Ces travaux ont montré que les réductions de COV favorisent une diminution de l'O_3 dans les régions à fortes concentrations de NO_Y (NO_Y = NO_x + HNO_3 + PAN + 2 N_2O_5 + HONO + per(nitrates)) , comme le Nord-Ouest de l'Europe, alors que les réductions d'émissions de NO_x étaient davantage efficaces dans les zones à faibles concentrations de NO_Y. A la même échelle, des travaux

de Matthias Beekmann dans le cadre du projet 5/01 du programme GICC (Serça et al., 2001) ont montré que les émissions de NO contribuent en moyenne mensuelle à 2-5 ppb de NO_2 et 10 ppb d'O_3, en pleine période photochimique (juin 2003) avec le modèle de chimie transport CHIMERE, qui utilise l'algorithme de Stohl et al. (1996). Ces estimations, réévaluées en appliquant l'algorithme de Laville et al. (2005) incluant une dépendance des émissions de NO à l'humidité du sol et à la teneur en ammonium dans le sol, représentent 0.7-1 ppb de NO_2, et 2-3 ppb d'O_3 sur la même période. A l'échelle globale, Holland and Lamarque (1997) ont modélisé les échanges gazeux, au sein du couvert entre les émissions de NO_x, le dépôt de NO_Y et l'ozone dans un modèle de chimie transport 3-D global. Dans cette approche, les émissions de NO_x contribuent alors à apporter entre 3-50% d'O_3 supplémentaire en surface.

Très récemment, Dupont (2007) a introduit dans le modèle Meso-NH-C la paramétrisation des émissions biogéniques de NO obtenue grâce aux réseaux de neurones (Delon et al., 2007), afin d'estimer l'impact des émissions sur la chimie troposphérique en zone tropicale. Cette approche a été comparée avec la base de données d'émissions GEIA disponible dans Meso-NH-C, qui est basée sur l'inventaire de Yienger and Levy (1995). Ces travaux ont montré une large sous-estimation des émissions de NO par la base GEIA et par conséquent, de leur impact sur la formation photochimique avec 10 à 20 ppb d'O_3 supplémentaire avec l'approche "réseau de neurones".

Dans la littérature, d'autres travaux traitent d'une meilleure compréhension des échanges gazeux à l'interface sol-atmosphère, en introduisant des paramétrisations de processus gazeux dans les modèles de chimie transport. On peut citer l'estimation de l'impact des émissions biogéniques de terpène et d'isoprène sur des épisodes d'O_3 régionaux en Allemagne, avec le modèle KAMM/DRAIS (Vogel et al., 1995), et en France avec le modèle Meso-NH-C (Cortinovis, 2004; Solmon, 2004) ou avec le modèle CHIMERE (Dérognat, 2002). Les simulations de Solmon (2004) sur le nord de la France, donnent une contribution maximale de 30% des terpènes et d'isoprènes sur les maximums de concentrations d'ozone en surface, lors de conditions anticycloniques et en présence de masses d'air "COV-limité".

2.5 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter le contexte scientifique dans lequel se situe ce travail. Nous avons montré le rôle des émissions de NO dans la production/destruction de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère. Ces émissions sont largement dues aux secteurs industriels et aux véhicules, mais la part associée aux sols agricoles n'est pas négligeable. A la différence des sources anthropiques, cette contribution dépend des interactions entre les activités humaines et les conditions climatiques, aussi elle risque d'évoluer à l'avenir avec le changement climatique et avec la pression démographique croissante. Aussi il paraît crucial de constituer des inventaires d'émission moins incertains et c'est à quoi ce travail va s'attacher..

Chapitre 3

Méthodes et modèles

Nous présentons ici les outils de modélisation qui vont permettre de constituer et d'appliquer l'approche de modélisation entreprise dans le cadre de la thèse, pour prédire la qualité de l'air. Le premier modèle présenté est un modèle de chimie transport, CHIMERE, capable de modéliser les processus physico-chimiques dans les basses couches de l'atmosphère et d'une échelle urbaine à continentale. Le cadastre des émissions de NO_x dans la version opérationnelle de CHIMERE est basé sur l'approche de Stohl et al. (1996), décrite précédemment. Récemment, l'approche de Laville et al. (2005) a été implémentée dans le modèle, nous détaillons ici comment les émissions ont été spatialisées à partir de l'algorithme. Le second modèle présenté est le modèle agro-environnemental CERES-EGC, capable de simuler les pertes gazeuses du système sol-culture à l'échelle locale. En le couplant avec CHIMERE, nous allons essayer d'améliorer la prise en compte des émissions de NO par les sols dans le bilan d'ozone à l'échelle régionale. Ainsi, nous dédions une partie à la méthodologie employée à la spatialisation biophysique issue de CERES-EGC pour la région Ile de France. Nous décrivons d'abord la démarche choisie, qui est basée sur des travaux de Gabrielle et al. (2006b) sur la spatialisation des émissions de N_2O par les sols agricoles dans le Centre de la France (La Beauce). La zone d'étude est la région d'Ile de France où d'un point de vue physique, l'occurrence des pics d'ozone est forte, et d'un point de vue pratique, nombre de bases de données et d'enquêtes statistiques sont disponibles.

3.1 CHIMERE et modélisation des émissions de NO_x par les sols (STOHL)

Le modèle multi-échelle CHIMERE (CHIMERE, 2005; Dérognat, 2002; Schmidt et al., 2001; Vautard et al., 2001), développé par l'*Institut Pierre Simon Laplace* (IPSL) a pour vocation de produire des prévisions journalières d'ozone et d'autres polluants, et de réaliser des simulations à long-terme, comme estimer l'impact de réduction d'émissions de polluants sur la qualité de l'air. CHIMERE a été développé pour des systèmes d'exploitation LINUX, et est disponible avec une licence publique générale GNU. Le compilateur de fortran 90 utilisé est **IFORT** d'INTEL. Nous utilisons ici la version 200501G du modèle, qui correspond à son état d'avancement en janvier 2005. Cette version est disponible sur ce **site**[1].

3.1.1 Description du modèle

CHIMERE simule les variations spatio-temporelles de concentrations d'une quarantaine d'espèces gazeuses et d'une centaine de réactions gazeuses. L'évolution des concentrations **c** des espèces suivent une équation de continuité faisant le bilan des espèces entrants et sortants au sein d'une boîte de dimensions finies, en prenant en compte les processus physico-chimiques de la troposphère. L'équation résultante basée sur l'approche eulérienne prend la forme :

$$(\frac{\partial c}{\partial t}) + \nabla.(\mathbf{uc}) = \nabla.(K\nabla\mathbf{c}) + F^+ - F^- \tag{3.1}$$

Dans l'équation, **c** représente le vecteur des concentrations des espèces chimiques en tout point de grille, **u** est le vecteur vitesse du vent, **K** le tenseur de diffusivité turbulente, et F^+ et F^- les termes de production et de destruction des espèces chimiques (liés aux réactions chimiques, aux émissions et au dépôt).

Géométrie du modèle : Les domaines de simulation couvre d'une centaine de kilomètres à l'échelle urbaine à quelques milliers de kilomètres (échelle régionale), pour une résolution horizontale de 1-2 km à 100 km (Fig. 3.1). Ils possèdent 8 niveaux verticaux, allant de 50 m à 6 km. Dans le cadre de la thèse, nous avons utilisé les domaines continental, national et francilien et pointé sur les processus simulés dans la couche de surface.

3.1.2 Processus de transport et de transformation

Les transports horizontal, vertical et la diffusion : L'advection horizontale est optimisée par le schéma numérique "Piecewise Parabolic Method" (PPM) d'ordre 3, pour les espèces lentes. Comme pour la plupart des modèles à méso-échelle, la diffusion horizontale est négligée pour les domaines pour lesquelles la résolution horizontale est supérieure à quelques kilomètres.
Le transport vertical est évalué comme un schéma de bilan de masse "bottom up", dont l'intérêt est de compenser les flux horizontaux convergents ou divergents. Dans la couche de surface, dès

[1] `http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/`

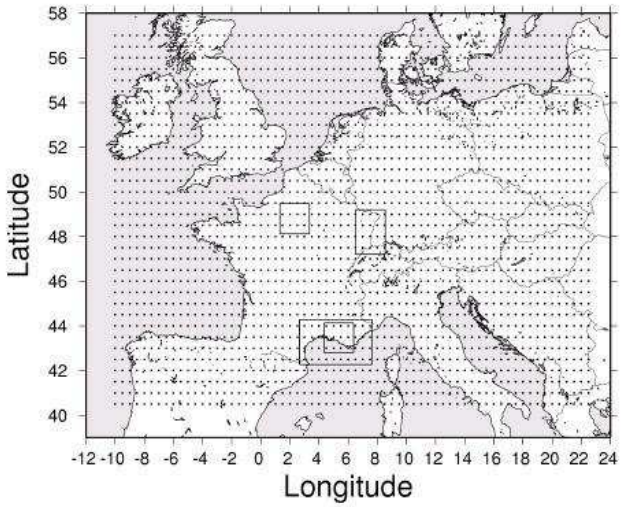


FIG. 3.1 : *Les domaines de simulation de CHIMERE (CHIMERE, 2005).*

que le bilan de masse est positif (plus de matière entrante que sortante), un flux vertical ascendant est activé entre la couche de surface et la couche suivante, afin d'équilibrer le bilan. La diffusion verticale est paramétrisée par une diffusivité turbulente **K** (Troen and Marht, 1986, BLM). Pour calculer la diffusivité turbulente, une hauteur minimale de la couche limite est fixée à 50m.

La chimie : Le mécanisme chimique MELCHIOR (Mécanisme d'Étude Lagrangienne de la CHimie de l'Ozone à l'échelle Régionale) a été développée par le *Service d'Aéronomie* (SA) (Lattuati, 1997). Il a été adapté à partir du mécanisme originel EMEP (Simpson, 1992). Dans sa forme réduite, il contient un total de 44 espèces chimiques et 116 réactions chimiques.

Traitement numérique : Le solver chimique pour résoudre les équations différentielles a été adaptée selon un schéma de second ordre : TWOSTEP (Verwer , 1994), celui-ci permet de calculer les processus physiques et chimiques de façon simultanée.

La photolyse : Les taux de photolyse sont estimés à partir du rayonnement. Cette méthodologie est valable par temps clair, puisque les taux sont atténués en présence de nuages. Ils sont estimés à partir d'un modèle statistique prenant en compte la nébulosité et les profils d'humidité dans les basses couches.

Le dépôt : Le dépôt sec représente le transfert des gaz depuis l'atmosphère jusqu'à la surface terrestre. Le transfert des gaz est représenté de façon analogue à un schéma de résistances électriques (Tuovinen et al., 2004; Wesely, 1989). Le transfert se déroule en 3 étapes. Premièrement, les molécules traversent la composante aérodynamique du transfert, c'est-à-dire, depuis la couche limite de surface jusqu'à la couche proche de la surface (ou couche laminaire). Ensuite, la 2ème étape consiste à la diffusion des gaz dans la couche laminaire. Enfin, la 3ème étape revient

au piégeage des espèces gazeuses selon leur solubilité, leur réactivité et selon l'état et le type de surface (plante/sol).

3.1.3 Domaine régional emboîté

Les modèles régionaux représentent des copies du modèle continental, exception faite à la géométrie, à la résolution, au temps d'intégration des données d'entrée, aux conditions aux limites et aux émissions.
Les émissions anthropiques et biogéniques ont une résolution de 6 km pour l'Ile de France. Les variables météorologiques d'entrée du modèle régional ont une résolution de 5 km, elles sont interpolées à partir des données du domaine continental sur la grille du modèle régional. Enfin, les modèles régionaux prennent comme conditions aux limites les concentrations des 16 espèces chimiques simulées par le modèle continental, qui sont alors interpolées sur la grille du modèle régional. Ces espèces comprennent les concentrations des espèces lentes, de l'ozone et de ses précurseurs (NO_x et COV). Selon la direction du vent, ces concentrations aux bornes de la grille régionale sont advectées à l'intérieur du domaine via le schéma de transport "Piecewise Parabolic Method", expliqué ci-dessus.

3.1.4 Données d'entrée

Les conditions aux limites : Pour minimiser les effets de bord, il est nécessaire de connaître les concentrations des polluants sur les limites du domaine de simulation. Les conditions aux limites sont issues du modèle de chimie transport global LMDzINCA (Hauglustaine et al., 2004).

Données météorologiques : Le modèle CHIMERE nécessite en données d'entrée, des variables météorologiques comme la pression de surface, le vent horizontal, la température, l'humidité spécifique, le contenu en eau liquide et les précipitations. Ces données sont issues du modèle méso-échelle non-hydrostatique MM5 (Dudhia, 1993)[2] pour la prévision et la simulation de la circulation atmosphérique, développé par le *National Center for Atmospheric Research* (NCAR) et la *Pennsylvania State University* (PSU). Les données du modèle MM5 sont bien adaptées à des applications à l'échelle régionale en raison de leur bonne résolution spatiale. Ainsi, les simulations météorologiques sont effectuées selon le principe d'interaction bidirectionnelle sur deux grilles emboîtées, de respectivement 15 km et 5 km de résolution. Les données sont ensuite interpolées linéairement sur la grille du modèle CHIMERE. Au cours de la thèse, les simulations à 5 km représenteront une base de données au développement du cadastre d'émission de NO pour la région Ile de France. Les simulations continentales et nationales sont forcées par les champs météorologiques de MM5, avec une résolution de 36 kilomètres. Le schéma de surface de MM5 *Noah LSM* issu des travaux de Chen and Dudhia (2001), est capable de simuler l'humidité et la température du sol dans 4 couches de sol (0-10, 10-30, 30-60 et 60-100 cm d'épaisseur). Pour

[2]Le modèle est disponible sur le site **ici** : `http://box.mmm.ucar.edu/mm5`

cela, il a besoin d'une description de l'occupation des sols, issue de la base de données *US Geological Survey* (USGS)[3] et d'une caractérisation des sols, disponible sur les couches 0-30 cm et 30-100 cm.

Les émissions : Le modèle CHIMERE-continental et sa version MELCHIOR réduite nécessitent comme données d'entrée 18 espèces chimiques.
Les émissions anthropiques (véhicules, industries, etc.) portent sur 5 classes de composés : NO_x, SO_2, CO, CH_4, et les Composés Organiques Volatils non méthaniques. Les données proviennent de la base de données EMEP (Vestreng , 2003), et sont délivrées sous forme de totaux annuels. Ces données sont transformées en grandeurs utilisables par CHIMERE, c'est-à-dire en données horaires variant selon le mois, le jour de la semaine et l'heure de la journée. Pour cela, les totaux annuels sont répartis dans le temps en appliquant une modulation temporelle mensuelle, hebdomadaire et journalière, puis les composés sont regroupés selon les grandes classes décrites ci-dessus. Par exemple, les COVNM sont distribués par secteur d'activité et pour chaque pays, comme l'**Institute for Energie Economics and Rational Use of Energy** (IER) de l'Université de Stuttgart le préconise.

Dans le paragraphe suivant, nous nous attardons sur l'expression et la cartographie des émissions biogéniques dans CHIMERE, et en particulier de NO_x par les sols.

3.1.5 Cadastres biogéniques NO_x et COV

Un cadastre des principales espèces chimiques émises par les sources naturelles est disponible pour chacun des domaines. Il prend en compte les oxydes d'azote, principalement issues des processus microbiologiques des sols agricoles, qui sont favorisées par fertilisation et les composés COVNM émanant de la canopée forestière.

Occupation des sols

La localisation des sources biogéniques est issue de la base de données *Global Land Cover Facility* (GLCF)[4] dont la résolution est au kilomètre. Les sources sont regroupées selon une classification en 9 grandes classes des sols, qui correspond à la nomenclature EMEP. Le tableau 3.1 donne la correspondance entre les classes de GLCF et la nomenclature EMEP. Les sources sont cartographiées dans chacune des mailles du domaine, chaque maille contient la fraction d'occupation (P_i) des 9 classes de sol. A titre indicatif, la cartographie 3.2 donne les fractions de terres arables sur le domaine continental.

La base d'occupation des sols permet notamment de projeter les potentiels d'émission biogénique sur les éléments de maille en considérant la fraction des classes de sol par maille. Le calcul des flux d'émission COV ou NO_x suit la formation suivante :

$$F = \sum P_i \times E_i \tag{3.2}$$

[3] Des informations supplémentaires sont disponibles sur le site de **USGS** : `http://www.usgs.gov`.
[4] La base d'occupation des sols est disponible sur le site de de **GLCF** : `http://glcf.umiacs.umd.edu`.

Classes de sol	Description EMEP	Base *Global Land Cover Facility*
1	sols agricoles / cultures	terres arables (11)
2	prairies	prairies (10), 1/2 prairies boisées (7)
3	sols nus	sols nus (12)
4	zones humides	?
5	zones urbaines	zones urbaines et constructions (13)
6	arbustes	arbustes sur des surfaces ouvertes (9) et fermées (8)
7	forêts de conifères	conifères (1, 3), 1/2 (forêts mixtes (5) et bois (6)), 1/4 prairies boisées (7)
8	forêts de feuillus	feuillus (2, 4), 1/2 (forêts mixtes (5) et bois (6)), 1/4 prairies boisées (7)
9	océan	surfaces en eau (0)

TAB. 3.1 : *Correspondance de la classification de l'occupation des sols dans CHIMERE issue de EMEP, avec les 13 classes de la base Global Land Cover Facility. Le domaine couvre l'Europe d'une longitude de 15°O à 30°E, et d'une latitude de 34°N à 61°N.*

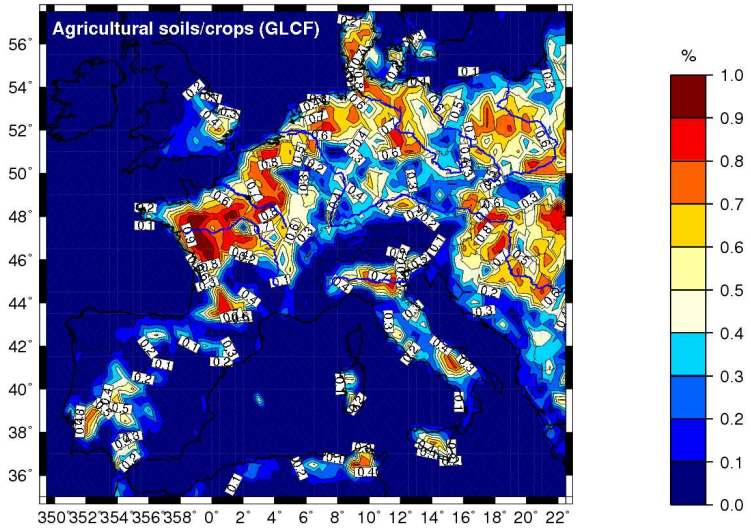


FIG. 3.2 : *Fraction de terres arables sur le domaine continental (0-1). La valeur 1 indique que la maille est totalement occupée par des terres arables.*

E_i correspond aux émissions biogéniques par unité de surface, P_i la fraction d'occupation des sols parmi les 9 classes et F le flux émis par maille. Nous allons spécifier la grandeur E_i ci-dessous.

COV biogéniques

Les émissions biogéniques de COV concernent les émissions de terpène et d'isoprène. Les émissions d'isoprène proviennent essentiellement de certaines espèces de chênes et d'épiceas, alors que les émissions de terpène sont issues des conifères et d'épicéas. La dégradation photochimique des terpènes est encore mal connue, aussi elle est représentée par un mécanisme chimique bien compris : celui de l'α-pinène, qui est émis majoritairement. Les émissions de COV

sont paramétrisées selon l'approche de Guenther (1997), pour laquelle les émissions dépendent de la densité foliaire et du potentiel d'émission de l'espèce. Ces valeurs sont relatives au type de sol, et sont basées sur les travaux de Simpson (1999). Un facteur correctif est appliqué aux émissions pour tenir compte de l'influence de la température et de l'insolation (Guenther, 1997; Simpson, 1999). Voici la formulation :

$$E_i = p_{ij} \times \in_j \times D_j \times \gamma \tag{3.3}$$

avec p_ij la fraction de chaque essence d'arbre j par type de forêt i. Le potentiel $\in_j$ est défini pour une essence spécifique j à la température de référence de 30°C, et une insolation (Photosynthetically Active Radiation : PAR) de 1000 μmol m^{-2} s^{-1} (Guenther, 1997). D_j et la densité de biomasse (en $g_{poidssec}$ m^{-2}), γ est le terme correctif environnemental sans dimension, qui caractérise l'effet de la température et de l'insolation sur les émissions.

NO$_x$ "biogéniques" selon STOHL

Les émissions anthropiques de NO$_x$ par les sols, dues à la transformation microbiologique de l'engrais épandu sont basées sur la méthodologie de Stohl et al. (1996), selon laquelle les émissions sont fortement dépendantes de la température du sol. La dépendance thermique est établie par la formule de Williams and Fehsenfeld (1991) et Williams et al. (1992) :

$$E_i = A \times exp[(0.071 \pm 0.007)T] \tag{3.4}$$

où E_i est le facteur d'émission de NO (ng N m^{-2} s^{-1}), A le facteur d'émission associé aux classes de sol (ng N m^{-2} s^{-1}) et T la température du sol. La température est estimée selon une fonction linéaire de la température atmosphérique au-dessus du sol (tableau 3.2). Cette paramétrisation est également fonction du type de végétation comme on peut le voir sur le tableau 3.2. La quantité de fertilisants, nécessaire pour le calcul de "A" pour les cultures, est disponible par pays en Europe (Stohl et al., 1996) à partir de travaux de *Food Agricultural and Organization* (FAO, 1993). La figure 3.3 rassemble ces quantités moyennes de fertilisants par pays. La quantité d'engrais est apportée de façon uniforme sur 90 jours de mai à juillet.

3.2 Cadastre national des émissions de NO (LAVILLE)

⇒ Dans le cadre du projet "5/01" du GICC exposé dans le chapitre 2 (Serça et al., 2001), un algorithme d'émission de NO plus détaillé que les travaux de Stohl et al. (1996) a été développé afin de prendre en compte de façon plus réaliste l'influence de l'humidité et des pratiques culturales sur les émissions de NO par les sols agricoles. Il s'agit de l'algorithme de Laville et al. (2005) présenté dans le chapitre 2. La méthodologie et les résultats ci-dessous font l'objet d'un article en préparation par Patricia Laville.

Utilisation des sols	Facteur A (ng N m^{-2} s^{-1})	Estimation de la température du sol
Prairies	0.70	0.66 $\times$ T_{air} + 8.8
Terres cultivées	1.6 % de F	1.03 $\times$ T_{air} + 2.9
Forêts	0.05	0.84 $\times$ T_{air} + 3.6
Terres inondées	0.00	0.92 $\times$ T_{air} + 4.4
Zones urbaines	0.05	T_{air}

TAB. 3.2 : *Facteurs d'émission de NO biogénique "A" selon le type d'occupation des sols utilisés dans CHIMERE. F est la quantité de fertilisant azoté appliqué (traduit en kgN ha^{-1}), soit par exemple 119 kgN ha^{-1} la quantité moyenne de fertilisant apporté sur les sols agricoles en France pendant 3 mois.*

Countries	1993	2000
Belgium, Luxembourg	226	190
Czech Rep, Slovakia	47	58
Lithuania, Larvia, Estonia	37	14
Germany	147	149
Hungary	26	38
Italy	100	92
Norway	124	118
Portugal	57	56
Sweden	69	61
Great Britain	203	179
Austria	86	72
Bulgaria	56	48
Denmark	131	105
Ex-Yougoslavia countries	41	80
France	119	106
Greece	115	107
Ireland	365	290
The Netherlands	425	331
Poland	48	64
Romania	28	14
Spain	50	66
Switzerland	157	91

FIG. 3.3 : *Quantités moyennes de fertilisation azotée (en kg N ha^{-1}) appliquée aux terres cultivées par pays (FAO, 1993) et (FAO, 2000).*

L'algorithme a été simplifié pour spatialiser les flux de NO dans le modèle CHIMERE. Les émissions de NO (E_i') sont exprimées en fonction de "AF" qui représente l'azote ammoniacal apporté par hectare :

$$E_i' = 0.091AF \times N_w \times N_T \tag{3.5}$$

Les émissions de NO sont calculées grâce aux variables météorologiques spatialisées (température du sol et humidité du sol) issues du centre de prévision ECMWF et du modèle MM5, et à l'évolution de la teneur en ammonium au cours d'une période culturale, évaluée à partir d'enquêtes agricoles (quantités d'azote apportées, itinéraires techniques, occupation des sols par type de culture et par région). Cette méthodologie a été uniquement développée pour les terres arables

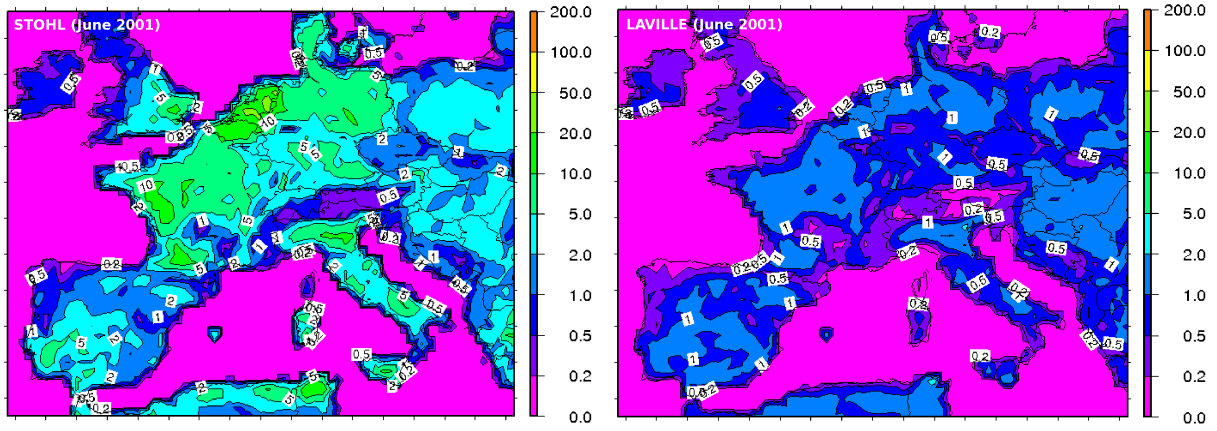


FIG. 3.4 : *Moyenne mensuelle des émissions de NO_x par les sols (10^{10} molécules cm^{-2} s^{-1}) avec les approches de STOHL (sur la gauche) et de LAVILLE (sur la droite). juin 2001.*

de la France, et elle est représentative de 60% de la surface agricole utile du pays.

Pour appliquer ce modèle dans CHIMERE, la principale difficulté réside sur l'évaluation de la teneur en ammonium ($[NH_4^+]$) dans le sol pour la fonction $N_N H_4$. La formulation de l'évolution de la teneur en $[NH_4^+]$ est calculée en fonction des pratiques culturales en France (dates des apports et quantités de fertilisation). On prend comme hypothèse que 65% de l'azote minéral employé était sous la forme ammoniacale (moyenne nationale issue des enquêtes) (Pallius, 2004). La figure 3.5 (en haut) représente l'évolution temporelle choisie pour répartir les apports d'engrais dans le cas d'une culture d'avoine en Ile de France. Pour 2 apports d'engrais, on considère que la première quantité d'engrais est apportée uniformément pendant 21 jours : au jour "J+1", on considère que 10% de l'ammonium apportée au jour "J" a été nitrifié, ainsi il ne reste plus que 90% de l'ammonium (période de 1 à 2 sur la figure). A la fin des périodes d'apport, la teneur en ammonium décroît de 10% par jour (période de 2 à 3). Cette méthodologie est reproduite au deuxième apport (croissance de 3 à 4, puis décroissance après 4). La courbe 3.5 (au milieu) représente l'évolution journalière de la quantité totale d'azote ammoniacal sur l'ensemble des surfaces agricoles utiles (SAU) pour les 22 régions du pays, en tenant compte de la répartition surfacique de l'ensemble des cultures de chaque région. Une concentration de fond moyenne de 0.9 kg N ha^{-1} a été rajoutée sur l'ensemble de l'année, elle correspond à l'azote issu de la minéralisation de l'azote organique dans le sol.

On remarque une évolution temporelle différente de l'azote ammoniacal d'une région à l'autre, en raison des différents itinéraires techniques et des différents types de culture. Par exemple, les cultures d'hiver comme le blé ou l'orge sont plutôt présentes en Ile de France, alors que les cultures d'été comme le maïs ou le tournesol occupent davantage la SAU pour la région Midi-Pyrénées, aussi cela a pour conséquence de favoriser des teneurs en azote dans les sols plus importantes en Midi-Pyrénées qu'en Ile de France.

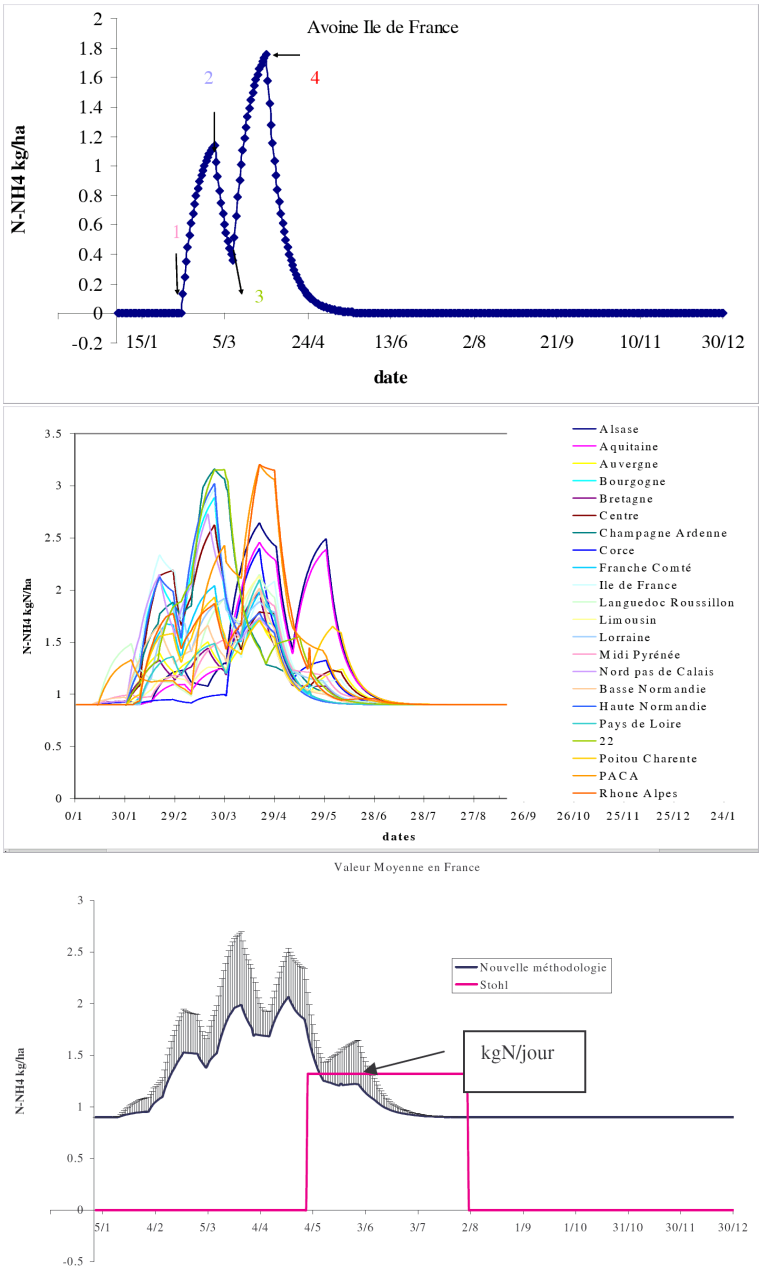


FIG. 3.5 : *Évolution temporelle utilisée pour répartir les apports d'azote en Ile de France (en haut) et pour les 22 régions (au milieu). Évolution temporelle moyenne sur la France (en bas). Unité : kg N* ha^{-1}.

Récemment, à la suite du projet "5/01", les flux de NO ont été calculées dans le modèle CHIMERE à l'échelle nationale, à partir des teneurs en NH_4^+ issues de la méthodologie décrite précédemment, et aux données météorologiques utilisées par le modèle. Les données d'entrée de CHIMERE ont été détaillées dans la section 3.1. Ce test constitue la version 'LAVILLE-régional' dans CHIMERE, nous présentons ci dessous sur la figure 3.6 des cartes de moyenne annuelle des

concentrations en ammonium et des émissions de NO_x par les sols pour l'année 2001. Pour ma part, la version LAVILLE-régional a été utilisée pour une étude d'impact des émissions de NO_x sur la production d'ozone, dont les principaux résultats sont en annexe C et dans la section C.2. Nous reviendrons sur cet aspect à la fin du chapitre (section 3.6). Un deuxième test de la méthodologie décrite a été de l'appliquer à l'échelle européenne dans CHIMERE, pour cela une courbe d'évolution nationale mensuelle de la teneur en NH_4^+ a été calculée à partir des 22 courbes régionales au prorata des surfaces agricoles par région (Fig. 3.5-en bas). En annexe C, ce deuxième test constituant la version 'LAVILLE' dans CHIMERE, est présenté ainsi que l'évaluation de l'impact des émissions de NO sur la production d'ozone sur laquelle nous revenons également en fin de chapitre (section 3.6).

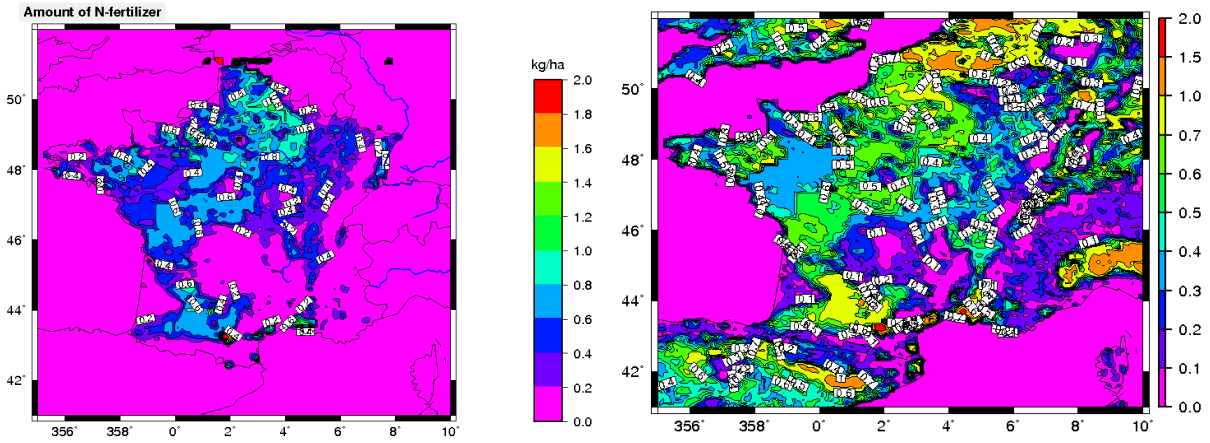


FIG. 3.6 : *Moyenne annuelle du contenu en ammonium (à gauche) et des émissions de NO (à droite) sur la grille FRA10. Unité : kg N* ha^{-1}.

A titre indicatif, le premier test a montré que 10 kt N-NO ont été émis par les terres arables sélectionnées (60% de la SAU) sur l'ensemble de la France en 2001, ce qui correspond à 32.9 kt $N\text{-}NO_2$. Cette estimation correspond à un rapport moyen de 0.73% entre les émissions de NO et les engrais apportés sous la forme ammoniacale (65% de la quantité d'engrais). Le tableau 3.7 rassemble les estimations régionales qui sont variables en raison des pratiques culturales effectuées et des conditions climatiques. En appliquant la méthodologie de spatialisation à 100% de la SAU, on obtiendrait 54.8 kt $N\text{-}NO_2$. Si l'on compare au total de NO_x émis en France, soit 1336 kt $N\text{-}NO_2$ en 2001 d'après CITEPA (2005), la contribution par les sols agricoles est de 5%. En annexe A, on compare les émissions de NO_x par les sols aux émissions anthropiques liées au processus de combustion, qui sont non négligeables voir équivalentes dans certaines régions, notamment dans l'ouest et le centre de la France.

$\Rightarrow$ Le cadastre national d'émission de NO basé sur les travaux de Laville et al. (2005) et des partenaires du projet 5/01 (programme GICC), a permis de prendre en compte l'effet de l'humidité et de la teneur en NH_4^+ pour estimer les émissions de NO. A l'échelle régionale, les variables météorologiques sont disponibles grâce au modèle MM5, mais la teneur en NH_4^+ a été représen-

Régions	Surface des sols Sélect. (ha)	Apport moy. N (kgN ha^{-1})	Apport moy. NH4 (kgN ha^{-1})	Flux NO (tN yr^{-1})	NO-N/apport N (%)	NO-N/N-HN4 (%)
Alsace	251 869	136	88,4	109,64	0,32	0,49
Aquitaine	976825	113	73,45	414,53	0,38	0,58
Auvergne	326978	97	63,05	111,79	0,35	0,54
Bourgogne	955011	135	87,75	604,5	0,47	0,72
Bretagne	1025740	75	48,75	537,34	0,70	1,07
Centre	1969075	138	89,7	1487,63	0,55	0,84
Champagne Ard.	1253628	135	87,75	816,87	0,48	0,74
Corse	23389	53	34,45	2,23	0,18	0,28
Franche Comté	218989	112	72,8	74,4	0,30	0,47
Ile de France	565117	147	95,55	391,73	0,47	0,73
Languedoc Rous.	555353	67	43,55	132,99	0,36	0,55
Limousin	125699	61	39,65	36,61	0,48	0,73
Lorraine	636075	111	72,15	277,14	0,39	0,60
Midi Pyrénées	1338110	85	55,25	714	0,63	0,97
Nord Pas de Calais	653586	116	75,4	459,24	0,61	0,93
Basse-Normandie	542062	92	59,8	241,41	0,48	0,74
Hte Normandie	566258	125	81,25	308,05	0,44	0,67
Pays de Loire	1181327	74	48,1	985,39	1,13	1,73
Picardie	1173828	135	87,75	831,62	0,52	0,81
Poitou Charente	1324325	109	70,85	1124,19	0,78	1,20
PACA	358409	100	65	92,03	0,26	0,40
Rhone Alpes	645453	145	94,25	202,42	0,22	0,33
	Données Agreste 2000					
Sum	16667106			9955,76		
Mean		107,32			0,48	0,73

FIG. 3.7 : *Émissions régionales de NO par les terres arables (t N-NO an^{-1}).*

tée de façon simplifiée sans interaction avec le système sol-culture. Cette estimation est possible avec un modèle simulant notamment la dynamique de l'azote dans ce système.

3.3 Modélisation biophysique avec le modèle CERES-EGC

Nous allons montrer ici comment modéliser les émissions de NO par les sols agricoles avec le modèle CERES-EGC.

3.3.1 Historique et généralités

Le modèle CERES-EGC est issu de la famille des modèles CERES (Crop-Environment RE-source Synthesis), qui ont été développés dans les années 1980 aux États-Unis, sous la coordination du professeur J. T. Ritchie (Jones and Kiniry, 1986). Adapté pour une dizaine de cultures (maïs, orge, blé, betterave, colza, pois et jachère), CERES-EGC était utilisé à titre prédictif pour estimer le rendement d'une culture et à titre diagnostique, pour analyser l'influence des pratiques culturales sur l'amélioration du rendement (dates de semis, dates et types de fertilisation, ...).

Récemment, l'unité **Environnement et Grandes Cultures** a adapté le modèle préexistant pour réaliser des bilans environnementaux des cultures (Gabrielle et al., 1998). Actuellement, CERES-EGC simule, à un pas de temps journalier, l'influence des conditions climatiques, des

propriétés du sol, des caractéristiques des cultures et les pratiques culturales sur le développement et le rendement des cultures (Gabrielle et al., 1998) ainsi que des sorties environnementales, comme le lessivage des nitrates et les émissions de gaz à effet de serre (N_2O, CO_2), de précurseurs d'ozone (NO) et d'ammoniac (NH_3) (Gabrielle et al., 2006a). Le modèle a été également appliqué pour spatialiser des émissions de N_2O par les cultures dans la région agricole de la Beauce (Centre de la France) (Gabrielle et al., 2006b). La figure 3.8 illustre les principaux modules du modèle et ses sorties environnementales.

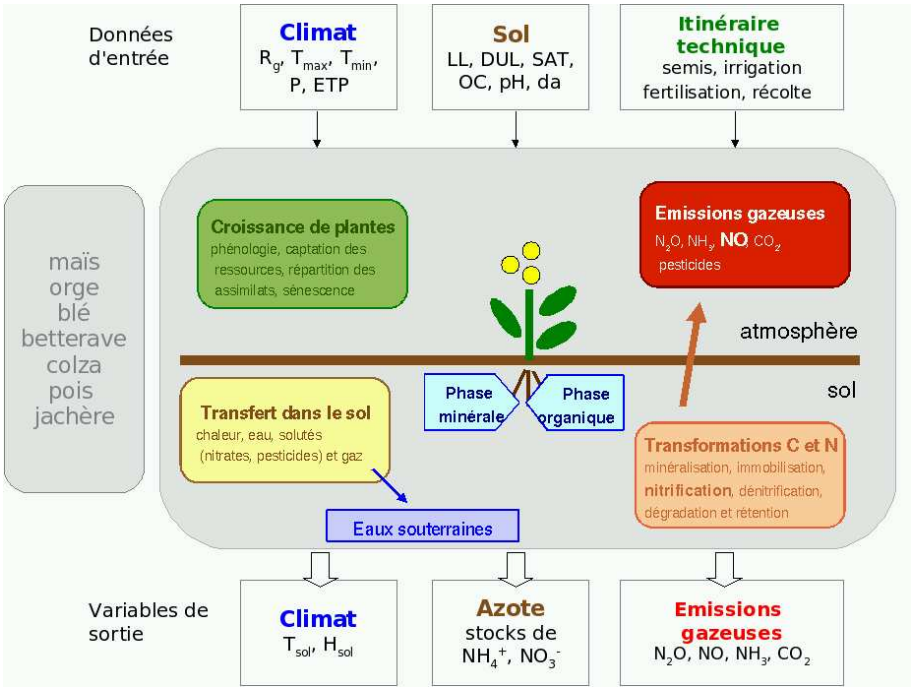


FIG. 3.8 : *Schéma de fonctionnement du modèle CERES-EGC.*

Ces processus sont simulés selon un axe unidimensionnel vertical, dans un profil de sol comportant plusieurs couches dont la couche de surface du sol mesure 15 cm, et dans une représentation de la culture en une strate "feuille". Au cours de la thèse, nous avons mis en oeuvre une version de CERES-EGC avec une discrétisation fine des couches de sol de surface (2 cm et 13 cm, au lieu de 15 cm), afin de simuler les émissions de NO lors de conditions climatiques extrêmes (assèchement de la surface suivi de précipitations). Le modèle comportant une couche de 15 cm en surface, est appelé la version standard de CERES-EGC, et l'autre, la version "couche fine".

Le modèle est un code "Open-source", qui peut être exécuté sous les systèmes Windows et Linux. Une documentation détaillée ainsi que le code, sont disponibles sur ce **site** [5].

[5] `http://www-egc.grignon.inra.fr/ecobilan/cerca/ceres.html/`

3.3.2 Données d'entrée

CERES-EGC requiert comme données d'entrée (voir le schéma 3.8), des caractéristiques du sol cultivé, des pratiques culturales effectuées sur ce sol et des conditions climatiques locales affectant le système sol-culture.

Paramètres pédologiques : Les sols sont représentés par une superposition de couches élémentaires, allant jusqu'à un mètre cinquante de profondeur. On caractérise chaque épaisseur de sol par des niveaux de rétention : le point de flétrissement (quantité d'eau limite non absorbable par les racines), la capacité au champ (quantité d'eau maximale retenue par le sol) et le point de saturation (quantité d'eau maximale contenue par le sol). Chaque couche est renseignée sur le pH, le contenu en carbone organique, et la densité de la couche. Le paramètre de conductivité hydraulique à saturation relatif à la texture et à la densité de la couche est également nécessaire au modèle.

Itinéraire technique : Le modèle est renseigné sur le semis d'une culture (date, variété, densité de graines), sur la fertilisation (date, type et quantité d'engrais), sur l'irrigation (date, quantité d'eau), sur la décision de récolte (oui/non > date) et sur le devenir des résidus (enfouissement ou non).

Variables climatiques : Les variables météorologiques requises sont des valeurs journalières de température de l'air à 2 m minimale et maximale, le rayonnement global, le cumul de précipitations et l'évapotranspiration potentielle (ETP), qui représente la transpiration de la plante et l'évaporation du sol.

Conditions initiales : La concentration de NH_4^+ et de NO_3^- dans les couches de sol, et la quantité d'eau sont nécessaires au premier jour de simulation.

3.3.3 Dynamiques du sol et de la culture

CERES-EGC comprend des modules pour la plupart des processus gouvernant le cycle de l'eau, du carbone et de l'azote dans les systèmes culture-sol.

Le sol : La routine de bilan hydrique (Driessen, 1986) permet de simuler les flux hydriques selon la loi de Darcy dans le profil de sol, pour des conditions en eau saturées et non-saturées. Elle prend également en compte les remontées capillaires dans la zone racinaire, issues des nappes phréatiques. Les versions de CERES-EGC"couche fine" et standard ne prennent pas en compte les processus de la même façon. Dans les 2 versions, l'eau issue des précipitations ou de l'irrigation s'écoule par la partie supérieure du profil de sol, à travers la couche de surface. Dans le modèle standard, lorsque l'humidité volumique de chaque couche dépasse la teneur en eau à la capacité au champ (en raison de pluie ou irrigation) alors les flux hydriques sont drainés vers la couche inférieure. Dans la version "couche fine", la couche fine s'assèche plus rapidement que

les couches plus épaisses puisque dès qu'elle est rapidement saturée en eau (après la pluie), elle est alors drainée. On applique une contrainte supplémentaire afin de favoriser l'assèchement de la surface du sol (phénomène observé au champ) : il n'y a pas de remontées capillaires dans la couche fine de surface. Une routine de température du sol résout l'équation de Fourier dans le profil de sol selon sa conductivité (Hoffmann et al., 1993). La température de surface du sol est calculée en fonction des variables météorologiques à l'aide d'un bilan d'énergie simplifié.

L'azote du sol sous forme nitrate (NO_3^-) ou ammonium (NH_4^+) provient soit des apports d'engrais, soit de la minéralisation de la matière organique par les microorganismes. Les engrais sont apportés dans la couche de surface par incorporation à une profondeur de 5 cm dans le version standard, et à 1 cm dans la version "couche fine".

L'évolution de la matière organique (MO) du sol est simulée par le modèle dynamique NCSOIL, **Nitrogen Carbon transformation in SOIL** (Molina et al., 1983), couplé à CERES-EGC (Gabrielle and Kengni, 1996; Gabrielle et al., 1998). L'évolution dépend de l'humidité et de la température du sol. Le modèle comporte 3 compartiments organiques : la matière organique fraîche, l'humus labile et l'humus passif qui ont des cinétiques de dégradation différentes. L'humus passif évolue plus lentement que les 2 autres. Les matières organiques apportées au sol sous forme de résidus se dégradent selon leur composition biochimique (rapport C/N) et leur vitesse de décomposition, puis le pool de MO est divisée en 2 compartiments : un compartiment labile et un compartiment résistant.

La culture : Le couvert végétal est représenté comme un ensemble homogène de plantes, réduites à une seule "feuille" où les échanges de CO_2 et d'eau sont simulés. Le modèle décrit les différentes étapes de l'évolution d'une culture : la phénologie, la production et la répartition de biomasse dans les organes, le développement des racines et des feuilles, l'estimation du rendement, l'absorption d'azote et l'évapotranspiration. Ces stades sont dépendants des conditions du milieu. La phénologie dépend notamment de la somme de températures depuis le semis. L'indice foliaire dépend également d'une somme de températures et du stade de la culture. Par contre, des stresses azotés et hydriques limitent la croissance de la culture et produisent une sénescence des feuilles (Gabrielle et al., 1998). Ensuite, l'augmentation journalière de la biomasse correspondant à la photosynthèse nette, est estimée selon l'approche de Monteith comme le produit du rayonnement photosynthétiquement actif (PAR) et de l'efficience de conversion de la lumière en matière sèche. Enfin, un stress hydrique ou azoté peut limiter la photosynthèse nette et le développement foliaire. Le stress azoté dépend du niveau de nutrition azotée, il s'agit du rapport du contenu en azote de la plante sur la teneur en azote critique. Le stress hydrique correspond au rapport de l'évapotranspiration réelle (ETR) sur l'évapotranspiration potentielle (ETP).

3.3.4 Émissions gazeuses et émissions de NO

Les processus biologiques qui régulent la disponibilité en ammonium dans le sol nécessaires aux processus de nitrification et de dénitrification sont la volatilisation d'ammoniac (NH_3) et la

minéralisation, qui est décrite dans le paragraphe précédent.

Volatilisation de NH_3 : La volatilisation d'ammoniac est issue des travaux de Génermont and Cellier (1997), elle est dépendante de la diffusion atmosphérique et de la chimie du sol.

Processus microbiologiques : La nitrification et la dénitrification dépendent de la température du sol, de l'humidité du sol et du contenu en azote minéral dans le sol.
La dénitrification est paramétrisée selon la relation suivante issue des travaux de Hénault et al. (2005) :

$$D_n = PDR \times f_{WFPS} \times f_T \times f_{NO_3^-} \tag{3.6}$$

avec D_n le taux de dénitrification en g N-NO ha^{-1} j^{-1}, PDR le potentiel de dénitrification (g N-NO ha^{-1} j^{-1}), f_{WFPS} la fonction de réponse de la dénitrification à la teneur en eau dans le sol, f_T la fonction de réponse à la température du sol et $f(NO_3^-)$ la fonction de réponse à la teneur en nitrates dans le sol.
La nitrification est calculée selon l'équation suivante :

$$N_i = V_{max} \times N_{WFPS} \times N_T \times N_{NH4} \tag{3.7}$$

avec N_i le taux de nitrification en g N-NO_3 ha^{-1}, V_{max} le taux maximum de nitrification (g N-NO ha^{-1} j^{-1}), N_{WFPS} la fonction de réponse de la nitrification à la teneur en eau dans le sol qui est dépendante des conditions d'humidité de Linn and Doran (1984), N_T la fonction de réponse à la température du sol et N_{NH4} la fonction de réponse à la teneur en ammonium dans le sol.

Émissions de N_2O : Elles sont calculées selon le modèle NOE issu des travaux de Hénault et al. (2005), en fonction des vitesses de nitrification et de dénitrification selon la formulation suivante :.

$$F_{N_2O} = r \times D_n + c \times N_i \tag{3.8}$$

avec F_{N_2O} est le flux de N_2O, les coefficients r et c représentent le poids des processus nitrification et dénitrification dans les émissions de N_2O.

Emission de NO : Les émissions de NO sont basées sur l'algorithme de Laville et al. (2005) (détaillée dans le chapitre 2), elles dépendent uniquement de la nitrification et d'un pourcentage de NH_4^+ émis sous forme NO, a égal à 2%.

$$F_{NO} = a \times N_i \tag{3.9}$$

L'encadré qui suit expose les changements faits par rapport à l'algorithme de Laville et al. (2005) pour modéliser les émissions de NO dans CERES-EGC selon les fonctions de nitrification et de WFPS.

Fonction de réponse des émissions de NO à l'humidité du sol et vitesse maximale de nitrification :

La fonction initiale d'humidité dans l'algorithme de Laville et al. (2005) (présentée dans le chapitre 2) est basée sur les travaux de Hénault et al. (2005), elle est de la forme :

$$N_w = b' \times W_c + c' \tag{3.10}$$

avec W_c l'humidité pondérale ($g_{eau}\ g_{sol}^{-1}$), $b' = 81,66$ et $c' = -6.6868$ sont les coefficients de la fonction de réponse de la nitrification à l'humidité pour le site de Grignon.
Nous l'exprimons dans le modèle CERES-EGC selon la variable WFPS afin de pouvoir extrapoler la fonction humidité à tout type de sol. La variable WFPS (Water Filled Pore Space, %) est le rapport de l'humidité volumique sur la porosité totale du sol

$$WFPS = 100 \times \frac{W_c \times d_a}{(1 - d_a/d_r)}$$

avec H_v l'humidité pondérale du sol, d_a la densité apparente du sol (en g cm^{-3}) et d_r la densité réelle des particules minérales du sol (en g cm^{-3}) d'après Linn and Doran (1984) et Davidson (1993). Ainsi, WFPS exprime le pourcentage du volume poral occupé par de l'eau (Davidson, 1993; Linn and Doran, 1984) (Fig. 2.5). On sait qu'une valeur de 60% de WFPS représente le seuil entre les processus microbiens limités en eau (nitrification) et limités en oxygène (dénitrification) pour un type de sol (Skiba et al., 1997). Nous nous sommes inspirés des travaux de (Linn and Doran, 1984) où la fonction est limitée pour un intervalle de WFPS compris entre 10% et 80%. La relation entre la nitrification et WFPS entre 10% et 60% de WFPS est croissante, la nitrification est optimale sur cet intervalle. Au-delà de cet optimum, le processus diminue et la dénitrification est favorisée.
En exprimant la fonction nitrification selon WFPS d'après les travaux cités, on détermine une vitesse maximale de nitrification et une nouvelle fonction de réponse à l'humidité de la façon suivante :

$$N_i = V_{max}(b \times WFPS + c) \times N_{NH4} \times N_T \tag{3.11}$$

L'équation doit répondre aux conditions de Linn and Doran (1984). On pose le système d'équations suivants :

$$\begin{cases} b \times 0.1 + c = 0 \\ b \times 0.6 + c = 1 \end{cases} \tag{3.12}$$

On obtient ainsi les coefficients $b = 2$ et $c = -0.2$, qui permettent de déterminer la vitesse maximale de nitrification V_{max}. V_{max} vaut 12.5 mg N kg sol^{-1}. Nous avons également recalculer une vitesse maximale de nitrification pour un deuxième jeu de données collectées à Auradé (Midi Pyrénées) que nous utilisons dans le chapitre 4. Les coefficients b' et c' pour le site d'Auradé sont respectivement 87.6 et -5.25. Avec la conversion en WFPS en utilisant les valeurs des coefficients b et c, on estime une vitesse maximale de nitrification de 15.3 mg N kg sol^{-1}.

⇒ Dans le chapitre 4, nous présentons le travail de modélisation des émissions de NO réalisé avec CERES-EGC à partir de cet nouvel algorithme, en se basant sur 4 jeux de données issus de 2 sites expérimentaux (Grignon, en région parisienne et Auradé, Midi-Pyrénées), 4 années climatiques (2001, 2002, 2003 et 2005), et 2 types de culture (maïs et blé).

3.4 Difficultés de couplage entre CERES-EGC et CHIMERE

Les modèles CERES-EGC et CHIMERE montrent une complémentarité intéressante, puisque CHIMERE permet de simuler les processus de transport et de transformation des polluants en intégrant les émissions de NO par les sols. Les sols y sont regroupés en grandes classes d'occupation, comprenant les terres arables. CERES-EGC a été spécialement développé pour simuler les émissions gazeuses par différentes cultures, en modélisant le cycle de l'azote et de l'eau dans le sol selon les pratiques culturales, les conditions pédologiques et les conditions climatiques.

Ainsi, CERES-EGC permet de simuler les émissions de NO grâce à une bonne description de la teneur en NH_4^+, de l'humidité du sol et de la température du sol dans le système sol-culture, à la différence des méthodologies disponibles dans CHIMERE. La version STOHL ne prend pas en compte l'humidité du sol et intégre les pratiques culturales à l'échelle nationale via une dépendance proportionnelle des émissions de NO aux apports moyens de fertilisation. L'inventaire national (versions LAVILLE-régional et LAVILLE dans CHIMERE) a permis d'intégrer l'humidité du sol, mais repose encore sur une simplification des pratiques culturales (courbes d'évolution de la teneur en ammonium pour modéliser l'effet des apports d'engrais).

Toutefois, CERES-EGC ne peut être couplé directement à CHIMERE en raison des différences de pas de temps, puisque le pas de temps de CERES-EGC est journalier et celui de CHIMERE est horaire. De plus, CERES-EGC a été développé à l'échelle parcellaire pour les cultures, et ne peut intégrer les différents types de couvert représentés dans une maille de CHIMERE. Aussi, un travail d'interfaçage entre les 2 modèles est nécessaire, ce travail consiste à généraliser les émissions de NO simulées à l'échelle locale par CERES-EGC sur des unités de surface représentatives du domaine régional de CHIMERE : IDF180. Aussi, il est nécessaire de préserver la superficie des sources d'émission (sols agricoles) de la région, pour l'intégrer dans CHIMERE, et cela passe par l'utilisation de cartographies existantes comme des cartes d'occupation des sols ou de types de sol.

3.5 Spatialisation biophysique

Nous avons vu dans le chapitre 2 (section 2.3) qu'il existe plusieurs façons de modéliser les émissions de NO par les sols dans un modèle de qualité de l'air, soit en intégrant une paramétrisation, soit en utilisant des modèles biophysiques, soit en utilisant des méthodes inverses, etc. Nous avons choisi l'association de la modélisation biophysique grâce au modèle CERES-EGC, aux

méthodes de système d'information géographique (SIG) permettant de spatialiser les émissions de NO_x pour une région donnée, en fonction de la simulation de la teneur en NH_4^+, de l'humidité du sol et de la température du sol. Cette région est l'Ile de France, elle est bien représentative des régions de "grandes cultures" et elle est fortement sujette à la production d'ozone due aux émissions anthropiques de NO_x et de COV. La zone d'étude couvre une surface de 12 072 km^2. La période d'étude est de novembre 2000 à décembre 2001, ce qui comprend les périodes inter-culturales et les périodes culturales.

Nous détaillons longuement ci-dessous la méthodologie de spatialisation et les bases de données utilisées pour réaliser cette étape ; puis dans la section 3.6, nous abordons l'intégration des émissions de NO spatialisées dans le modèle de chimie transport CHIMERE, mais cette étape sera longuement détaillée dans le chapitre 6.

3.5.1 Méthodologie

Le schéma fonctionnel sur la figure 3.9, inspiré de plusieurs méthodologies existantes pour développer des inventaires d'émission (François, 2004; Ponche et al., 1998), décrit l'articulation entre les bases de données nécessaires, la base de données SIG en relation avec notre étude et les modèles à coupler, pour construire un cadastre d'émission de NO par les terres arables. Nous avons choisi la méthode de type "bottom-up"[6] qui vise à conserver le niveau de précision des informations locales disponibles afin de construire un cadastre d'émission à grande résolution. Dans notre approche, nous avons également en tête le couplage des émissions de NO spatialisées avec la version francilienne du modèle CHIMERE ; ainsi, ce travail de spatialisation est borné d'un côté, par les besoins de CERES-EGC et d'un autre côté, par ceux de CHIMERE. Cette réflexion passe par le choix de la résolution des données. Les modèles de qualité de l'air nécessitent des données à résolution très fine (< 1 km^2 et < 1 heure), ces résolutions sont notamment nécessaires pour les études régionales en matière de prévision de qualité de l'air.

Dans notre méthodologie, nous allons utiliser des données spatialisées sur des cartes existantes afin de constituer une base de données géo-référencée plutôt que des données ponctuelles, cela va représenter l'un des points forts de l'approche. Comme nous sommes dans une problématique régionale, l'utilisation de cartes au moins à l'échelle "1/250 000" est adéquate. L'échelle

[6] On retrouve deux méthodologies au développement d'un cadastre :
La première approche de type **"top - down"**, couramment utilisée, consiste à considérer la donnée statistique générale pour calculer les émissions nationales ou régionales et à utiliser des clés de répartition ou de désagrégation pour générer des données nécessaires au calcul à une échelle plus fine (département, cantonal ou maillage). Une ou plusieurs clés de répartition sont utilisés pour reconstruire une information à une échelle plus fine. L'avantage de cette méthode est globalement d'être à faible coût en temps, et de permettre de nombreux raccourcis méthodologiques et techniques.
La seconde approche est de type **"bottom - up"**, elle se base sur une collecte de données du niveau le plus fin vers le niveau le plus agrégé en les rassemblant/redistribuant, privilégiant les sources de données fines aux clés de répartition. Cette approche est plus coûteuse en temps et plus problématique car les données et la méthodologie doivent être adaptées l'une à l'autre pour former un modèle cohérent d'estimation des émissions. Nous avons choisi cette dernière méthode.

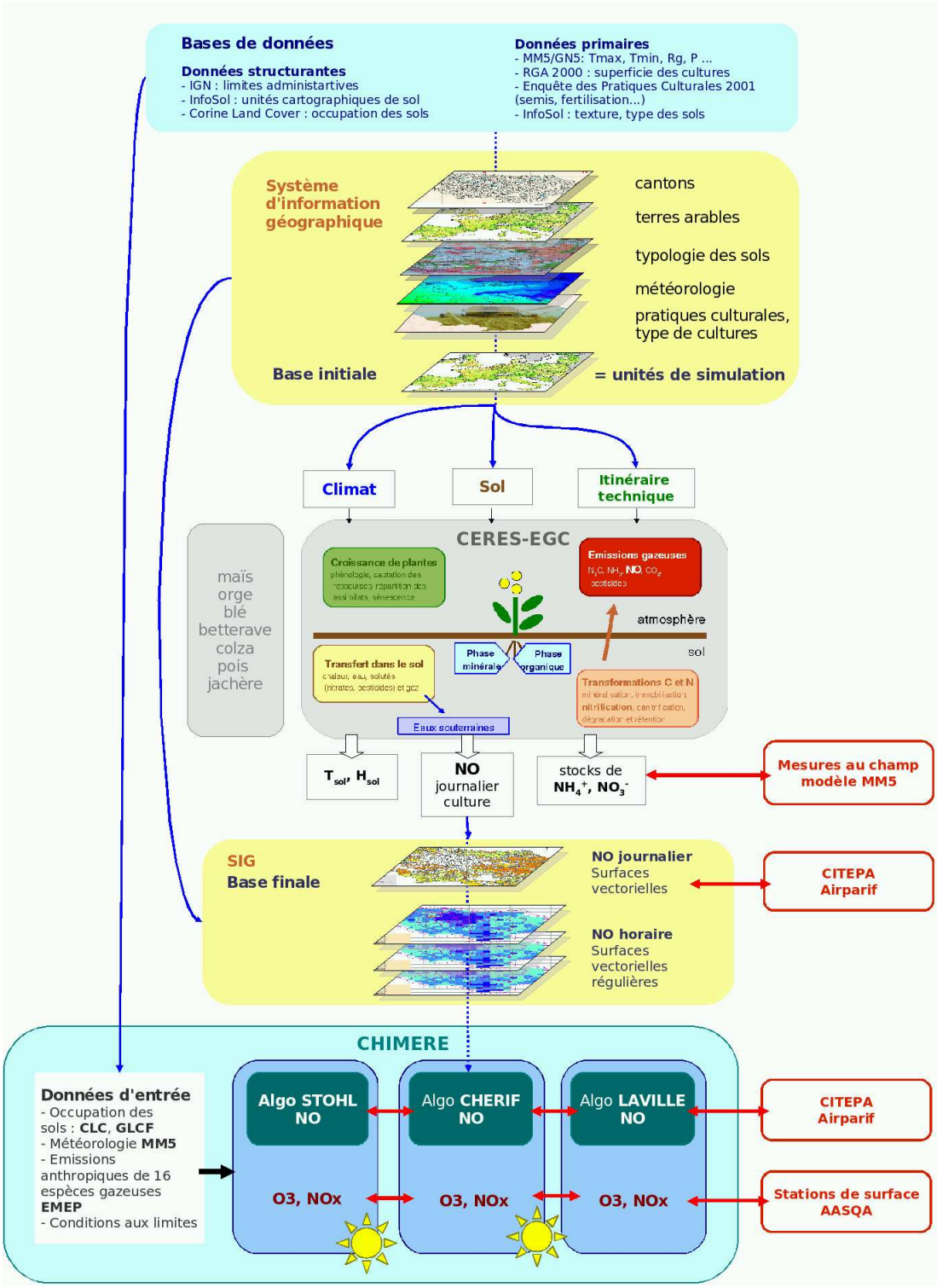


FIG. 3.9 : *Méthodologie de développement du cadastre et d'interfaçage avec le modèle CHIMERE.*

signifie le nombre de sondages ou de profils de sol faits afin de caractériser par exemple une unité de sol (type de sol, granulométrie, ...) : au "1/250 000", il y a 1 sondage pour 200 à 600 ha. Pour une problématique locale, des cartes plus précises au "1/10 000" sont nécessaires, elles ont été caractérisées avec un sondage pour 30-60 ha.

L'utilisation du SIG (ArcGis version 9, ESRI) est cruciale dans le cadre de notre approche, puisque le SIG permet de collecter, de manipuler, d'analyser et de visualiser l'ensemble des données. Son autre atout est ici de gérer le lien entre les données et les modèles (CERES-EGC et CHIMERE). Ayant un caractère spatial, les données suivent une géométrie : elles sont projetées sur le système de projection englobant la France, qui est en Lambert II étendu (Fig. 3.10).

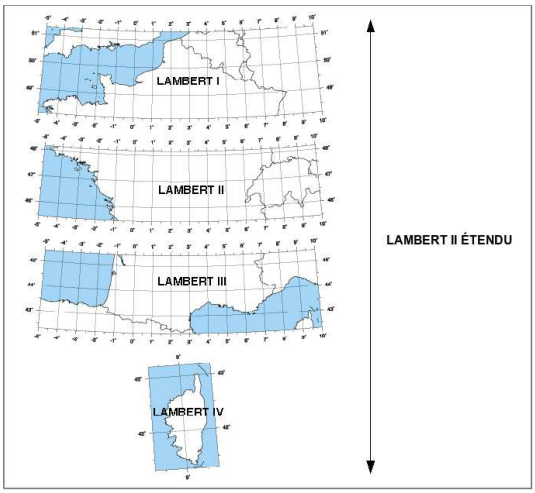


FIG. 3.10 : *Systèmes de projections en France*

L'utilisation de modèles biophysiques avec des méthodes SIG est de plus en plus fréquente pour développer des inventaires régionales. Dans la plupart des cas, l'extrapolation à l'échelle régionale est basée sur la simulation locale de jeux de pratiques culturales, de sol et de conditions climatiques sur une grille régulière (Butterbach-Bahl et al., 2001; Li et al., 2004). Cette méthode n'intègre pas toute la surface du domaine, les points de grille sont représentatifs de la surface. Dans le cadre de notre étude, l'extrapolation consiste à utiliser des données vectorielles qui délimitent les contours géographiques de sol, d'occupation des sols et de limites administratives (cantons), ainsi toute la surface géographique est prise en compte (Gabrielle et al., 2006b).

Concernant la modélisation, CERES-EGC va permettre de calculer la dynamique temporelle des émissions de NO_x pour les principaux types de sol rencontrés en Ile de France, selon les cultures et les conditions climatiques présentes de novembre 2000 à décembre 2001. Pour réaliser ces calculs, nous allons constitué une **base de données initiale** avec le SIG qui est positionnée en amont de CERES-EGC (schéma 3.9), cette base est en accord avec les besoins de CERES-EGC (paragraphe 3.3) et les données disponibles. La base de données initiale alimentera le modèle pour réaliser les calculs de flux, elle sera ensuite réutilisée pour stocker les variables de sortie comme les émissions de NO, les variables de température, d'humidité et de teneur en ammonium dans le sol, et ainsi elle constituera la **base de données finale** de l'outil développé.

Une fois, la base finale constituée et lue sous le SIG, les émissions de NO, qui ont simulées avec CERES-EGC, pourront être cartographiées en Lambert II étendu.

Les paragraphes suivants sont organisés de la façon suivante. Le premier paragraphe regroupe les données utilisées pour la chaîne de modélisation CERES-EGC-CHIMERE (schéma 3.9), celles ci étaient directement disponibles, ou ont été estimées de différentes façons (expertise, ou/et formulation dans la littérature). Dans le paragraphe 3.5.3, nous exposons comment à partir de ces différentes couches d'information, nous avons constitué la base de données initiale avec le SIG, afin de calculer les émissions de NO et de cartographier les sources d'émission en Ile de France. Ensuite, le paragraphe 3.5.4 est dédié à l'articulation entre la base de données et au calcul des émissions de NO par CERES-EGC pour l'ensemble de la région.

3.5.2 Les données disponibles et estimées

Ce travail a nécessité l'utilisation de bases de données spécialisées et géoréférencées ou non, issues d'instituts et de laboratoires français et européen. Deux types de données sont nécessaires d'après la figure 3.9) :

- des données primaires pour simuler les processus hydriques, thermiques et microbiologiques dans CERES-EGC, ainsi que les émissions. Ces données concernent les conditions pédologiques, la météorologie et les pratiques culturales (voir les schémas 3.8 et 3.9).
- des données structurantes pour spatialiser les émissions sur la région Ile de France selon les contraintes de CHIMERE : cela concerne les limites administratives et l'occupation des sols.

Ces données sont disponibles pour des échelles de temps variées, d'un pas de temps horaire (variables météorologiques) à annuel (pratiques culturales), ou elles sont permanentes (types de sol). Les données sont projetées sur des maillages réguliers (variables météorologiques) ou des données vectorielles (types de sol, pratiques culturales).

(i) Données structurantes :

Types de sols : L'*Unité InfoSol/INRA* fournit une base de données *DONESOL* d'une centaine de types de sol, qui a une échelle au 1/250 000 et qui est basée sur le Référentiel Pédologique Français (RPF95) (Baize and Girard, 1995). D'après la figure 3.11, la base est organisée en Unités Cartographiques de Sol (UCS)[7], qui sont constituées de plusieurs types de sol, appelés des Unités Typologiques de Sol (UTS). Les UTS sont caractérisées à partir de mesures ponctuelles (profils de sol). La base fournit les limites des plages cartographiques (UCS, UTS) qui sont numérotées et localisées via les coordonnées du centroïde de chaque plage.

[7]Les UCS sont appelés également des pédopaysages, il s'agit d'un ensemble litho-géomorpho-pédologique cohérent. Ils sont une combinaison des éléments du paysage (topographie, roche mère, occupation des sols, eaux de surface)et des caractéristiques des sols (profils et horizons pédologiques, types de sol). Ce regroupement de sols s'organise au sein d'un même ensemble pédopaysage homogène de manière hiérarchisée ou organisée.

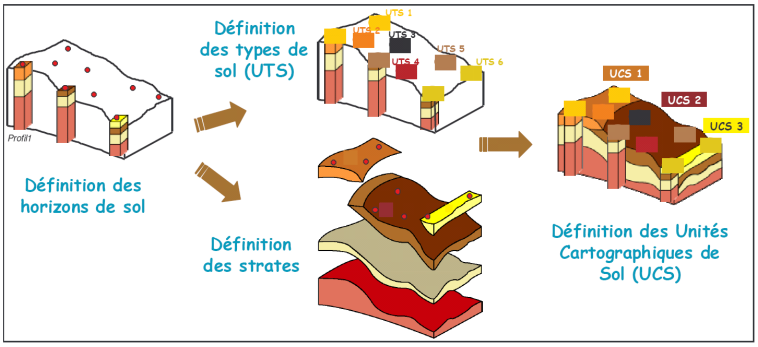


FIG. 3.11 : *Mise en oeuvre pour la construction de l'inventaire des sols (source : InfoSol/INRA).*

Occupation des sols : L'*Institut Français de l'Environnement (IFEN)*, diffuseur des données en France, et l'*Agence Européenne pour l'Environnement*, responsable du programme, fournissent la base de données d'occupation des sols *Corine Land Cover 2000* (CLC200) avec une résolution de 100m et au format vectoriel (UE-Ifen CLC, 2000). Cette base repose sur une nomenclature standard hiérarchisée à 3 niveaux et 44 postes répartis selon 5 grands types d'occupation du territoire (territoires artificialisées, territoires agricoles, forêts et milieux semi-naturels, zones humides et surfaces en eau). Une cartographie des principales classes d'occupation de l'Ile de France est disponible dans le chapitre 5.

Données administratives : L'*Institut Géographique National* (IGN) délivre une base géoréférencée des communes de la France. A partir des numéros cantonaux, nous avons reconstitué une base géoréférencée des cantons, des départements et de la région afin de pouvoir projeter les informations disponibles à ces échelles, comme les statistiques agricoles.

Maillage régulier : Cet outil d'ESRI en "Open source" a permis de reconstituer le domaine francilien de CHIMERE (IDF180), c'est-à-dire une grille de 30 mailles $\times$ 30 mailles autour de Paris.

(ii) Données primaires :

Statistiques agricoles : Les données statistiques sont disponibles d'une échelle communale à régionale par le Service Central des Enquêtes et des Études Statistiques (Agreste) du Ministère de l'Agriculture, dans le Recensement Agricole Général (Agreste/SCEES, 2000) et dans une enquête régionale des pratiques culturales (Agreste/SCEES, 2001). Les informations agricoles disponibles et utilisées sont les surfaces des cultures à l'échelle cantonale, et les pratiques culturales (semis, dates de fertilisation, quantités moyennes des fertilisants appliquées, types de fertilisants) à l'échelle régionale. Les statistiques agricoles ont montré que les surfaces culturales et forestières couvrent respectivement 55% et 23% de la région Ile de France (12 072 km^2), et que 6 cultures (blé, maîs, orge, colza, betterave et pois) et les sols en jachère occupent 91% de la surface agricole utile (ou SAU) de l'Ile de France en 2000.

Météorologie : Le modèle CERES-EGC a besoin comme variables météorologiques, des valeurs journalières des températures de l'air maximale et minimale à 2m, des précipitations convectives et à large échelle[8], du rayonnement global et des variables météorologiques nécessaires pour calculer l'évapotranspiration selon la relation de Penman (1948), basée sur l'expression d'un bilan d'énergie à la surface du sol. L'équation de Penman (1948) s'écrit de la façon suivante :

$$LE = \frac{1}{\Delta + \gamma}(\Delta R_N + h_u(e_d - e_a)) \tag{3.13}$$

où E est le flux d'évaporation (kg m^{-2} d^{-1}), L la chaleur latente de vaporisation (L = 2500 kJ kg^{-1}), Δ est la pente de pression de vapeur saturante (Pa $°C^{-1}$), γ est la constante psychométrique (γ = 66 Pa $°C^{-1}$), R_N le rayonnement net (J m^{-2} d^{-1}), h_u le coefficient de transfert de chaleur (J m^{-2} d^{-1} $°C^{-1}$), e_d la pression de vapeur à saturation (Pa) selon la température de l'air et e_a, la pression de vapeur (Pa). h_u" dépend de la turbulence atmosphérique et peut être définie comme une fonction déterminée empiriquement, dépendante de la vitesse du vent à 10 m de hauteur et de 2 constantes (Penman, 1948).
Nous avons utilisé les composantes zonale et méridionale du vent à 10m pour estimer la vitesse moyenne du vent, l'humidité relative de l'air, la température de l'air à 2 m, ainsi que les variables nécessaires pour calculer le rayonnement net : les rayonnements à courte et à grande longueur d'onde et la température du sol.
Le modèle méso-échelle NCAR MM5 (Dudhia, 1993) a été utilisé par Gabriele Curci (post-doc au LISA) pour calculer ces données à un pas de temps horaire selon une procédure "two nesting" qui permet un zoom sur la région Ile de France (résolution 5 km) depuis une échelle continentale. Ensuite, de mon côté, j'ai manipulé ces données brutes. les préprocesseurs de CHIMERE permettent d'interpoler ces données brutes sur le maillage régulier de la version francilienne de CHIMERE "IDF180" (résolution de 6 km). Pour être utilisés dans CERES-EGC, les données doivent être basées sur un pas de temps journalier, aussi les données issues de l'interpolation ont été converties en valeurs journalières (minimum, moyenne ou maximum). L'évapotranspiration a été calculée à partir des valeurs journalières des grandeurs nécessaires pour l'équation de Penman (Eq. 3.13).

Informations pédologiques : Les paramètres pédologiques nécessaires à CERES-EGC sont soit directement disponibles, soit calculés à partir de variables simples, à l'aide de relations de pédo-transfert ou estimés par expertise. Les éléments disponibles dans la base DONESOL (ci-dessus) sont le nom du sol, la roche mère, le nom de l'horizon, la profondeur inférieure, l'épaisseur, la granulométrie (% sable, % limon, % argile), la texture, les éléments grossiers (sols caillouteux) et la densité apparente. Ces informations nous ont permis d'établir un deuxième jeu de données (non directement disponible) pour décrire les principaux sols d'Ile de France (étape décrite dans le paragraphe suivant), il s'agit des caractéristiques hydriques (point de flétrissement H_{pf}, capacité au champ H_{cc}, saturation en eau H_{sat}) pour les différents horizons du sol, ainsi que le taux de carbone total, la teneur en $CaCO_3$ et le pH pour l'horizon de surface. Pour cela, nous

[8]Les précipitations convectives représentent les précipitations issues des cumulo-nimbus, alors que les précipitations à large échelle englobent les précipitations issues des systèmes précipitants advectifs à l'échelle synoptique.

nous sommes appuyés sur des travaux existants issus de la littérature, sur des relations de pédo-transfert qui sont basées sur de nombreux échantillons de textures variées (Jamagne et al., 1977), ainsi que des dires d'experts. Concernant les propriétés hydriques, les teneurs en eau, humidités pondérales à la capacité au champ (H_{cc}) et au point de flétrissement (H_{pf}) ainsi que la conductivité hydraulique à saturation (K_{sat}) ont été estimées à partir des relations de pédo-transfert (Ritchie et al., 1999; Suleiman and Ritchie, 2001), qui relient les propriétés hydriques à la densité apparente, à la granulométrie et à la porosité[9] ; cela fournit une estimation plus précise qu'à partir des classes de texture (Morvan et al., 2004). Nous avons également confronté ces informations à des références mesurées, à des données déjà disponibles dans le modèle CERES-EGC ainsi qu'à des travaux de Jamagne et al. (1977) qui donnent des estimations de H_{cc} et H_{pf} pour des horizons non travaillés. La teneur en C total dans l'horizon de surface est issue d'une synthèse nationale de Arrouays et al. (1999), décrivant les principaux types de sol.

Classes de sol (texture)	Hcc	Hpf	Densité apparente	K_{sat}	Références
	%	%	gcm^{-3}	cm $jour^{-1}$	
BRUNISOL (argileux)	24.0	11.9	1.40	34.0	(Jamagne et al., 1977; Ritchie et al., 1999)
CALCISOL (limon argileux)	35.0	13.3	1.32	300.0	(Gabrielle et al., 2002)
CALCOSOL caillouteux (limon argileux)	37.3	22.3	1.30	41.3	(Bouthier, 1999)
CALCOSOL (sableux)	19.9	8.3	1.40	70.0	(Jamagne et al., 1977; Ritchie et al., 1999)
CALCOSOL typique (limoneux)	19.9	8.3	1.40	70.0	(Jamagne et al., 1977; Ritchie et al., 1999)
FLUVISOL (limoneux)	27.0	15.0	1.45	40.0	(Angas, 2000)
LUVISOL sur loess (limon argileux)	30.7	12.9	1.25	61.0	(Hermel, 2001)
LUVISOL hydromorphe (limon argileux)	31.0	10.0	1.30	5.0	(Gabrielle et al., 2006a)
LUVISOL typique (limon argileux)	35.0	13.3	1.32	300.0	(Gabrielle et al., 2002)
NEOLUVISOL (limon argileux)	35.0	16.5	1.30	40.0	(Gabrielle et al., 1995)
PELOSOL (argileux)	27.1	12.9	1.39	21.0	(Jamagne et al., 1977; Ritchie et al., 1999)
PLANOSOL (limoneux ou sableux/argileux)	21.0	7.9	1.40	47.0	(Jamagne et al., 1977; Ritchie et al., 1999)
PODZOSOL (sableux)	17.7	5.1	1.50	464.0	(Gabrielle et al., 1998)
RENDOSOL (limon argileux)	31.0	14.0	1.45	10.0	(Gabrielle et al., 2002)

TAB. 3.3 : *Ordres de grandeur des caractéristiques hydriques des sols et de leur densité apparente selon leur texture pour les 15 centimètres proches de la surface. Classification des sols selon le Référentiel Pédologique Français (Baize and Girard, 1995) et le Référentiel Régional Pédologique d'Ile de France(Roque J., 2003).*

3.5.3 La base de données initiale

Après avoir collecté les données avec le SIG, l'étape suivante est de constituer une base de données d'entrée pour CERES-EGC qui est appelée la **base de données initiale**. Le schéma 3.12 représente le déroulement de sa construction à partir de la superposition des couches d'occupation des sols, des types de sol, des limites administratives et du maillage régulier.

[9]Le programme pour déterminer les propriétés hydriques et la conductivité hydrique à saturation, basé sur les travaux cités précédemment, est disponible sur le site `http://nowlin.css.msu.edu/software/swlimit_form.html`

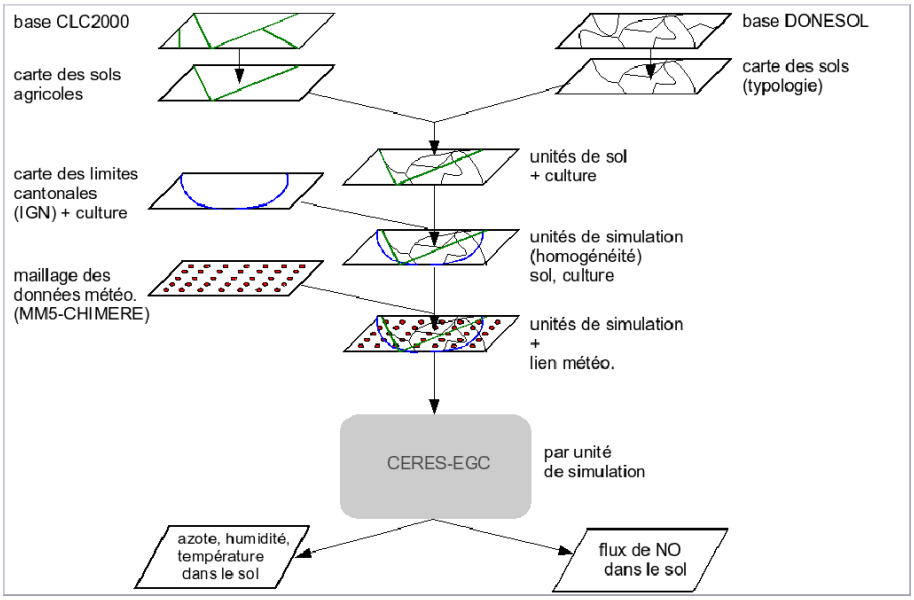


FIG. 3.12 : *Cartographie des unités de simulation.*

(1) Cartographie des unités de simulation : A partir des cartes DONESOL (types de sols) et CLC2000 (occupation des sols), on construit respectivement une couche des grandes classes de types de sol et une couche de l'occupation des sols en relation avec l'étude. Ainsi, la couche "carte des sols" regroupe 14 types de sols (dominants pour la région Ile de France). Pour cela, nous avons réalisé une typologie des sols selon leur localisation (vallée, plateau), selon leurs caractéristiques de drainage et selon leur texture (argileux, limoneux et sableux), qui sont notamment déterminants pour la production de NO. La classification des sols et les paramètres physiques associés (décrits précédemment) sont listés dans le tableau 3.3. La couche "grandes classes d'occupation des sols" comporte les 9 classes d'occupation des sols selon la nomenclature d'occupation des sols, EMEP, qui est utilisée dans CHIMERE : les zones agricoles se limitent aux surfaces de terres arables et aux surfaces hétérogènes principalement agricoles (voir le détail de la base de données dans le paragraphe suivant, et dans le chapitre , la cartographie des classes d'occupation). Le croisement de ces couches fournit une couche des grands types de sol sur les grandes classes d'occupation des sols. En sélectionnant les sols sur les zones agricoles, on obtient une localisation bien précise des sols adaptés à la méthodologie de Laville et al. (2005). Ensuite, la couche "sol $\times$ occupation des sols" est croisée à la couche "limites administratives" qui comporte la délimitation des cantons sur la région. La couche "limites administratives" permet notamment de positionner les statistiques agricoles issues du Agreste/SCEES (2000), c'est-à-dire les fractions de types de culture par canton. Au final de l'étape (1), ces unités de "sol $\times$ occupation des sols $\times$ cantons" représentent les **unités de simulation** pour estimer les émissions de NO avec CERES-EGC(schéma 3.12), elles sont au nombre de 3848, chacune possède un identifiant unique que nous gardons pour toutes les chaînes de traitement qui suivent.

(2) Cartographie de la météorologie : Les données météorologiques proviennent des analyses météorologiques simulées par le modèle MM5 (résolution 5 km), qui est présenté par le paragraphe 3.1.4. Pour les manipuler dans le SIG, ces données sont interpolées de leur maillage d'origine sur le maillage régulier de la version francilienne de CHIMERE (6 km x 6 km) via les pré processeurs du modèle. Ensuite, les données sont exploitées sous le SIG (schéma 3.12), chaque maille reçoit un identifiant que nous associons aux unités de simulation par une méthode d'interpolation (interpolation au plus proche voisin) entre les centroïdes des unités de simulation et des mailles "météorologiques".

(3) Cartographie des pratiques culturales : Les pratiques culturales (date de semis, date de fertilisation, quantité et type de fertilisation, récolte (oui/non)) sont réparties de façon homogène sur toutes les unités de simulation de l'Ile de France.

La base de données initiale regroupe pour chacune des unités de simulation : le type de sol, le type de culture, les pratiques culturales et la météorologie nécessaires pour réaliser un run avec le modèle CERES-EGC.

3.5.4 Le calcul et la spatialisation des émissions de NO

Modélisation : L'étape suivante consiste à réaliser les simulations régionales avec le modèle CERES-EGC, à partir de la base de données initiale (schéma 3.9). Pour cela, le modèle a été adapté pour l'approche régionale, il lit la base de données initiale contenant les identifiants des unités de simulation et des mailles météorologiques, qui permet d'appeler les fichiers d'entrée (sol, culture) et la base de données météorologiques. Les émissions de NO sont simulées avec la version standard de CERES-EGC, où la couche de surface mesure 15 cm.

Dans un premier temps, une série de simulations régionales représente le calcul des flux de NO journaliers pour toutes les unités de simulation, sur la période de novembre 2000 à décembre 2001 et pour un type de culture : maïs, orge, blé, betterave, colza, pois ou jachère. Une série de simulations régionales pour un type de culture dure environ 3 heures.

Dans un deuxième temps, afin d'estimer une émission moyenne induite par les différentes cultures, les estimations d'émission de NO par type de culture des unités de simulation sont moyennées en pondérant par la répartition des surfaces des 7 cultures (dont la jachère) au sein de l'unité de simulation. La formulation de la moyenne des émissions de NO des 7 cultures (dont la jachère) pour les unités de simulation, cumulées sur toute la période de simulation ou à un pas de temps journalier, est de la forme :

$$F_{NO,i} = \sum \%S_{i,c} \times F_{NO,i,c} \tag{3.14}$$

avec $F_{NO,i}$ le flux de NO moyen par unité de simulation *i*, $\%S_c$ la répartition des surfaces des 7 cultures par unité de simulation (pourcentage estimé à l'échelle cantonale) et $F_{NO,i,c}$ le flux de NO par unité de simulation pour une culture. Les émissions de NO par culture ou moyennes sont

stockées dans une base de données finale, grâce aux identifiants des unités de simulation.

Spatialisation : L'étape suivante est de cartographier les émissions de NO moyennes et par culture avec le SIG. La base de données finale est lue sous le SIG qui permet de cartographier les émissions de NO sur les unités de simulation (schéma 3.9).

3.6 Modélisation physico-chimique et couplage de l'approche biophysique

En développant une approche de modélisation, le but de notre démarche est de contribuer à améliorer la prévision de qualité de l'air. Nous allons la tester dans le modèle CHIMERE et la comparer aux approches de Stohl et al. (1996) et Laville et al. (2005) (schémas 1.4 et 3.9). Dans le paragraphe suivant, nous rappelons des travaux initiateurs ayant implémenté dans CHIMERE les approches de Stohl et al. (1996) et de Laville et al. (2005), puis nous exposons des travaux réalisés dans le cadre de la thèse qui ont complété ces premiers travaux et qui vont être utiles pour tester l'approche de modélisation développée avec CERES-EGC et du SIG dans le modèle CHIMERE et enfin, nous présentons la démarche entreprise pour coupler notre approche avec CHIMERE.

Comme nous l'avons vu, les approches d'émission issues de Stohl et al. (1996) et de Laville et al. (2005) ont été implémentées dans CHIMERE afin de prendre en compte les processus d'émissions biogéniques dans la chimie troposphérique et ainsi d'estimer l'impact de ces processus sur le cycle de l'ozone. L'implémentation de ces approches constituent les versions de STOHL, LAVILLE et 'LAVILLE-régional' comme nous l'avons vu dans la section 3.1.5 et **??**. Le tableau 3.6 rappelle les principales caractéristiques des modèles STOHL, "LAVILLE régional" et LAVILLE, dont les différences des deux dernières résident respectivement sur une prise en compte de l'évolution de la teneur en ammonium à l'échelle régionale et par jour, et à l'échelle nationale avec un pas de temps mensuel. Des travaux initiateurs issus du projet 5/01 du programme GICC, ont réalisé des simulations à partir de ces 3 approches sur la période de février à septembre 2003 et sur l'Europe, en utilisant la chaîne de modélisation MM5-CHIMERE. Les aspects techniques concernant la chaîne MM5-CHIMERE ont été détaillés dans la partie 3.1. Ces travaux ne sont pas montrés, nous faisons un rapide résumé des principaux résultats obtenus dans le paragraphe suivant.

Les travaux initiés dans le projet 5/01 du GICC (Serça et al., 2001) ont notamment montré que la version STOHL présentait une variabilité saisonnière des émissions plus marquée que la version LAVILLE, entre mai et juillet correspondant à la saison supposée de fertilisation. La superposition des variables indépendantes de température, d'humidité et de teneur en ammonium ont lissé le signal des émissions de NO, puisque les dates d'apport d'engrais se répartissent de février à mai, les températures du sol sont maximales entre juin et août, et l'humidité du sol est optimale entre février et juin. L'implémentation de la version LAVILLE a ainsi permis d'éval-

Versions de CHIMERE	STOHL	LAVILLE et 'LAVILLE-régional'
Algorithmes :	**A** $\times N_T$	**A** $\times N_T \times N_W \times N_{NH4}$
A[a] : % N-NO/N-NH_4^+ (à T=20°C et H=20%)	1.6% de F	2%
F[b] : quantité moyenne de fertilisation azotée ($kgNha^{-1}$)		
Fonctions de réponse :		
Fonction température N_T	$exp(0.071 * T_{surf})$ avec température du sol	$exp(0.074 * T_{soil})$ avec température du sol (0-15cm)
Fonction humidité N_W	aucune	linéaire de 9% à 27%
Fonction NH_4^+ N_{NH4}	aucune	fonction nationale mensuelle de type Michaelis (ou) fonction régionale journalière
Détails des pratiques culturales :		
Taux de fertilisation[b]	FAO 1993	FAO 2000
Période d'application	mai-juillet	février-mai
Taux de minéralisation	aucun	0.9 $kgNha^{-1}$

TAB. 3.4 : *Comparaison des versions STOHL et 'LAVILLE-régional'.*

[a] : D'après Stohl et al. (1996), 5% de l'azote minéral épandu est réémis vers l'atmosphère, ce terme jugé trop fort a été estimé à 1.6%. Concernant **A** pour l'approche LAVILLE, un terme de minéralisation de fond indépendant de l'engrais épandu a été rajouté. [b] : Les quantités de fertilisants (F) épandues par pays qui sont délivrées par *Food Agricultural and Organization* sont listées dans le tableau 3.3.

uer la contribution des émissions de NO_x par les sols sur la prévision de qualité de l'air. Ces émissions restent minoritaires par rapport aux émissions liées aux combustions, d'un facteur 20 à l'échelle de l'Europe. L'impact sur la chimie troposphérique est assez limité en moyenne sur l'Europe avec 0.7 ppb d'ozone supplémentaire au mois de juin, mais il peut atteindre 2-3 ppb dans certaines régions du centre de la France à cette même période.

En collaboration avec le LISA, nous avons complété ces travaux sur une période semblable (février à août) mais d'une part, pour une autre année : 2001, et d'une autre part pour l'Europe puis pour la France. Ces travaux réalisés en parallèle de l'étude d'Ile de France sont basés sur les tests des 3 approches : STOHL, LAVILLE et LAVILLE-régional (Fig. 3.13). Ils figurent en annexe C (sections C.1 et C.2). Ils ont permis de confirmer la tendance initiée par le projet 5/01 du GICC, puis des focus sur des évènements photochimiques ont révélé un impact plus fort des émissions de NO_x sur les concentrations de NO_2 et d'O_3 en Europe et en France.

Couplage de l'approche biophysique :

Comme le schéma 3.9 le synthétise, la dernière étape de la démarche consiste à appliquer le cadastre d'émission biophysique dans le modèle de chimie transport CHIMERE, la version s'appelle "CHERIF" (acronyme de Cadastre à HautE Résolution d'Ile de France) dans le reste du mémoire. Cette étape est développée plus en détails dans le chapitre 6 (section 6.1), nous abordons ici la démarche générale. Nous avons choisi de l'intégrer dans la version francilienne (IDF180) du modèle dont les dimensions de la grille sont de 180 km $\times$ 180 km et la résolution est de 6 km. Ainsi, les simulations réalisées à l'échelle nationale avec les approches STOHL, LAVILLE et "LAVILLE-régional" vont constituer les conditions aux limites pour les espèces gazeuses lors des simulations dans le domaine IDF180 pour, respectivement, les versions STOHL, LAVILLE

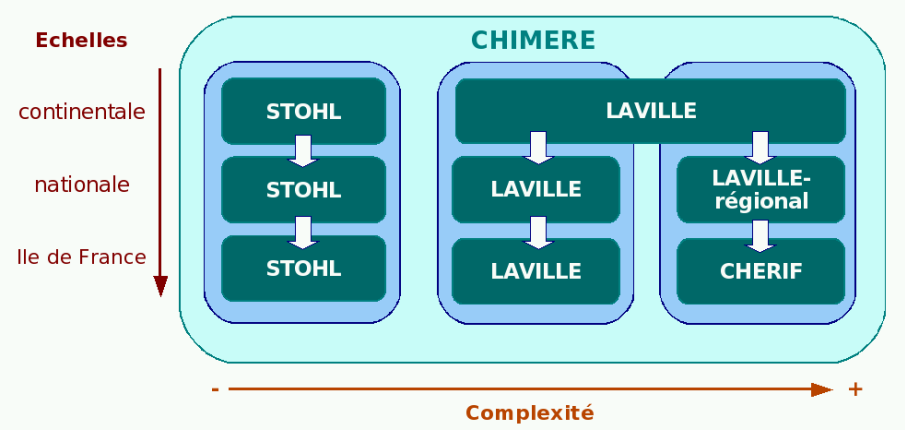


FIG. 3.13 : *Versions de CHIMERE utilisées et développées d'une échelle continentale à francilienne. Pour l'échelle francilienne (Ile de France), les versions STOHL, LAVILLE et CHERIF ont respectivement pour conditions aux limites les sorties des versions STOHL, LAVILLE et LAVILLE-régional.*

et CHERIF (Fig. 3.13).

D'un point de vue technique, le cadastre d'émission de NO développé est projeté sur des unités de spatialisation (ou unités de simulation) ; aussi, pour être appliqué dans CHIMERE, il est nécessaire de le recalculer sur des mailles régulières adaptées au modèle régional. Le modèle CHIMERE nécessite des émissions de NO horaires pour simuler les processus photochimiques, aussi en amont de CHIMERE, les émissions de NO journalières par maille sont converties en émissions horaires en utilisant les variables météorologiques horaires du modèle MM5. Nous avons choisi la dynamique horaire de la température du sol comme des travaux de Martin and Asner (2005), car l'humidité du sol a une dynamique journalière moins marquée que la température du sol au cours de la journée, s'il n'y a pas de pluie. Nous avons également reconstitué une carte d'occupation des sols francilienne à partir de la base d'occupation des sols utilisée pour le cadastre, selon la nomenclature EMEP utilisée dans CHIMERE et pour une résolution de 6 km. D'un point de vue méthodologique, la chaîne de modélisation CERES-EGC-CHIMERE est comparée aux méthodologies de STOHL et de LAVILLE disponibles dans CHIMERE à l'échelle régionale.

3.7 Conclusion

Nous avons détaillé ici les outils nécessaires pour une modélisation des émissions de NO par les sols agricoles à l'échelle régionale, et en partie le couplage avec le modèle de chimie transport CHIMERE. Les chapitres suivants vont illustrer la méthodologie détaillée ici, puisque nous présentons dans le chapitre 4 la modélisation des émissions de NO par les sols agricoles à l'échelle locale avec le modèle CERES-EGC. Le chapitre 5 présente les résultats de spatialisation des émissions en utilisant CERES-EGC associé à des méthodes SIG et diverses bases de données.

Enfin, le chapitre 6 détaille la méthodologie d'intégration des émissions de NO spatialisées dans CHIMERE et une étude d'impact des émissions sur la chimie troposphérique, en comparant les trois approches de modélisation présentées : STOHL, LAVILLE et CHERIF (basé sur CERES-EGC).

Chapitre 4

Modélisation des émissions de NO par les sols agricoles : utilisation du modèle CERES-EGC

Les sols agricoles représentent une source importante de NO en zone tempérée qui semble jouer un rôle déterminant dans le cycle de l'ozone en zone rurale. Nous présentons dans ce chapitre le travail de modélisation des émissions de monooxyde d'azote (NO) avec le modèle CERES-EGC qui a fait l'objet d'un article (Rolland et al., 2008), paru dans *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. Les émissions de NO, fortement dépendantes des pratiques agricoles et des conditions climatiques, ont été simulées pour des cultures de blé et de maïs, pour 3 sites expérimentaux (Ile de France, Midi Pyrénées) et pour 4 périodes climatiques (2001, 2002, 2003 et 2005. La modélisation a été confrontée à des mesures au champ, par des chambres statiques et dynamiques ainsi que par un tunnel de ventilation (uniquement lors de l'une des expérimentations). Cette comparaison a permis de mettre en évidence le comportement sporadique des émissions de NO lié aux conditions environnementales de surface du sol. Aussi, le modèle CERES-EGC a été adapté afin de mieux simuler les dynamiques d'eau et d'azote près de la surface de sol, ainsi que les émissions gazeuses. Des outils statistiques de comparaison simulation - observation ont permis de valider le travail de modélisation réalisé. On estime que 1 à 2% de l'engrais apporté, incorporé dans le sol serait réémis sous forme de NO, ce qui est en accord avec les mesures au champ.

Nutr Cycl Agroecosyst
DOI 10.1007/s10705-007-9122-6

RESEARCH ARTICLE

Modeling of nitric oxide emissions from temperate agricultural soils

M.-N. Rolland · B. Gabrielle · P. Laville · D. Serça · J. Cortinovis · E. Larmanou · S. Lehuger · P. Cellier

Received: 20 December 2006 / Accepted: 6 July 2007
© Springer Science+Business Media B.V. 2007

Abstract Arable soils are a significant source of nitric oxide (NO), most of which is derived from nitrogen fertilizers. Accurate estimates of NO emissions from these soils are essential to devise strategies to mitigate the impact of agriculture on tropospheric ozone production and destruction. This paper presents the implementation of a soil NO emissions submodel within the environmentally-orientated soil-crop model, CERES-EGC. The submodel simulates NO production via the nitrification pathway, as modulated by soil environmental drivers. The resulting model was tested with data from 4 field experiments on wheat- and maize-cropped soils representative of two agricultural regions of France, over three years, and encompassing various climatic conditions. Overall, the model provided accurate predictions of NO emissions, but shortcomings arose from an inadequate vertical distribution of N fertilizer in the soil surface. Inclusion of a 2-cm thick topsoil layer in a 'micro-layer' version of CERES-EGC gave more realistic simulations of NO emissions and under-lying microbiological process. From a statistical point of view, both versions of the model achieved a similar fit to the experimental data, with respectively a MD and a RMSE ranging from 1.8 to 6.2 g N–NO $ha^{-1}d^{-1}$, and from 22.8 to 25.2 g N–NO $ha^{-1}d^{-1}$ across the 4 experiments. The cumulative NO losses represented 1–2% of NH_4^+ fertilizer applied in the case of maize crops, and about 1% in the case of wheat crops. The 'micro-layer' version may be used for spatialized inventories of NO emissions to improve air quality prediction.

Keywords NO emissions · Temperate crops · CERES-EGC · Process modeling · Goodness of fit

M.-N. Rolland (✉) · B. Gabrielle · P. Laville · E. Larmanou · S. Lehuger · P. Cellier
INRA, AgroParisTech, UMR 1091, Environnement et Grandes Cultures, Grignon F-78850, France
e-mail: mrolland@grignon.inra.fr

D. Serça
Laboratoire d'Aérologie – OMP, UMR 5560, Toulouse F-31062, France

J. Cortinovis
Air Normand, Rouen F-76000, France

Introduction

Nitric oxide (NO) is an important polluant involved in tropospheric photochemistry such as O_3 production and destruction (Thompson 1992). The main sources of NO in the troposphere are fossil fuel combustion, biomass burning, lightning, soil biogenic emissions, tropospheric oxidation of ammonia by OH, stratospheric injection, and photolytic processes in oceans (Delmas et al. 1997; Veldkamp and Keller 1997). Modeling efforts have shown that soil NO emissions may have impacts on O_3 levels at the regional scale (Stohl et al. 1996) and in rural areas (Williams et al.

1992). Their contribution to the global NO_x budget is about 40%, ranging from 1.6 to 21 Tg N yr^{-1} (Yienger and Levy 1995; Davidson and Kingerlee 1997; Galloway et al. 2004; Stehfest and Bouwman 2006). More specifically, under cultivated conditions, agricultural soils are subject to heavy disturbances including tillage, fertilization, or irrigation; the use of synthetic N fertilizers is estimated to result in a 50% increase in NO emissions from terrestrial ecosystems (Yienger and Levy 1995). Current inventories of NO emissions from agricultural soils have been primarily based on mean emission factors that express NO flux in terms of a fixed proportion of applied N fertilizer. These factors only varied according to biome type, and were drawn from a limited set of experimental data or empirical parametrizations (Stohl et al. 1996; Davidson and Kingerlee 1997; Ludwig et al. 2001). Moreover, most models did not take into account the effects of crop management, including most importantly the timing of fertilization, which could provide an accurate prediction of NO emission dynamics and thereby ozone pollution peaks.

The production of NO by soil microflora originates from two processes: nitrification, which is the oxidation of NH_4^+ to NO_2^- and NO_3^-, and denitrification, which is the anaerobic reduction of NO_3^- to gaseous forms of N (N_2O, N_2). The nitrification pathway predominates in temperate zones, accounting for 60–90% of total NO emissions (Godde and Conrad 2000). Nitric oxide is also produced by denitrification, but its diffusion to the soil surface is greatly reduced by the low gas diffusivity usually prevailing during denitrification episodes. It is thus likely to be reduced to N_2 under such anaerobic conditions. In the field experiments reported in this paper, topsoil water-filled pore space was mostly below the threshold triggering denitrification (Hénault et al. 2005), and the denitrification pathway was not taken into account.

The production of NO depends on environmental and agronomic factors, including cropping pratices, soil characteristics and climate sequence. the former determines the dynamics of soil ammonium content and thereby nitrification activity, while the latter influences soil temperature and water-filled pore space (WFPS), which is a proximate for soil oxygen concentration and a driver for gaseous diffusivity (Linn and Doran 1984; Davidson 1993; Thornton and Valente 1996; Aneja et al. 2001). The typical yield of NO in well aerated soil ranges from 0.29 to 4% of the NH_4^+ oxidized (Hutchinson and Brams 1992; Yienger and Levy 1995; Skiba et al. 1997; Garrido et al. 2002; Yan et al. 2003; Laville et al. 2005; Stehfest and Bouwman 2006). The vertical gradients and time course of water and N content may be abrupt in the topmost centimeters of soil, unlike in the deeper soil layers. Emissions may be therefore irregular too: large "pulses" of NO fluxes, up to 10–100 times higher than background emissions, have been found (Davidson et al. 1991; Davidson 1992, 1993; Yienger and Levy 1995; Ludwig et al. 2001). This implies that to simulate NO emissions, a finer modelling of the soil surface is necessary, such as in the case of the ISBA model for the prediction of evaporation affecting the crop growth after rainfall events, in mesoscale atmospheric transport models (Noilhan and Mahfouf 1996).

In the past 30 years, biophysical models have been developed to simulate N cycling processes, including nitrification in soils. Early models focused on the prediction of crop yields (Jones and Kiniry 1986), but had a limited capability to predict soil processes. Several biogeochemical models have recently been introduced to simulate trace gas emissions from soils, such as DAYCENT (Parton et al. 2001), CASA-Biosphere (Potter et al. 1996), HIP (Davidson et al. 2000), and DNDC (Li 2000). Some of them were used to carry out NO inventories in Europe (Li 2000; Butterbach-Bahl et al. 2001; Kesik et al. 2005) and Australia (Kiese et al. 2005), where the PnET-N-DNDC model was used with GIS databases. However, their simulation of crop yield and its relation to management practices is rather empirical. The crop and environmental model CERES-EGC (Gabrielle et al. 2006a) offers a more balanced approach to the prediction of N gas emissions (N_2O, CO_2, and NH_3), crop growth, and yields under a range of European agricultural conditions (Gabrielle et al. 2002). It has also been used for regional inventories (Gabrielle et al. 2006b).

In this paper, we incorporated a submodel of nitrification-mediated NO emissions from agricultural soils (Laville et al. 2005) into CERES-EGC to simulate the temporal patterns of NO in relation to crop management practices, soil type and local climate. The ultimate objective of this modelling was to develop inventories of NO emissions from arable crops with a fine resolution for input into

meso-scale models of tropospheric ozone chemistry. Here, we focused on the dynamics of water and nitrogen in the top 15 cm of the soil, and tested the model against observations for 4 field experiments in Northern and Southern France. This work has been carried out by investigating two versions of CERES-EGC: a standard version with a surface layer of 15 cm, and a 'micro-layer' one featuring a more detailed description of the topmost centimeters of soil, as well as specific surface water and N dynamics.

Material and methods

The CERES-EGC model

CERES-EGC (Gabrielle et al. 1995, 2002, 2006a) was adapted from the CERES family of soil-crop models (Jones and Kiniry 1986) with a focus on the simulation of environmental outputs such as nitrate leaching and gaseous emissions of ammonia, N_2O, and nitrogen oxides. CERES-EGC contains sub-models for the major processes governing cycles of water, carbon and nitrogen in soil-crop models. A physical module simulates the transfer of heat, water and nitrates down the soil profile as well as soil evaporation, plant water uptake, and transpiration in relation to climatic conditions. A microbiological module simulates the turnover of organic matter in the ploughed layer, involving both mineralization and immobilisation of mineral N (denitrification and nitrification).

Crop net photosynthesis is a linear function of intercepted radiation according to the Monteith approach, with interception depending on the leaf area index based on Beer's law of diffusion in porous media. Photosynthates are partitioned on a daily basis to currently growing organs (roots, leaves, stems and fruit) according to crop development stage. The latter is driven by the accumulation of growing degree days, as well as cold temperature and day-length for crops sensitive to vernalization and photoperiod. Lastly, crop N uptake is computed through a supply/demand scheme, with soil supply depending on soil nitrate and ammonium concentrations as well as root length density.

CERES-EGC runs on a daily time step, and requires daily rain, mean air and Penman potential evapo-transpiration as forcing variables. It uses a vertical layering of the soil profile, with a thickness of 15 cm throughout.

Model development

The following sections present the two versions of CERES-EGC used in this work. The first one, referred to as the 'standard' version is based on the original NO emission submodel of Laville et al. (2005). The second, improved version of CERES-EGC includes a 2-cm thick layer at the soil surface and is referred to as the 'micro-layer' version. In the standard version, the surface layer has a thickness of 15 cm.

The NO emission and nitrification submodel

This standard version of CERES-EGC is based on the Laville et al. (2005) submodel. Its input variables include surface soil moisture content, soil temperature and soil ammonium content. They are supplied by the physical and micro-biological modules of CERES-EGC.

The nitrification rate is controlled by soil NH_4^+ content (Veldkamp and Keller 1997), water content (Davidson 1993) and temperature (Williams and Fehsenfeld 1991). The NO efflux is assumed to be proportional to the nitrification rate (Laville et al. 2005):

$$NO = aN_i \quad (1)$$

where N_i is the actual nitrification rate in the layer 0–15 cm (mgN–NO_3kg^{-1} soil d^{-1}), NO is the corresponding NO production rate (mgN–NO kg soil^{-1} d^{-1}) in the layer 0–15 cm, and "a" is a dimensionless coefficent. N_i is calculated in the 0–15 cm and the 0–30 cm layers as the product of three functions depending on the following drivers: soil humidity, soil temperature and ammonium content (Garrido et al. 2002l Hénault et al. 2005):

$$N_i = V_{max} N_w N_{NH_4} N_T \quad (2)$$

where N_w, N_{NH_4}, and N_T are dimenionless multipliers expressing the response of nitrification to water-filled pore space (WFPS), ammonium content and temperature in the topsoil, respectively. V_{max} is the

maximum nitrification rate (mgN–NO_3–N kg $soil^{-1}$ d^{-1}), and was evaluated based on the laboratory incubations of (Garrido et al. 2002).

The WFPS response function was originally based on results from (Garrido et al. 2002), who found nitrification to vary linearly with volumetric soil water content (w_c, m^3 m^{-3}), over a range of 0.09–0.27 m^3 m^{-3}. The response was established under controlled conditions in the laboratory, at a temperature of 20°C, and with non-limiting ammonium supply. However, we decided to substitute this linear function with that of Linn and Doran (1984), based on WFPS and not w_c, because it appeared more universally applicable to different soils (Linn and Doran 1984). Nitrification was thus assumed to increase linearly from a minimum WFPS of 10% to a maximum of 60%, and to decrease thereafter until 80% (Fig 1). N_w was evaluated according to the previous WFPS interval with the following equation:

$$N_W = bWFPS + c \tag{3}$$

$_T$ was calculated with the following relationship, from Linn and Doran (1984):

$$N_T = exp\left(\frac{(T-20)\ ln(2.1)}{10}\right) \tag{4}$$

where T is the soil temperature (C). This function was scaled so as to equal one at 20°C.

Lastly, N_{NH4} followed a Michaelis-Menten kinetics equation:

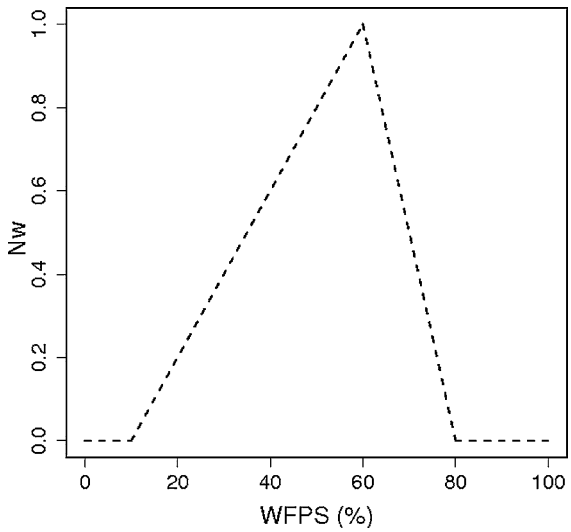


Fig. 1 Response curve of nitrification to the water-filled pore space in the topsoil (%), adapted from Linn and Doran (1984)

$$N_{NH_4} = \frac{[NH_4^+]}{km + [NH_4^+]} \tag{5}$$

where $[NH_4^+]$ is the soil ammonium content (mg N kg $soil^{-1}$), and *km* the half-saturation constant (mg N kg $soil^{-1}$), *i.e.* the ammonium concentration at which the nitrification rate is half its maximum value in the Monod or Michaelis equation (Focht et al. 1978). Ammonium results from the mineralization of soil organic matter and from application of fertilizer either as ammonium or urea. In the latter case, the model calculates a daily rate of urease (UHYDR, kg urea $ha^{-1}d^{-1}$) using the following relationship, from Godwin and Jones (1991):

$$UHYDR = ak\ min(f(w_c), f(T))\ urea(L) \tag{6}$$

where ak is the maximum hydrolysis rate, a dimensionless rate constant estimated from soil organic carbon content (%) and soil pH. urea(L) (kg urea ha^{-1}) is the quantity of urea in soil layer L and, min(f(w_c),f(T)) is the minimum of two dimensionless multipliers related to volumetric soil water content and soil temperature.

'Micro-layer' model

This version of the NO and nitrification submodel was developed to enable a finer simulation of the climate-soil interaction in the top few centimeters of soil. We thus reduced the thickness of the topsoil layer from 15 to 2 cm, and assigned a particular functioning to this 'micro-layer'. Rainfall and irrigation water were assumed to directly infiltrate into that micro-layer, and to quickly drain off toward the deeper layers owing to the low holding capacity of the top layer. Possible upward flows from lower layers into the micro-layer were deactivated, so that soil surface dries up rapidly after rainfall. The fate of fertilizer N depends on water flows: nitrates, being very soluble, may be leached down the soil profile with drainage water and be subject to other processes, including crop uptake and denitrification. Ammonium (NH_4^+) is predominantly adsorbed on the soil matrix (Sherlock and Goh 1985). It was thus considered as immobile in the topsoil layer. Only nitrification, which may be essentially concentrated in the soil surface (LeCadre 2004), could therefore result in the movement of NH_4^+-fertilizer after tranformation in NO_3^-.

The incorporation of applied mineral N depends on fertilizer type and environmental conditions. The process of dissolution of fertilizer granules is not accounted for into the model. As a proximate factor to slow down the model response to the microbial activity or dissolution processes, we applied an empirical test whereby a threshold of accumulated rainfall water was required prior to incorporation of applied N in the micro-layer. The threshold quantity of water depends on fertilizer type: it was set at 10 mm for solid fertilizers, and 5 mm for liquid forms.

For this version, NO emissions are calculated in the '0–15 cm' layer with Eqs. 1–5. The nitrification is evaluated in the '0–2 cm' and the '2–15 cm' layers from soil temperature and soil moisture content for these layer thicknesses. It also depends on NH_4^+ content, resulting from applied N-fertilization in the '0–2 cm' layer and, from mineralization and urease activities in the '0–2 cm' and '2–15 cm' layers.

Field sites

We used data from two temperate agricultural field sites in France on which NO flux had been measured from 3 to 10 months. The experiments were carried out on two 1-ha fields in France, at Grignon in the Paris area (48.85°N, 1.96°E and 48.85°N, 1.92°E), and at Auradé in the southwestern Midi-Pyrénées area (43.57°N, 1.06°E) (Table 1).

Throughout the 4 experiments, the major climatic variables (including solar radiation, air and soil temperature, wind speed, air and soil humidity as well as rainfall) were continously recorded on site. NO fluxes were measured using manual closed chambers, a wind tunnel (Laville et al. 2005) or automatic dynamic chambers during short periods or continually, such as for the Grignon 2005 experiment. Wind tunnels have been widely used to measure ammonia volatilization, but not yet to estimate NO_x and O_3 exchanges above the soil surface. The basic principle of this technique is to assess the difference between the input and the output concentrations of a gas in the tunnel, while controlling the air flow across the tunnel. The fluxes measured in the wind tunnel were cumulated on a daily basis, whereas with the manual chambers, the daily emission rates were extrapolated from measurements obtained during a shorter time interval in the morning or the afternoon. In the Auradé experiment, the chambers automatically measured data for 15 min every day. Soil and crops were sampled every month during the growing season. Soil was sampled either in the top-surface (0–2 cm) and the surface (0–15 cm) or down to a depth of 60–120 cm using automatic augers, in 3–8 replicates pooled layer-wise in 10- to 30-cm increments. Soil samples were analysed for moisture content and mineral N contents using colorimetric methods. Samples of leaf, stem, ear (or panicle), and grain compartments of individual plants were taken to evaluate leaf area index and biomass characteristics.

Soil parameterization

Intial water and mineral N content in the soil profile also have to be supplied to CERES-EGC (Gabrielle et al. 2002). Here, they were measured in the field. The soil parameters of CERES-EGC from specific sites are required by the water balance or biological transformation routines. The former category includes: wilting point, field-capacity and saturation water contents, saturated hydraulic conductivity as well as two cofficients representing the water retention and hydraulic conductivity curves. These parameters may be calculated from soil parameters (namely particle-size distribution, bulk density and organic matter content) by means of pedo-transfer functions (Jones and Kiniry 1986; Driessen 1986).

The nitrification and NO submodel involves a set of 4 microbiological parameters which govern the processes of the production and the reduction of NO by soils. The proportion of nitrified N evolved as NO: "a" in Eq. 1, based on field experiemental data (Laville et al. 2005), was initially set at 2% in all sites. Parameters "b" and "c" in Eq. 3 were set at 2 and −0.2 according to Linn and Doran (1984) (see Fig. 1). The maximal rates of nitrification V_{max} in Eq. 2, were evaluated for each site using laboratory incubation data and *in situ* soil porosity (Garrido et al. 2002; Cortinovis 2004). V_{max} was set at 12.5 and 15.3 mg N kg soil^{-1} at the Grignon and at the Auradé sites, respectively. Regarding the half-saturation constant "km" in Eq. 5, there are very few experimental determinations in the literature. A wide range of values has been reported, varying from $\leq$ 1 to $\geq$ 50 mg N kg soil^{-1} (Bosatta et al. 1981). We

Table 1 Main characteristics of the field experiments used to test CERES-EGC

Field experiments	Grignon 2001–2002	Grignon 2002	Auradé 2003	Grignon 2005
Climate and 0–15 cm depth of soil				
Mean air temp. (°C)	11	15.8	12.5	14.2
Mean soil temp. (°C)	12.1	17.1	12.1	11.7
Mean ppt. (mm)	1.6	1.7	0.04	0.1
Mean air HR (%)	77.9	75.7	88	71.3
Vegetation	Wheat	Maize	Wheat	Maize
	Triticum aestivum L.	*Zea mays* L.	*Triticum aestivum* L.	*Zea mays* L.
Soil type	Neoluvisol	Neoluvisol	Haplic luvisol	Neoluvisol
ISSS (1998)				
Soil texture (USDA)	silty clay loam	silty clay loam	silty clay	silty clay loam
Clay content (%)	33	33	40.1	31
Sand content (%)	16	16	12.4 (50/200 μm)	6.5
			11.5 (200/2000 μm)	
Silt content (%)	NA[a]	NA[a]	23.4 (2/20 μm)	62.5
			12.6 (20/50 μm)	
Surface SOC (g C kg^{-1})	21.8	21.8	12.8	20.1
C:N ratio (g C g^{-1} N)	12.6	12.6	9.1	12.4
Bulk density (g cm^{-3})	1.21	1.13	1.13	1.20
pH (water)	8.3	8.3	8.2	6.2
Crop management				
Sowing (seed m^{-2})	300	10	165	10
Fertilization (kg N ha^{-1} $year^{-1}$)	130	140	72	140
Number of application	2	1	4	1
Type of fertilizers	UAN[b],AN[c]	UAN	AN,N[d],AN,AN	UAN
Mean emission rates				
NO flux (kg N ha^{-1})	1.4 (for 10 months)	3.8 (for 6 months)	0.3 (for 3 months)	1.3 (for 5 months)
Number of measurements				
Wind tunnel	24	20	none	none
Chamber	44	66	9264	10962
Number of chambers/tunnels	3/1	3/1	4/0	6/0
Reference	(Laville et al. 2005)	(Laville et al. 2005)	Serça (personal commun.)	Laville (personal commun.)

The Grignon experiments of 2001–2002 and 2005 were carried out in separate fields. The climate data are averaged over the duration of the experiment

[a] not available

[b] UAN: nitrogen solution (50% urea and 50% ammonium-nitrate, in liquid form)

[c] AN: ammonium nitrate

[d] N: nitrate-based fertilizer

used a value of 50 mg N kg $soil^{-1}$ (Laville et al. 2005). More information on the parameters and their calculation may be found in Gabrielle et al. (2002), and on the Internet at http://www-egc.grignon.inra.fr/ceresmais/ceres.html.

Model calibration

When discrepancies between model prediction and field observation occurred, their source was sought stepwise according to empirical knowledge on the

workings of the model. Errors were thus assumed to propagate in a carry-forward mode from the physical to the chemical and biological processes, with negligible feedback from the latter to the former. We therefore checked the accuracy of the simulation of the inputs for the NO emission module. First, the hydraulic parameters had to be fitted by trial-and-error, to improve the match between the simulated and observed soil moisture profiles. The calibration involved either the water content at field-capacity, in Grignon, or the water uptake function under drier conditions in Auradé (Gabrielle et al. 2002). Secondly, "a" in Eq. 1, after being set to 2%, was calibrated for 3 out of the 4 test sites and the two versions, because "a" may vary from soil to soil (Garrido et al. 2002) and from crop to crop (Skiba et al. 1997; Laville et al. 2005). The ratio was then divided by a factor of 4, compared to the laboratory-derived value, for these two experiments: the Grignon 2005 and the Auradé 2003 experiments, and by a factor of 3 for the Grignon wheat 2001–2002 experiment. Only the Grignon maize 2002 simulations were not calibrated.

Model evaluation

The observed NO emission rates were checked for normal distribution by comparing their arithmetic mean and median values. Given that the relative deviation between the two was always less than 5%, the data were considered normal. The simulations of CERES-EGC were compared to field observations, using graphics to render dynamic trends and using statistical methods to evaluate the model's mean error. We used two standard criteria (Smith et al. 1996): the mean deviation (MD) and the root mean squared error (RMSE). Here, they are defined as: $MD = E(S_i - O_i)$ and $RMSE = (E[(S_i - O_i)^2])^{1/2}$, where S_i and O_i are the time series of the simulated and observed data, and E denotes the expectancy. MD indicates an overall bias with the predicted variable, while RMSE quantifies the scatter between observed and predicted data, which is readily comparable with the error on the observed data. The significance level of each statistical method was also evaluated based on the standard deviations of the observed data (Smith et al. 1996). RMSE was thus compared with the average measurement error, calculated as: $RMSE_{ERR} = (E[t_{Student}{}^*\sigma^2])^{1/2}$, where σ denotes the standard deviation over replicates for sampling date number i, and $t_{Student}$ is t-distribution for n—2 degrees of freedom and probability P (n being the number of observation dates).

Results

Water, temperature and N dynamics

Figures 2–5b, show that the model tended to underestimate soil water content in summer, whatever the version. Water contents simulated with the 'micro-layer' version were generally lower than those simulated with the standard version, and changed more rapidly over time (Figs. 2–5a). This stems from the micro-layer soil saturating quickly with rainfall or irrigation inputs, as evidenced by the simulations peaks of soil water content after heavy rainfall (Fig. 6a). Afterwards, the micro-layer quickly lost water by either evaporation or drainage, resulting in abrupt falls in soil water content. On average, there was little difference between simulated and observed soil water content for all sites: the standard version achieved a mean deviation (MD) of 1.00% (v/v) and a root mean squared error (RMSE) of 3.10% (v/v). The 'micro-layer' version had a slightly lower goodness of fit, with a MD of 1.40% and a RMSE of 3.50%.

The two CERES-EGC versions adequaly rendered the seasonal cycle of soil temperature at the 15 cm depth. Modeled soil temperatures compared favorably with observed data (Fig. 2–5a), whatever the experiment. The standard version achieved a MD of 0.47°C and a RMSE of 2.04°C, while the 'micro-layer' version had a MD and RMSE of 0.79°C and 2.34°C, respectively.

Figures 2–5c, d also compare the simulated and observed topsoil dynamics of mineral N content (nitrate and ammonium) in the various experiments. Topsoil ammonium content generally increased after fertilization, as did nitrate content as a consequence of the onset of nitrification within a few days to a few weeks time (Fig. 2–5c, d). Urease rates decreased within one week after fertilization, in relation to urea contents, soil temperature and moisture levels. Topsoil nitrate contents subsequently decreased due to N uptake by crops. The standard version of the model simulated a very rapid disappearance of ammonium

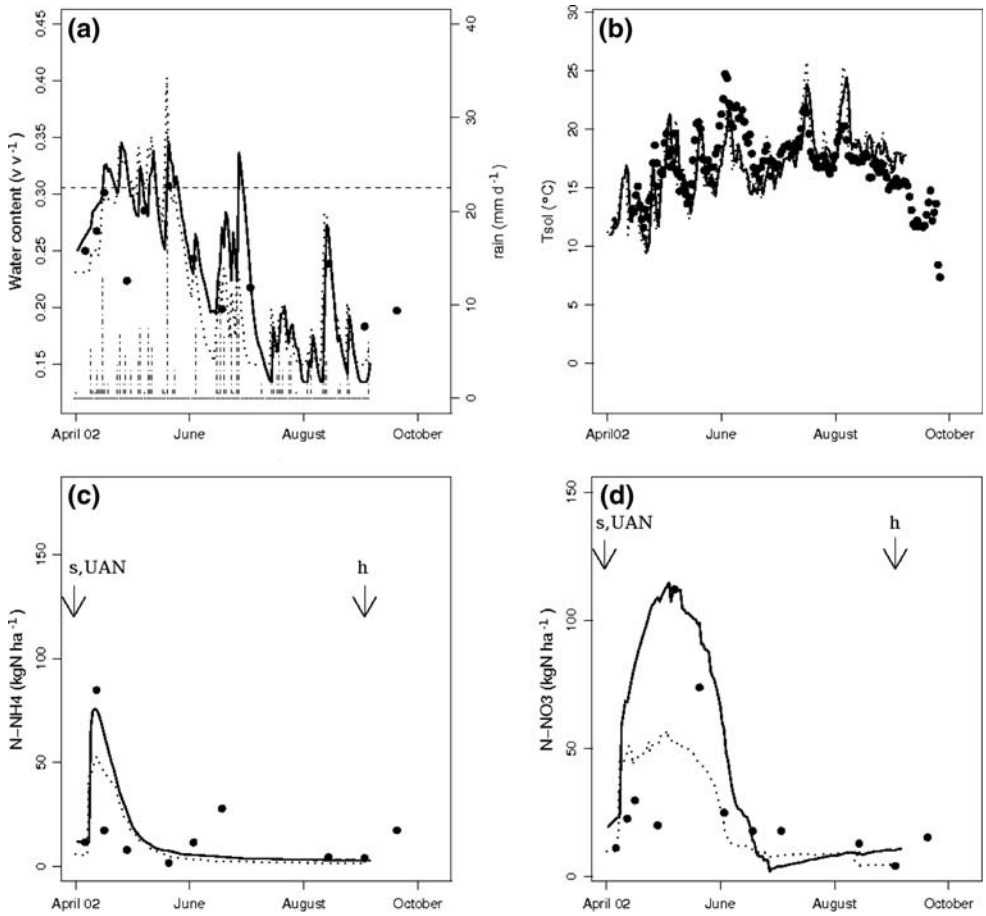


Fig. 2 Comparison of simulated (lines) and observed (symbols) dynamics of soil input variables (0–15 cm layer) to the NO submodel, for 2002 maize experiment at Grignon. Simulations are depicted with the standard (solid line) and 'micro-layer' (dotted line) versions. "s" means sowing and "h", harvest; "UAN", UAN-fertilizer application

after the second spring application of N fertilizer in the Grignon wheat experiment (Fig. 3c, d), while topsoil ammonium content was observed to remain around 20 kg NH_4–N ha^{-1} for more than a month after application. The 'micro-layer' version simulated a slower decrease of topsoil NH_4^+, closer to the observed pattern. It achieved a better fit for NH_4^+ content than the standard version for all sites, with a MD of 2.0 kg N ha^{-1} (compared to 6.4 kg N ha^{-1} with the standard version), and a RMSE of 13.1 kg N ha^{-1} (compared to 13.0 kg N ha^{-1} with the standard version). For NO_3^- content, the 'micro-layer' version achieved the same MD (20.7 kg N ha^{-1}), and the RMSE for the 'micro-layer' version was lower than with the standard one (26.0 kg N ha^{-1} vs. 32.7 kg N ha^{-1}, respectively). The comparison of model simulations to observed N dynamics was made difficult by the strong variability of soil NH_4^+ and NO_3^- contents, whether spatially or temporally. Regarding the former aspect, replicate measurements were only available in the Grignon 2005 experiment. They showed significant spatial variability in the experimental field, with coefficients of variation (CVs) ranging from 5 to 37% for NO_3^- content, and from 12 to 105% for NH_4^+ content.

Soil water and N contents were measured in the top few centimeters of soil during the Grignon 2005 experiment, to observe their dynamics in the soil surface. Figure 6 thus compares simulated versus observed soil water contents in the following layers: 0–2, 2–15, 15–30, and 30–60 cm (see respectively, (a), (b), (c) and (d)). The simulated dynamics of water content in the micro-layer (0–2 cm) were mostly in line with the measurements, and followed a spiky

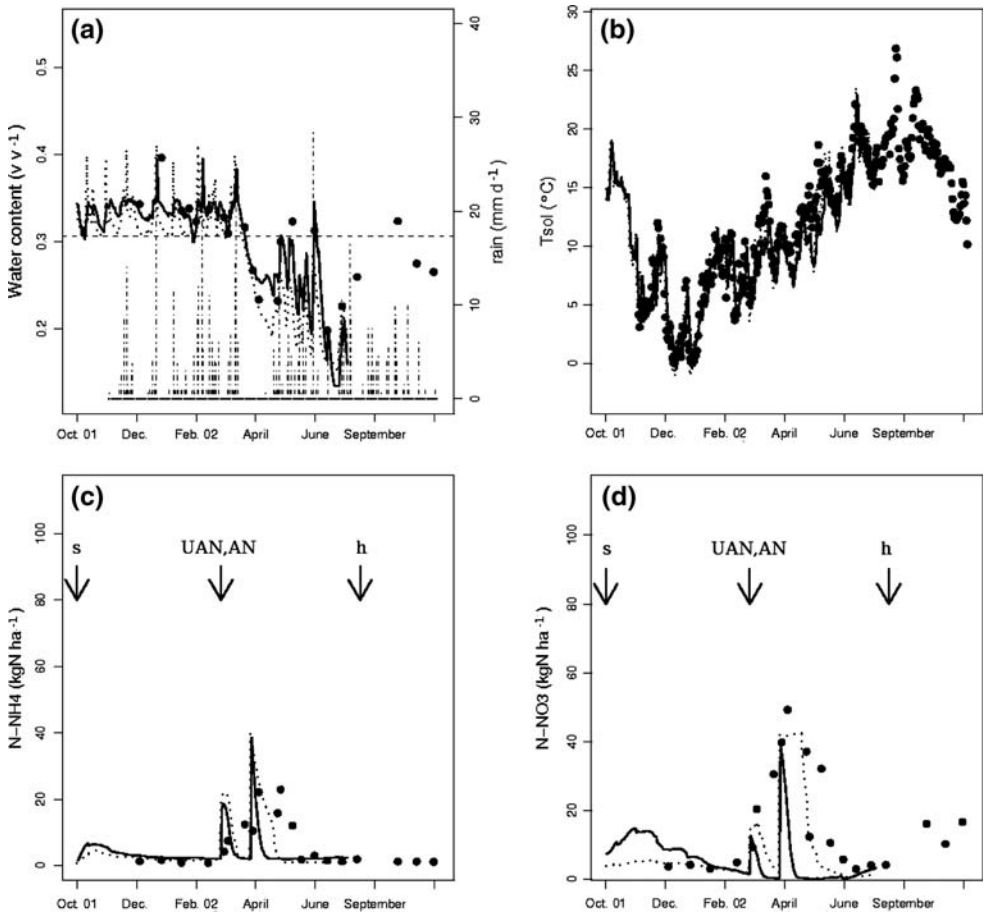


Fig. 3 Comparison of simulated (lines) and observed (symbols) dynamics of soil input variables (0–15 cm layer) to the NO submodel, for the 2001–2002 wheat experiment at Grignon. Simulations are depicted with the standard (solid line) and 'micro-layer' (dotted line) versions. "s" means sowing and "h", harvest; "AN", AN-fertilizer application; "UAN", UAN-fertilizer application

pattern because of rapid water movements such as high evaporation and infiltration fluxes in the micro-layer. In fact, the variability between the 3 replicate soil samples analysed for NH_4^+ and NO_3^- contents was very high, with respectively CVs between 15 and 77% for NO_3^- and between 15% and 127% for NH_4^+, which precluded comparison with simulated data. From a qualitative viewpoint, the NH_4^+ fertilizer remained concentrated in the top 2 cm of soil for several months after application, which gives experimental support to the concept of 'micro-layer'.

Simulation of nitric oxide emissions

Figure 7 compares predictions of NO emission rates using the standard and 'micro-layer' versions of CERES-EGC, and observations in the four field experiments. Overall, the two versions simulated similar seasonal changes of NO emissions: both simulated a background level of a few g N–NO ha^{-1} d^{-1}, and maximum emissions in the three weeks following fertilizer N applications, in accordance with Fortuna et al. (2003) and Laville et al. (2005). When averaged over the experimental periods, simulated fluxes ranged from 1.9 to 28.9 g N–NO ha^{-1} d^{-1} (Table 3), in accordance with results in Southernwest France, in the vinicity of Auradé (Jambert et al. 1997). When accumulated over the duration of the experiments, the simulated NO fluxes ranged from 0.3 to 3.8 kg N ha^{-1}, in accordance with the measurements (Table 3). These results were close to observed results of Yamulki et al. (1995), based on

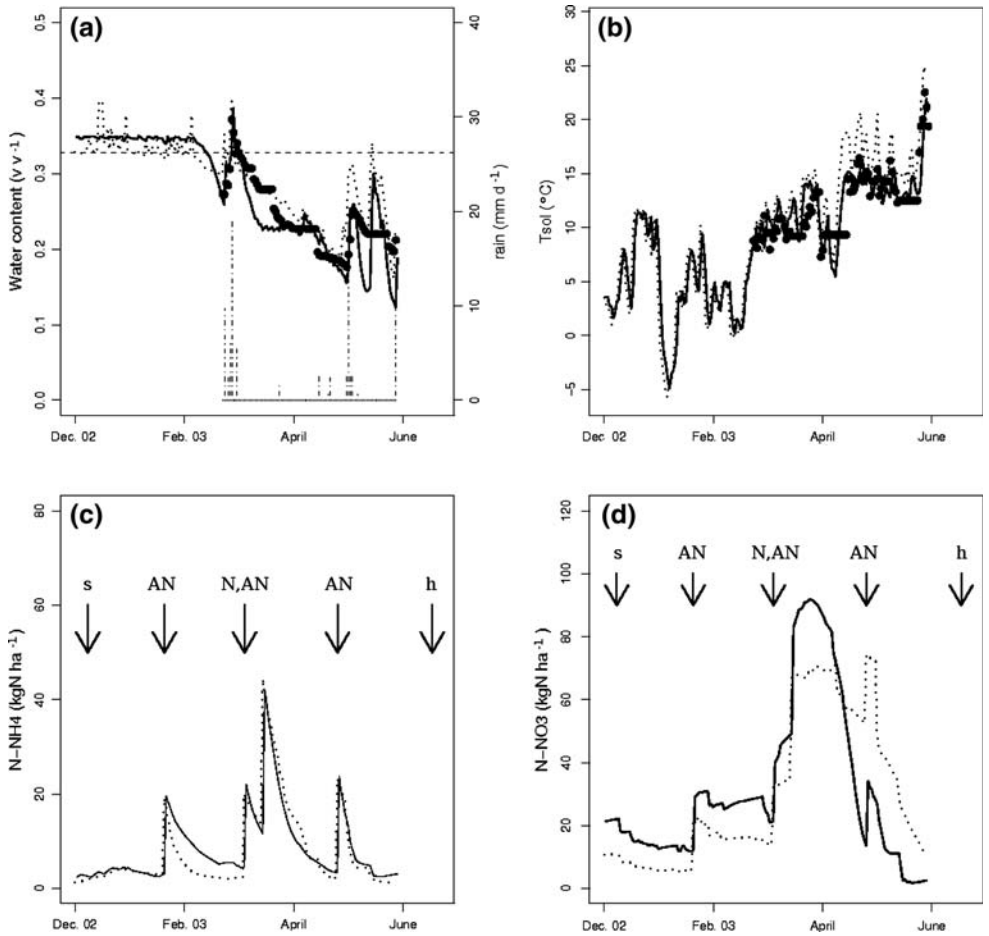


Fig. 4 Comparison of simulated (lines) and observed (symbols) dynamics of soil input variables (0–15 cm layer) to the NO submodel, for 2003 wheat experiment at Auradé. Simulations are depicted with the standard (solid line) and 'micro-layer' (dotted line) versions. "s" means sowing and "h", harvest; "AN", AN-fertilizer application; "N", nitrate-based fertilizer

field monitoring, to those of Li (2000), based on modelling, for a wheat field (Table 2). Our simulated NO emissions corresponded to 1–2% of the total N-inputs. This is in line with the 2% figure reported by Laville et al. (2005). For the wheat experiments, the cumulated NO was lower (around 0.5 kg N ha^{-1}), and corresponded to 1% of the N inputs. These results are in agreement with Hutchinson and Brams (1992) and Laville et al. (2005), or slighlty higher than Yamulki et al. (1995) and Thornton and Valente (1996) (Table 2).

On average, simulated NO fluxes were close to the observed values, as evidenced by the low mean deviations of Table 4. The latter ranged from 1.1 to 9.2 g N–NO ha^{-1} d^{-1} (in absolute values). Neither of the versions could mimic the exact pattern of the NO observed fluxes, with their irregular pulses in response to sudden changes of environmental conditions. There were nonetheless differences between the two versions in terms of timing and magnitude ot the simulated emission peaks. The standard version anticipated them by 10–20 days, whereas the 'micro-layer' version predicted a more correct delayed timing between simulation and observation (Fig. 7). Overall, the peak emission values predicted by the 'micro-layer' version were 68% higher than with the standard version, while the mean NO fluxes with the 'micro-layer' version were 16% lower than with the standard one.

In terms of statistical goodness of fit (Table 3), the 'micro-layer' version performed slightly better than the standard version in the two wheat experiments

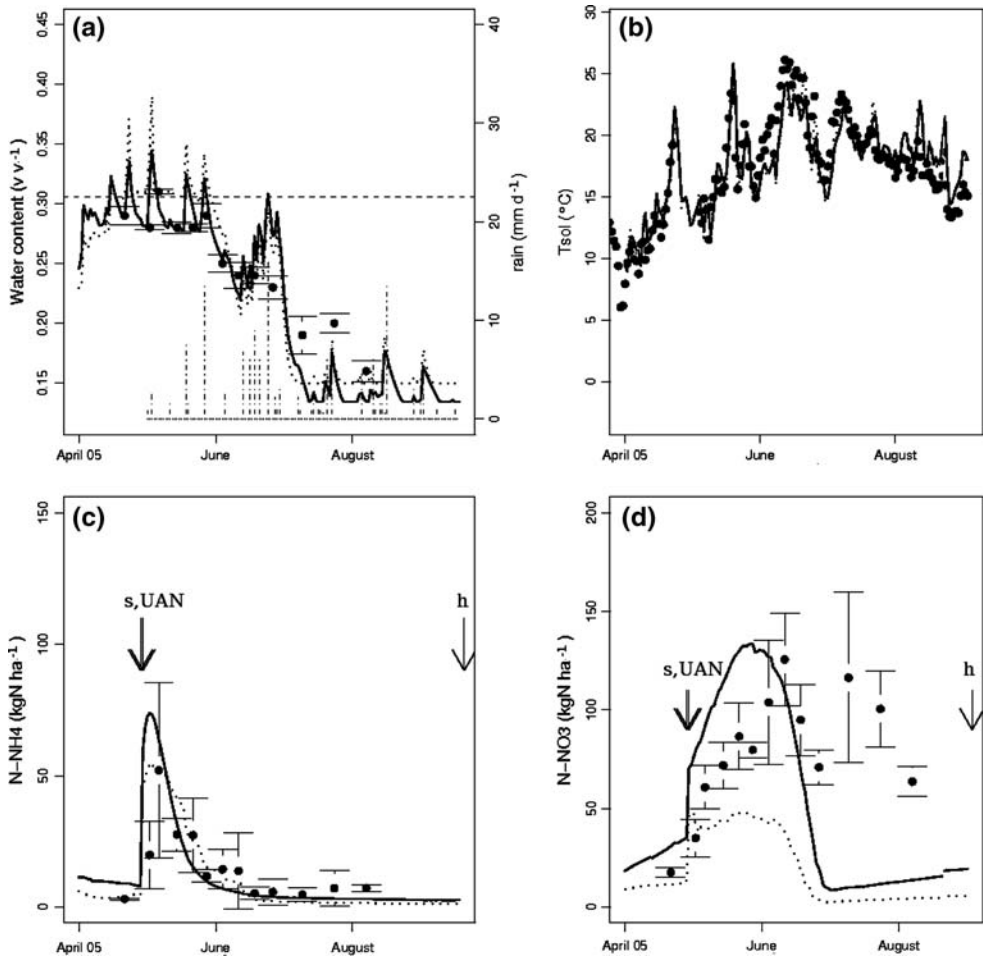


Fig. 5 Comparison of simulated (lines) and observed (symbols) dynamics of soil input variables (0–15 cm layer) to the NO submodel, for 2005 maize experiment at Grignon. simulations are depicted with the standard (solid line) and 'micro-layer' (dotted line) versions. "s" means sowing and "h", harvest; "UAN", UAN-fertilizer application

(Figs. 7a, c), which were both characterized by a lack of precipitation after fertilizer application in spring. Conversely, the standard version achieved a better fit with the Grignon maize experiments, which were not affected by such drought. The models' RMSE were rather large in the Grignon maize 2002 experiment, ranging from 40.8 to 65.5 g N–NO ha^{-1} d^{-1} because the timing of the simulated NO fluxes was off, although their magnitude was correct. With the exception of the Grignon wheat experiment with the wind tunnel data, the two model versions were reasonably successful in the prediction of NO emission rates, with MDs ranging from 1.1 to 3.1 g N–NO ha^{-1} d^{-1}, and RMSEs ranging from 3.9 to 7.2 g N–NO ha^{-1} d^{-1} (Table 4). The statistical indicators were significantly higher in the Grignon maize experiments due to the marked temporal variability and high magnitude of the measured fluxes. The lack of replicates made it difficult to actually judge the the representativity of these data. However, measurements were replicated during the Grignon 2005 and the Auradé experiments, and enabled us to test then whether the model's lack of fit (RMSE) was higher than the experimental error. The models' RMSE were lower than the threshold value of 97.4 g N–NO ha^{-1} d^{-1} for Grignon and 19.1 g N–NO ha^{-1} d^{-1} for Auradé corresponding to a significance level of 95% for this test. Thus, the model error may be considered acceptable (Smith et al. 1996). A simple average of MD and RMSE for all sites revealed that both versions of CERES-EGC simulated the observed patterns of NO emissions reasonably well, despite the

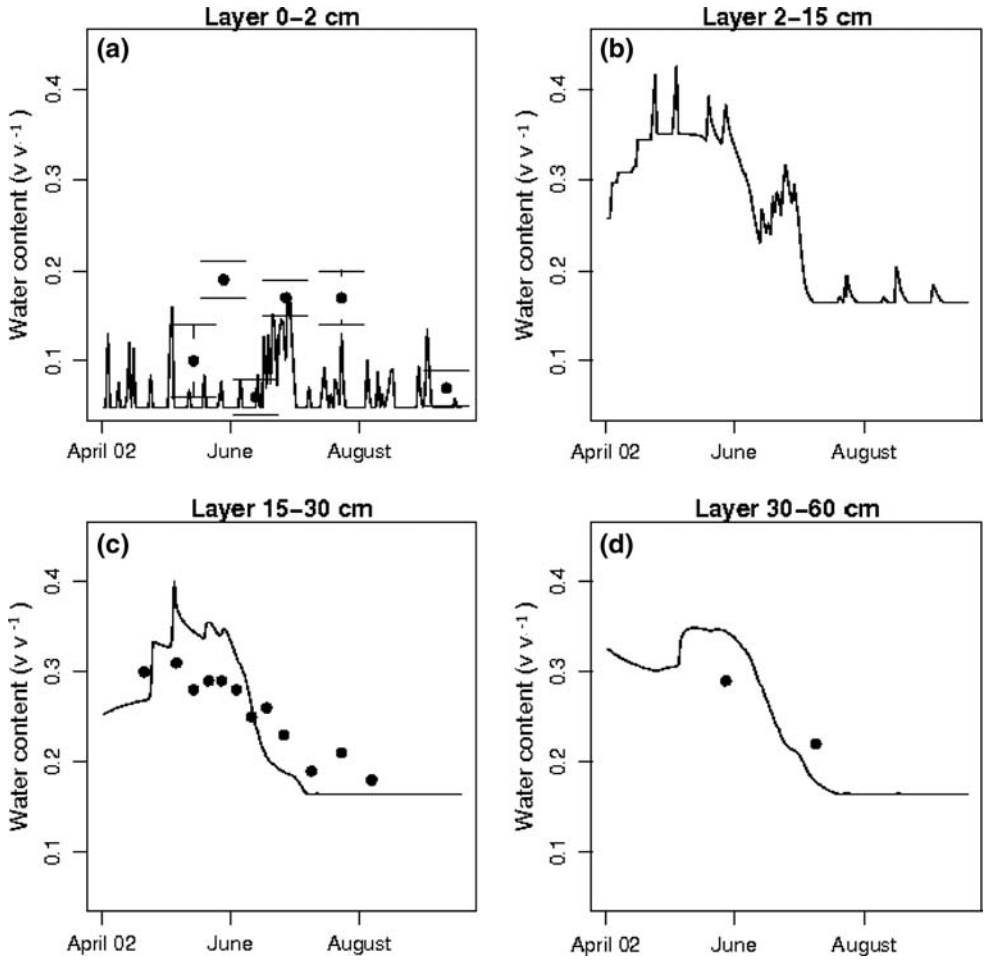


Fig. 6 CERES-EGC simulated (lines) and observed (symbols) time course of soil moisture content at the top 60 cm of soil in the 2005 maize experiment at Grignon, with the 'micro-layer' version

underlined uncertainty noted for the Grignon maize experiment (Table 4).

Discussion

Relevance of the modified model

We introduced a 'micro-layer' concept in the soil-crop model CERES-EGC to better account for the irregular nature of NO emissions, due to their dependence on environmental conditions at the soil surface and particularly, in its topmost centimeters (Jambert et al. 1997; Dunfield and Knowles 1999). Compared to the standard version, the 'micro-layer' model better predicted the timing of NO emissions after soil wetting, as appeared in the Grignon 2001–2002 wheat and 2002 maize experiments (Figs. 2–3a, and Fig. 7a, b). For this wheat experiment, the standard version anticipated these emissions by 25 days at the end of April, and the 'micro-layer' version delayed them until rainfall started, in accordance with the observations.

The thickness of this layer was somewhat arbitrarily set to 2 cm, but followed the recommendations of Mahrt and Pan (1984), Martinez et al. (2001) and Noilhan and Mahfouf (1996). Dunfield and Knowles (1999) have also shown the importance of a better simulation of surface water dynamics to simulate NO production. We too tested different thicknesses of the topmost 'micro-layer' on the simulated NO emissions. Using a thickness of 4, 6 or 7 cm in the

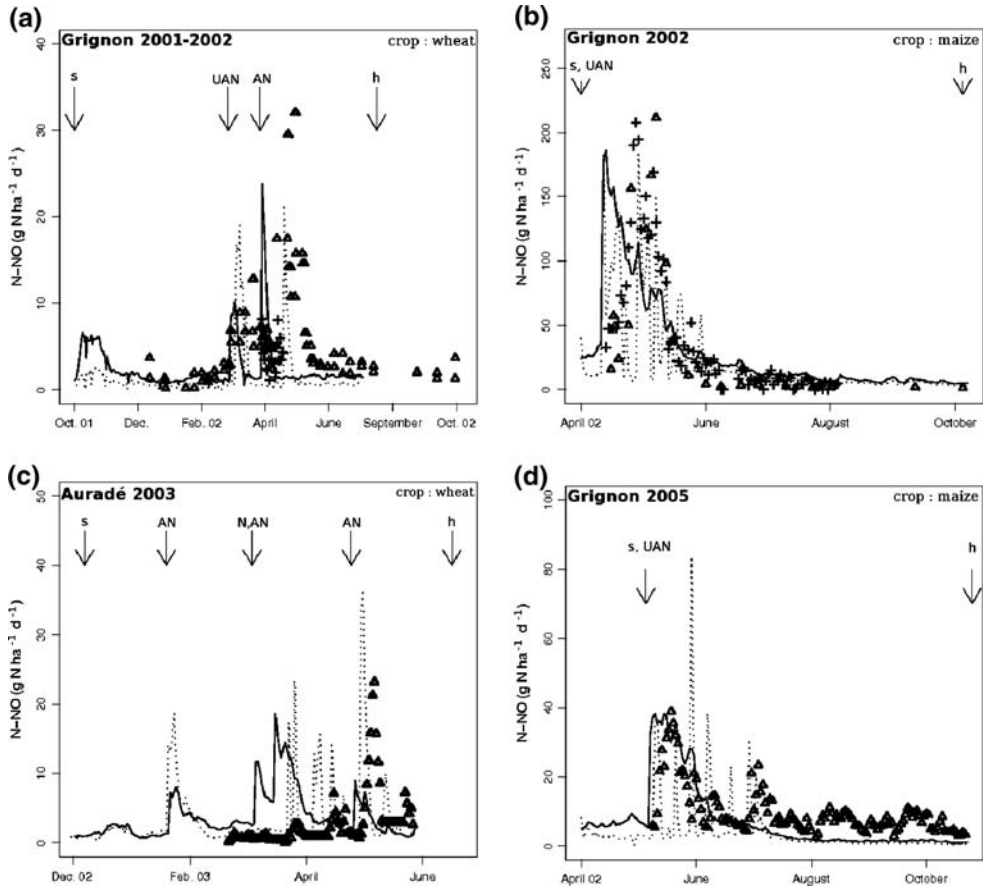


Fig. 7 Comparison of simulated (lines) and observed NO (symbols) daily emission rates in the four experiments. Simulations are shown with the standard (solid line) and 'micro-layer' (dotted line) versions of CERES-EGC. In Grignon, observations were made with a wind tunnel ("+") and automatic chambers ("△"). Key to arrows: "s" means sowing; "h", harvest; "AN", AN-fertilizer application; "UAN", UAN-fertilizer application; "N", nitrate-based fertilizer

Table 2 The loss of fertilizer N as NO for agricultural soils

Crop	Total NO losses kg N ha^{-1}	Fertilization		NO–N loss %	References
		Type	Quantity kg N ha^{-1}		
Maize	0.8	AN[a]	140	0.6	(Thornton and Valente 1996)
Wheat	0.8	AN	350	0.2	(Yamulki et al. 1995)

[a] AN: ammonium nitrate

Grignon wheat experiment (see Fig. 8) reduced simulated daily NO fluxes by a factor of 2 to 4, smoothing out the "pulse" phenomena observed (Fig. 8). The 2-cm depth thus appeared the most adequate, which was also qualitatively corroborated by our monitoring of mineral N profiles and of soil water content profiles in the soil surface, following respectively fertilizer application. The data showed consistent and sharp differences between the top 2 cm of soil and the 2–5 cm and 5–10 cm layers. Fertilizer-derived NH_4^+ tended to be concentrated on the soil surface under field conditions (Laville et al.

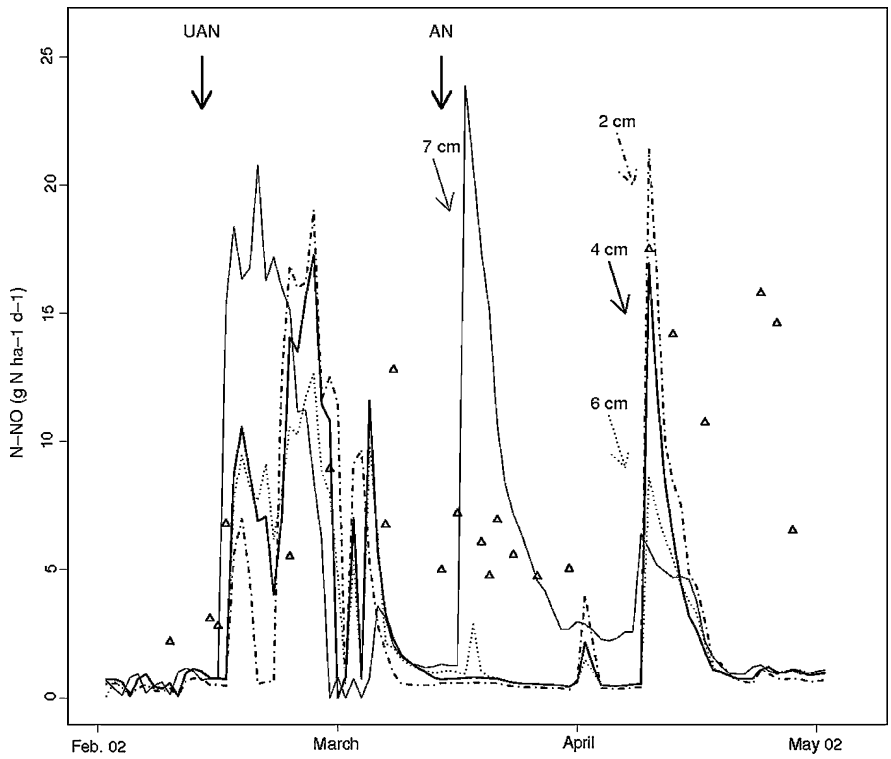


Fig. 8 Comparison of simulated (lines) and observed NO (symbols) daily emission rates in the Grignon wheat experiment during the period of fertilization. Simulations are shown with the 'micro-layer' versions of CERES-EGC with a tickness of the top-layer of 2 cm (dashed), 4 cm (solid and bold), 6 cm (dotted) and 7 cm (solid). In Grignon, observations were made with automatic chambers ("△"). Key to arrows: "AN", AN-fertilizer application; "UAN", UAN-fertilizer application

Table 3 Measured and predicted rates on trace gas emission from the 4 field experiments with the chamber method

	Experiments	Standard version		'Micro-layer' version	
	Total kg N ha^{-1}	Max g N–NO ha^{-1} d^{-1}	Total kg N ha^{-1}	Max g N–NO ha^{-1} d^{-1}	Total kg N ha^{-1}
Grignon 2002	3.8	186.7	4.5	184.6	3.2
Grignon 2001–2002	1.4	17.8	0.5	28.5	0.6
Auradé 2003	0.3	18.6	0.7	36.4	0.6
Grignon 2005	1.3	38.4	1.2	83.6	1.3

2005). Such pattern was also observed on repacked soil cores in the laboratory by Russell et al. (2002) and (Laville, personal commun.), as well as within a sensivity analysis in a land surface-atmosphere model by Martinez et al. (2001).

Uncertainties on data and model parameters

The comparison between the two model versions was made difficult by the high uncertainties in the measurements of NO fluxes or input drivers such as topsoil NH_4^+ and NO_3^- contents. The uncertainties were due to short-range spatial method itself. This was the case with the wind tunnel monitoring, which modified the local turbulence and soil humidity conditions (Laville et al. 2005). Direct comparison of soil water contents with observations was equally difficult due to vertical gradients and horizontal heterogeneity which were more marked in the soil surface. It should also be noted that some parameters had to be calibrated to provide an acceptable fit to observed NO emission patterns such as microbial parameters ("a" and V_{max}) obtained under field conditions and fitted for each experiment by trial-and-error. The baseline (uncalibrated) parameter values were obtained on laboratory incubation studies on soil samples taken from the experimental fields. The fact that they could not adequately describe the field observations somewhat hampers the possibility

Table 4 Statistical indicators for the goodness of fit of CERES-EGC in the simulation of NO emissions for the 4 sites

Field experiments	n[a]	mean[b] observed	Standard version			'Micro-layer' version		
			mean[b] simulated	MD[b]	RMSE[b]	mean simulated	MD	RMSE
Grignon 2002								
Chamber method	19	51.1	28.9	−5.0[c]	65.5	20.8	9.2	63.4
Wind tunnel	89	38.5	28.9	−2.4[c]	40.8	20.8	9.2	46.5
Grignon 2001–2002								
Chamber method	40	6.7	1.9	4.3[3]	8.9	2.1	3.5	8.6
Wind tunnel	23	4.1	1.9	1.1[3]	7.2	2.1	3.1	3.9
Auradé 2003								
Chamber method	96	2.8	3.7	−1.9[c]	6.8	3.5	−1.3	7.6
Grignon 2005								
Chamber method	135	9.8	7.2	2.4[3]	7.8[d]	4.2	5.2	12.6
All sites								
Chamber method				3.4	22.8		4.8	23.1
Wind tunnel				1.8	24.0		6.2	25.2

MD and RMSE stand for the model's mean deviation and root mean squared error, respectively and were calculated for the baseline and 'micro-layer' version of CERES-EGC. The hypothesis that MD is zero was tested using a two-tailed *t*-Test (P=0.05), and RMSE is compared to mean experimental error using an T variance test (Smith et al. 1996)

[a] : Sample size

[b] : Unit is g N–NO ha^{-1} d^{-1}

[c] : Not significantly different from zero (P=0.05)

[d] : Not significantly greater than experimental error (P=0.05)

of determining prior values for these parameters. Some relationships between the fitted values as the ratio from nitrification to NO production and physico-chemical soil properties as wilting-point, field capacity and saturation water contents (ideally, in the form of pedo-transfer functions) should be sought as the number of test sites increases.

Additional controls and drivers

Other processes and controls could be taken into account to improve NO emission simulations: C and pH turnover rate effects, fertilizer form and gaseous diffusion control. In some soils, particularly those with low organic matter content and coarse texture, nitrification activity may be limited by the availibility of C substrate to nitrifiers (Godde and Conrad 2000). This prompted Li (2000) to calculate nitrification rates based on dissolved organic C content in the DNDC model. However, in the experiments reported here it is unlikely that nitrification was limited by C availability, because the soils had a medium to fine texture and their C contents were not excessively low (ranging from 1.2 to 2.0%).

Secondly, the effect of soil pH is not accounted for in the Laville et al. (2005) algorithm, although NO production may depend on it (Williams et al. 1992; Serça et al. 1994; Kesik et al. 2005). Remde and Conrad (1991) showed that nitrification was the main pathway of NO production under alkaline conditions in a loamy clay soil, whereas denitrification was the predominant pathway of NO production in an acidic sandy clay soil. NO emissions may increase with rising soil pH, even at temperatures as low as 10 to 12°C (Russell et al. 2002) and reach a maximum at pH 7 as experiments under controlled conditions showed (Blagodatskii et al. 2004). However, enhanced soil acidification may be responsible for the increasing chemodenitrification-driven NO production in N-modified forest soils (Serça et al. 1994; Ventera et al. 2004; Kesik et al. 2005). In the DAYCENT (Parton et al. 2001) and DNDC (Li 2000) models, a pH function regulates the nitrification of NH_4^+, whether mineralized from soil organic matter or added as fertilizer. These two models are applied to

sand-textured soils sensitive to pH, where NO emissions may increase with neutral conditions. Our work involved arable soils with alkaline rather than acidic pH: thus, the effect of pH was likely to be marginal.

Fertilizer form and application mode also influences the onset and magnitude of NO emissions. CERES-EGC simulates three chemical forms of N fertilizers: nitrate, ammonium, and urea. Upon application, mineral forms are immediately transferred into the topsoil layer, while the hydrolysis of urea is simulated. Our experiments involved two fertilizers: ammonium-nitrate (AN) and a mixture of urea and ammonium-nitrate (UAN). The former contains a half ammonium, while this fraction is 75% with UAN, resulting in larger NO emissions than with AN fertilizers (Table 3). The physical forms of fertilizers may also result in strong horizontal and vertical gradients in the soil surface (Ventera and Rolston 2000), with a direct influence on NO emissions (Bouwman et al. 2002). Liquid fertilizers may be quickly incorporated and hydrolysed in soil, while fertilizer granules have to be dissolved first. This may take from a few hours to a few days according to air and soil humidity, temperature levels (Allen et al. 1971; LeCadre 2004), granule size (Skiba et al. 1997), granule coating (LeCadre 2004) and subsequent urease rates (Godwin and Jones 1991). In CERES-EGC, the dissolution of fertilizer granules was not accounted for at first. As a proximate for this process, we subsequently introduced an empirical rule by which a threshold rainfall was required after the application of granules for the fertilizer to be incorporated into the topsoil N pools. The threshold was set to 5 mm (liquid forms), or 10 mm (solid forms). This empirical rule delayed the appearance of NO pulses by a few days, depending to soil moisture conditions, and improved the simulation of NO fluxes in the wheat experiments (see Fig. 7a). The impact of this function was thus variable across sites, but it shows that accounting for granule dissolution has a potential to improve the simulations of NO emissions as well as ammonia volatilization in CERES-EGC.

As regards diffusion control, linked with moisture content (due to low solubility of O_2) and soil structure, studies showed that the emission of NO may be limited by gaseous diffusion in soils, because of the high solubility of NO. Near the soil surface, any NO produced would be readily emitted due to a short diffusion path and exposure to wind while in lower depths, NO tended to be converted to N_2O (McKenney and Drury 1997). Experiments also showed that "hot spots" of NO may be reduced with lateral diffusion while increasing emissions from adjacent areas (Ventera and Rolston 2000). Ventera and Rolston (2000) proposed a mechanistic modeling of chemical transport and transformation of the nitrification components (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, NO), with introducing a diffusion-reaction for each component for the different phases (solid, aqueous and gaseous). This model may improve simulations of NO emissions in accordance with soil gas diffusivity levels. During wet periods, simulated rates of NO emission peaks may be reduced to N_2O, as in the September–October Grignon 2005 experiment during which 10 mm of rain fell (Fig. 7d).

Lastly, the hypothesis of a fixed ratio between NO emissions and nitrification rates from Laville et al. (2005) may be challenged. From June through October, CERES-EGC simulated low emissions while experimental measurements were relatively high (Fig. 7a, d). Soil temperature was relatively high and may have enhanced this ratio (Li 2000). We thus tested the relationship soil temperature and the NO to nitrification ratio proposed by the latter author. The simulated NO emissions were closer to measurements in some cases, but, overall, MD and RMSE were respectively 7.7 g N–NO ha^{-1} d^{-1} and 25.5 g N–NO ha^{-1} d^{-1}. This is higher than those achieved by the original models (Table 4). Another equation was tested to vary the above ratio with nitrification rates, noted N_i (Garrido et al. 2002). It reads:

$$NO = aexp(-0.5[ln(N_i/xo)/b]^2)$$

This equation resulted in lower peaks than our algorithm with the 'micro-layer' version, with an overall MD and RMSE of 4 g N–NO ha^{-1} d^{-1} and 38.2 g N–NO ha^{-1} d^{-1}, respectively.

Conclusion

The implementation of the Laville et al. (2005) algorithm in CERES-EGC made it possible to predict daily NO emissions for various crop sets of soil, crop managements and climates, along with crop growth and yield, as well as other environmentally-relevant

N fluxes. The introduction of a 2-cm thick 'micro-layer' in the topsoil appeared improved the timing and magnitude of the predicted NO emissions in response to rapid weather changes, such as a heavy rainfall occuring after a dry spell. Across all 4 experiments, simulated NO emissions were satisfactory as a result, with mean deviations ranging from 1.8 to 6.2 g N–NO ha^{-1} d^{-1}, and root mean squred errors ranging from 22.8 to 25.2 g N–NO ha^{-1} d^{-1}.When accumulated over the growing season, the NO emissions totalled from 1 to 4.5 kg N ha^{-1} across the model versions for the maize experiments, which represented 1–2% of the total N-inputs.

Future work on the model could involve the inclusion of the dissolution of fertilizer granules, a process which was not explicitly accouted for in CERES-EGC. Also, gaseous diffusion may hamper the release of NO by soils in moist conditions, and should be addressed, along with the effect of pH on nitrification, especially for application to acid soils. Further investigations at the laboratory-scale on the relationship between NO emissions, nitrification rates, and environmental drivers may overall help in improving the response functions used in CERES-EGC. Lastly, field experimentats are necessary to further validate the 'micro-layer' concept, and quantify the transport of fertilizer nitrogen from the soil surface to the deeper layers. Labelled fertilizer N may be useful to work in that direction (Littlemore et al. 1992; Mary and Recous 1995).

Acknowledgements The authors are thankful to C. Decuq and M. Lauransot for their contribution to the collection and the chemical analysis of the field data presented in this study. We also thank S. Tanis-Plant for editorial advice in English. Financial support from the french Ministry of Ecology and Durable Development, through the GESBIO3 project of the GICC program is acknowledged. M.-N. Rolland grant is supported by the French Environmental Agency (ADEME) and the National Institute for Agronomy Research (INRA).

References

Allen SE, Hunt CM, Terman GL (1971) Nitrogen release from sulfur-coatedurea, as affected by coating weight, placement and temperature. Agron J 63:529–533

Aneja VP, Roelle PA, Li Y (2001) Effect of environmental variables on NO emissions from agricultural soils. Phyton 41: 27–38

Blagodatskii SA, Kesik M, Papen H, Butterbach-Bahl K (2004) Nitrogen oxide and nitrous oxide production by the alcaligenes faecalis parafaecalis culture: the influence of ph and aeration. Eurasian Soil Sci 37:S107–S110

Bosatta E, Iskandar IK, Juma NG, Kruh G, Reuss JO, Tanji KK, van Veen JA (1981) Status report on modelling of the processes soil microbiology. In Frissel MJ, van Veen JA (eds) Simulation of nitrogen behaviour of soil-plant systems. Pudoc, Wageningen, pp 38–44

Bouwman AF, Boumans LJM, Batjes NH (2002) Emissions of N2O and NO from fertilized fields: summary of available measurement data. Global Biogeochem Cycles 16(4):1058. doi: 10.1029/2001GB001811

Butterbach-Bahl K, Strange F, Papen H, Li C (2001) Regional inventory of nitric oxide and nitrous oxide emissions for forest soils of southeast germany using the biogeochemical model PnET-N-DNDC. J Geophys Res 106:34,155–34,166

Cortinovis J (2004) Etude expérimentale et modélisation des émissions biogéniques d'oxydes d'azote et d'isoprène depuis les écosystèmes naturels et aménagés: impact sur l'ozone. PhD thesis, Université Paul Sabatier

Davidson EA (1992) Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil. Soil Sci Soc Am J 56(1):95–102

Davidson EA (1993) Soil water content and the ratio of nitrous oxide to nitric oxide emitted from soil. In: Oremland RS (ed) The biogeochemistry of global change: radiative trace gases. Chapman and Hall, New York, pp 369–386

Davidson EA, Kingerlee W (1997) A global inventory of nitric oxide emissions from soils. Nutr Cycl Agroecosys 48:37–50

Davidson EA, Vitousek PM, Matson PA, Riley R, Garcia-Méndez G, Maass JM (1991) Soil emissions of nitric oxide in a seasonnally dry tropical forest of Mexico. J Geophys Res 96(D8):15439–15445

Davidson EA, Keller M, Erickson HE, Verchot LV, Veldkamp E (2000) Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides. BioScience 50(8):667–680

Delmas R, Serça D, Jambert C (1997) Global inventory of NOx sources. Nutr Cycl Agroecosys 48:51–60

Driessen PM (1986) The water balance of soil. In: van Keulen H, Wolf J (eds) Modeling of agricultural production: weather, soils and crops. Pudoc, Wageningen, pp 76–116

Dunfield PF, Knowles R (1999) Nitrogen monoxide production and consumption in an organic soil. Biol Fertil Soils 30:153–159

Focht DD, Verstraete W, Payne WJ (1978) Methods for analysis of denitrification in soils. In: Nielsen DR, Mc Donald JG (eds) Nitrogen in the Environment, volume 2, Soil-Plant-Nitrogen Relationships. Academic Press, New-York, pp 433–523

Fortuna A, Harwood RR, Robertson GP, Fisk JW, Paul EA (2003) Seasonal changes in nitrification potentiel associated with application of n fertilizer and compost in maize systems of southwest michigan. Agric, Ecosyst Environ 97:285–293. doi: 10.1016/S0167-8809(02)00232–3

Gabrielle B, Menasseri S, Houot S (1995) Analysis and field-evaluation of the ceres models' water balance component. Soil Sci Soc Am J 59:1402–1411

Gabrielle B, Roche R, Angas P, Cantero-Martinez C, Cosentino L, Mantineo M, Langensiepen M, Hénault C, Laville P, Nicoullaud B, Gosse G (2002) A priori parametrisation

of the CERES soil-crop models and tests against several european data sets. Agronomie 22:25–38. doi: 10.1051/agro: 2002003

Gabrielle B, Laville P, Hénault C, Nicoullaud B, Germon JC (2006) Simulation of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils using CERES. Nutr Cycl Agroecosys 74:133–146. doi: 10.1007/s10705-005-5771-5

Gabrielle B, Laville P, Duval O, Nicoullaud B, Germon JC, Hénault C (2006b) Process-based modelling of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils at the sub-regional scale. Global Biogeochem Cycles 20:GB4018. doi: 10.1029/2006GB002686 https://hal.ccsd.cnrs.fr/ccsd-00017134

Galloway JN, Dentener FJ, Capone DG, Boyer EW, Howarth RW, Seitzinger SP, Asner GP, Cleveland CC, Green PA, Holland EA, Karl DM, Michaels AF, Porter JH, Townsend AR, Vorosmarty CJ (2004) Nitrogen cycles: past, present and future. Biogeochemistry 70:153–226

Garrido F, Hénault C, Gaillard H, Perez S, Germon JC (2002) N2O and NO emissions by agricultural soils with low hydraulic potentials. Soil Biol Biochem 34:559–575

Godde M, Conrad R (2000) Influence of soil properties on the turnover of nitric oxide and nitrous oxide by nitrification and denitrification at constant temperature and moisture. Biol Fertil Soils 32:120–128

Godwin DC, Jones CA (1991) N dynamics in soil-plant systems. Modeling plant and soil systems, Agronomy Monograph 31:287–321

Hénault C, Bizouard F, Laville P, Gabrielle B, Nicoullaud B, Germon JC, Cellier P (2005) Predicting "in situ" soil N2O emission using a NOE algorithm and soil database. Glob Change Biol 11:115–127. doi: 10.1111/j.1365-2486.00879.x

Hutchinson GL, Brams EA (1992) NO versus N2O emissions from an NH4+ amended bermuda grass pasture. J Geophys Res 97:9889–9896

ISSS/ISRIC/FAO. (1998) World Reference Base for soil resources, volume 84 of World Soil Resources Rep. FAO, Rome

Jambert C, Serça D, Delmas R (1997) Quantification of N-losses as NH_3, NO, and N_2O and N_2 from fertilized maize fields in southwestern France. Nutr Cycl Agroecosys 48:91–104

Jones C, Kiniry J (1986) CERES-N Maize: a simulation model of maize growth and development. Texas A&M University Press, College station

Kesik M, Ambus P, Baritz R, Bruggemann N, Butterbach-Bahl K, Damm M, Duyser J, Horvath L, Kiese R, Kitzler B, Leip A, Li C, Pihlatie M, Pilegaard K, Seufert G, Simpson D, Skiba U, Smiatek G, Vesala T, Zechmeister-Boltenstern S (2005) Inventories of N2O and NO emissions from european forest soils. Biogeosciences 2:353–375

Kiese R, Li C, Hilbert DW, Papen H, Butterbach-Bahl K (2005) Regional application of PnET-N-DNDC for estimating the N2O source strength of tropical rainforests in wet tropics of australia. Glob Change Biol 11(1):128–144, doi: 10.1111/j.1365-2486.2004.00873.x

Laville P, Hénault C, Gabrielle B, Serça D (2005) Measurement and modelling of NO fluxes on maize and wheat crops during their growing seasons: effect of crop management. Nutr Cycl Agroecosys 72:159–171. doi: 10.1007/s10705-005-0510-5

LeCadre E (2004) Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol. PhD thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon, Ecole Doctorale ABIES

Li CS (2000) Modeling trace gas emissions from agricultural ecosystems. Nutr Cycl Agroecosys 58:258–276

Linn DM, Doran JW (1984) Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. Soil Sci Soc Am J 48:1667–1672

Littlemore J, Ferguson KH, Saffigna PG (1992) Recovery of ^{15}N labelled ammonium nitrate by fluecured tobacco growing on a sandy loam. Commun Soil Sci Plant Anal 23:1605–1615

Ludwig J, Meixner FX, Vogel B, Forstner J (2001) Soil-air exchange of nitric oxide: an overview of processes, environmental factors, and modeling studies. Biogeochemistry 52:225–257

Mahrt L, Pan H (1984) A two-layer model of soil hydrology. Boundary-Layer Meteorol 29:1–20

Martinez JE, Duchon CE, Crosson WL (2001) Effect of the number of soil layers on a modeled surface water budget. Water Resour Res 37:367–377

Mary B, Recous S (1995) Calcul des flux d'azote dans les sols par traçage isotopique ^{15}N. In: Maillard P, Bonhomme R (eds) Utilisation des isotopes stables pour l'étude du fonctionnement des plantes, vol 70. INRA Editions, Les Colloques, 16–17 décembre 1993, Paris (France), pp 277–297

McKenney DJ, Drury CF (1997) Nitric oxide production in agricultural soils. Glob Change Biol 3:317–326

Noilhan J, Mahfouf J-F (1996) The ISBA land surface parametrisation scheme. Glob Planet Change 13:145–159

Parton WJ, Holland EA, Del Grosso SJ, Hartman MD, Martin RE, Mosier AR, Ojima DS, Schimel DS (2001) Generalized model for NOx and N2O emissions from soils. J Geophys Res 106(D15):17403–17419

Potter CS, Matson PA, Vitousek PM, Davidson EA (1996) Processs modeling of controls on nitrogen trace gas emissions from soil worldwide. J Geophys Res 101(D1):1361–1377

Remde A, Conrad R (1991) Role of nitrification and denitrification for no metabolism in soil. Biogeochemistry 12:189–205

Russell CA, Fillery IRP, Bootsma N, McInnes KJ (2002) Effect of temperature and nitrogen source on nitrification in a sandy soil. Commun Soil Sci Plant Anal 33:1975–1989

Serça D, Delmas R, Jambert C, Labroue L (1994) Emissions of nitrogen oxides from equatorial rain forest in central africa: origin and regulation of NO emissions from soils. Tellus 46B:243–254

Sherlock RR, Goh KM (1985) Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. 2. Theoretical derivation of a simplified model. Fertilizer Res 6:3–22

Skiba U, Fowler D, Smith KA (1997) Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: sources, controls and mitigation options. Nutr Cycl Agroecosys 48:139–153

Smith JU, Smith P, Addiscott TM (1996) Quantitative methods to evaluate and compare soil organic matter (SOM) models. In: Powlson D, Smith JU, Smith P (eds) Evaluation of soil organic matter models. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp 181–199

Stehfest E, Bouwman L (2006) N2O and NO emissions from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. Nutr Cycl Agroecosys 74:207–228. doi: 10.1007/s10705-006-9000-7

Stohl A, Williams E, Kromp-Kolb GWH (1996) An european inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone. Atmos Environ 30:3741–3755

Thompson AM (1992) The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: probable past and future changes. Science 256:1157–1165

Thornton FC, Valente RJ (1996) Soil emissions of nitric oxide and nitrous oxide from no-till corn. Soil Sci Soc Am J 60:1127–1133

Veldkamp E, Keller M (1997) Fertilizer-induced nitric oxide emissions from agricultural soils. Nutr Cycl Agroecosys 48:69–77

Ventera RT, Rolston DE (2000) Mechanistic modeling of nitrite accumulation and nitrogen oxide gas emissions during nitrification. J Environ Qual 29(6):1741–1751

Ventera RT, Groffman PM, Castro MS, Verchot LV, Fernandez IJ, Adams MB (2004) Soil emissions of nitric oxide in two forest watersheds subjected to elevated n inputs. For Ecol Manage 196:335–349. doi: 10.1016/j.foreco.2004.03.028

Williams E, Fehsenfeld F (1991) Measurement of soil nitrogen oxide emissions at three north american ecosystems. J Geophys Res 96(D1): 1033–1042

Williams EJ, Guenther A, Fehsenfeld FC (1992) An inventory of nitric oxide emissions from soils in the united states. J Geophys Res 97(D7): 7511–7519

Yamulki S, Goulding KW, Webster CP, Harrisson RM (1995) Studies on NO and N2O fluxes from a wheat field. Atmos Environ 29(14):1627–1635

Yan X, Shimizu K, Akimoto H, Ohara T (2003) Determining fertilizer-induced NO emission ratio from soils by a statistical distribution model. Biol Fertil Soils 39:45–50. doi: 10.1007/s00374-003-0665-7

Yienger JJ, Levy H (1995) Empirical model of global soil-biogenic NOx emissions. Journal of Geophysical Research 100(D6):11.447–11.464

Chapitre 5

Biophysical modelling of NO emissions from agricultural soils in northern France for use in regional chemistry-transport modelling

Ce chapitre est sous la forme d'un article, intitulé "Biophysical modelling of NO emissions from agricultural soils in northern France for use in regional chemistry-transport modelling", qui fera très prochainement l'objet d'une soumission à la revue *Environmental Pollution*. Les co-auteurs sont B. Gabrielle[a], P. Laville[a], P. Cellier[a], M. Beekmann[b], J.-M. Gilliot[a], J. Michelin[a], D. Hadjar[a], G. Curci[c] and O. Sanchez[da]

Nous décrivons ici les travaux du cadastre d'émission de NO pour les sols agricoles pour la région Ile de France. La première partie fait un tour d'horizon de la littérature consacrée à la spatialisation des émissions gazeuses par les sols agricoles. La deuxième partie détaille la méthodologie employée (développement du cadastre, tests de sensibilité) et les outils utilisés (modèles, bases de données). La partie suivante offre une série de résultats qui mettent en évidence le rôle des facteurs environnementaux sur la dynamique spatio-temporelle des émissions de NO par les sols agricoles, ainsi que des comparaisons méthodologiques avec des travaux existants. Une dernière partie est dédiée à la discussion autour de la méthodologie employée pour développer l'outil, et des possibles applications (prévision de qualité de l'air).

[a]a : INRA, AgroParisTech, UMR 1091 "Environnement et Grandes Cultures", F-78850 Grignon.
b : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques - OMP, UMR 5560, F-31062 Créteil.
c : Dipartimento di Fisica - CETEMPS, Universita' degli Studi dell'Aquila, 67010 Coppito - L'Aquila (Italy).
d : Airparif - F-75000 Paris.

5.1 Abstract

Arable soils are a significant source of nitric oxide (NO), a precursor of tropospheric ozone. In rural areas with few combustion sources of NO, they may therefore play a role in background and peak ozone pollution. However, their particular contribution is related to the spatial and temporal pattern of their NO emissions, which warrant high-resolution estimates.

In this paper, we applied the environmentally-orientated crop model CERES-EGC (Gabrielle et al., 2006a), to predict a fine-scale inventory of NO emissions from agricultural soils for the Ile de France region surrounding Paris, France, and from November 1^{st}, 2000 to December 31^{st}, 2001 on a daily scale. The model was generalized from field to regional scale based on a detailed GIS-database including spatially and temporally-variable model inputs. The modelled NO emission rates from agricultural soils ranged from 1.5 to 11.1 kg N-NO $ha^{-1}$for the 14 months with an average of 5.1 kg N-NO ha^{-1}(which corresponded to an emission factor of 3% in case of a mean amount of fertilizer around 150 kg N-NO ha^{-1}), and a annual total of 2.8 kt NO. In comparison with other annual methods of development and other regional inventories, our results showed that soils represented a minor source in comparison with processes from combustion from the CITEPA french inventory, emissions from soils corresponded to 2.8% to the regional NO source and 4.4% to the traffic emissions. NO emissions showed a strong seasonal variability with highest emissions in May, due to the fertilization of the spring crops. Sensitivity anlysis revealed that the accuracy of the N trace gas inventory strongly depended on the quality of regional input data, and sensitivity tests demonstrated that NO emissions are significantly sensitive to variations in soil type and crop managements at the regional scale.

5.2 Introduction

Although agricultural soils have been recognized as a significant source of nitric oxide (NO ; (Davidson and Kingerlee, 1997; Delmas et al., 1997)), their contribution still remains uncertain, ranging from 10% to 23% of the total global NO_x budget (Delmas et al., 1997) and being around 15% in Europe (Simpson, 1999). Moreover, agricultural soils play a significant role in the tropospheric O_3 chemistry in rural areas, where NO_x emissions from combustion reactions are relatively small. This also holds in the vinicity of urban areas, where arable soils are tightly intricated with other sources of ozone precursors (such as road traffic, forests, or residential/industrial areas). In that context, photochemical processes are highly dependent on the spatial and temporal patterns of natural and anthropogenic sources of ozone precursors. In particular, the simulation of these processes warrants high-resolution estimates of NO emissions in both space and time.
The production of NO depends on the microbial processes of nitrification and denitrification. Nitrification is an oxidation of NH_4^+ to NO_2^- and NO_3^-, which requires the availability of molecular oxygen. Denitrification is an anaerobic reduction of NO_3^- to gaseous forms of N (N_2O and N_2). The nitrification pathway predominates NO production in temperate zones (Laville et al., 2005), accounting for 60% to 90% of total NO emissions (Godde and Conrad, 2000). The production of NO depends on environmental and agronomic factors, including cropping pratices, soil characteristics and climate sequence. The former determines the dynamics of soil ammonium content and thereby nitrification activity, while the latter influences soil temperature and water-filled pore space (WFPS), which is a proximate for soil oxygen concentration and a driver for gaseous diffusivity (Linn and Doran, 1984). As most other biological processes, nitrification vary on spatial and temporal scales, mostly due to their dependance on various environmental factors such as soil properties, climate and meteorological conditions, as well as human management of the land. In view of the complexity of microbial processes underlying the exchanges of reactive trace-gas

N (Nr) between soils and the atmosphere, estimates of natural gas sources of soils still remain highly uncertain at regional and global scales. National inventories of Nr sources from ecosystems are mostly based on sets of emission factors derived from field-scale experiments. The widely-used EMEP/CORINAIR methodlogy based on the Williams et al. (1992) and the Skiba et al. (2001) approachs, or the Stohl et al. (1996) methodology for NO predict Nr emissions as a fixed fraction of nitrogen gases emitted to the atmosphere of fertilizer N inputs or crop residues.

In recent years, biophysical, process-oriented models have been used to develop more realistic, spatially-explicit inventories of Nr gaseous emissions from soils, based on Geographic Information System (GIS) methods and specialized geographical databases (Butterbach-Bahl et al., 2001, 2004; Gabrielle et al., 2006b; Li et al., 2004). Such models allow to simulate the temporal dynamics of emissions, generally on a daily basis. Geo-referenced databases are used to localize the sources of Nr emissions, as well as to estimate data inputs for the process-based models (characteristics of soils and crops, climate). Finally, GIS methods are used to manage the databases. Chapman and Thornes (2003) presented a review of the role of GIS methods in climatology, and their recent applications in agriculture, forestry, ecology, climate change and other scientific domains. As regards GIS crop simulation models, for example, the DNDC and PnET-N-DNDC models were used to develop regional inventories NO and N_2O emissions from agricultural crops and forests in Saxony (Butterbach-Bahl et al., 2004) and in Australia (Kiese et al., 2005). Another example is provided by the measurement of biogenic emissions from rice fields, where a GIS crop model was coupled with daily weather data to estimate methane emissions (Matthews et al., 2000a,b,c,d). Other environmental studies used these tools for regional studies, such as for evaluating carbon stocks in agricultural soils (Falloon and Smith, 2002; Rukhovich et al., 2007) and forests (Miehle et al., 2006), nitrate leaching (Ducharne et al., 2007) and pesticides (Tiktak et al., 2002) in soils, and improving crop managements and yields besides environmental inter-

ests (Morari et al, 2004). In most of these studies, the spatial generalization to regional scale was based on the plot-scale simulation of sets of crop managements, soils, and climate conditions at the nodes of a regular grid (Butterbach-Bahl et al., 2001; Li et al., 2004). Spatial interpolation of the grid points to cover the entire domain was either not considered (implying the points were representative of the whole grid cell) or done using kriging techniques. In both previsous cases, the density of the grid points (with a grid resolution of 4 to 20 km) was generally too low to adequately capture the short-range variations in agricultural field properties, which are in the 0.1-1 km range.

Another approach to the upscaling emissions consists of using over vectorial contours, delineated by the geographical borders of soil and landcover/landuse classes, as well as administrative zones.This makes it possible to encompass the range of soils, land-uses and climates occuring over the entire geographical zone considered, and not their particular realizations at the nodes of a regular grid. Such was the basis of the N_2O inventory developed by Gabrielle et al. (2006b) for wheat-cropped soils in northern France. This method resulted in a more accurate localization of emission sources, because it is based on existing maps of the principal data on the studied region, and then it made it possible to simulate the Nr fluxes as a function of their particular soil and climate conditions. The spatial distribution of meteorological data, which are required as inputs to biophysical models, is also an issue given their possible short-range variability. They are mostly taken from ground-based stations (Monestiez et al., 2001), and at a lesser rate, from global or meso-scale models (Bardossy and Plate, 1992). For being applied, they mostly require geostatistic methods (Faivre et al., 2004; Monestiez et al., 2001). The model data make it possible to achieve a higher resolution in time (hour) and in space (typically down to 6 km), it gives a more regular representation of meteorological temporal and spatial dynamics over a given area (Faivre et al., 2004).

Achieving a vectorial, high-resolution inventory for NO emissions from arable soils is paramount to understanding and predicting their effects on tropospheric chemistry, especially in urbanized areas with a tight intrication of precursor sources. This is clearly not the case in current chemistry-tranport models (CTM), which rely on fixed, biome-specific emission factors, such as Stohl et al. (1996) in the CHIMERE (2005) model, or on simplified, regionally-averaged algorithms (Laville, in preparation). They may thus benefit from the above-mentioned progresses with the production of NO inventories by ecosystem models. However, none of the earlier studies had a spatial resolution compatible with the short-range variations of arable soils.

In this paper, we therefore set out to predict a high-resolution inventory of NO emissions from agricultural soils with the environmentally-oriented CERES-EGC crop model (Gabrielle et al., 1995, 2006a,b), coupled with a regional GIS database and specialized geographical databases. The domain area was the Ile de France administrative region (12 072 km^2), surrounding Paris, in northern France. The region is well documented in terms of landuse, soil, crop management and climate properties, and faces important tropospheric ozone pollution. Sensivity tests were carried out to determine the influence of climate variability, selected soil properties,a nd crop management. Finally, the modelled regional results of NO emissions were compared with estimates from different sources and approachs. The objectives of this work were thus to develop a spacialized, high-resolution inventory of NO emissions from soils, in order to obtain better estimates at a regional scale and to improve the prevision of the photochemical formation in chemistry-transport models (CTM).

5.3 Material and methods

5.3.1 Description of the CERES-EGC model

CERES-EGC was adapted from the CERES family of soil-crop models (Jones and Kiniry, 1986) with a focus on the simulation of environmental outputs such as nitrate leaching and gaseous emissions of ammonia, N_2O, and nitrogen oxides (Gabrielle et al., 2006a). CERES-EGC contains submodels for the major processes governing cycles of water, carbon and nitrogen in soil-crop models. A physical module simulates the transfer of heat, water and nitrates down the soil profile as well as soil evaporation, plant water uptake, and transpiration in relation to climatic conditions. A microbiological module simulates the turnover of organic matter in the ploughed layer, involving both mineralization and immobilisation of mineral N (denitrification and nitrification).

Crop net photosynthesis is a linear function of intercepted radiation according to the Monteith approach, with interception depending on the leaf area index based on Beer's law of diffusion in porous media. Photosynthates are partitioned on a daily basis to currently growing organs (roots, leaves, stems and fruit) according to crop development stage. The latter is driven by the accumulation of growing degree days, as well as cold temperature and day-length for crops sensitive to vernalization and photoperiod. Lastly, crop N uptake is computed through a supply/demand scheme, with soil supply depending on soil nitrate and ammonium concentrations as well as root length density.

CERES-EGC includes the Laville et al. (2005) submodel, which simulates the production of NO in agricultural soils, through the nitrification pathway (Rolland et al., 2008). Nitrification is modeled as a Michaëlis-Menten reaction, with NH_4^+ as substrate. The corresponding rate is multiplied by unitless modifiers related to soil water content and soil temperature (Garrido et al., 2002). The fraction of nitrified ammonium evolved as NO is considered fixed for a given crop type, accord-

ing to the experimental results from Laville et al. (2005). CERES-EGC runs on a daily time step, and requires daily rain, mean air temperature and Penman potential evapo-transpiration as forcing variables. It uses a vertical layering of the soil profile, with a threshold of 15 cm throughout.

5.3.2 Spatial simulations

Regional database

We simulated NO emissions from agriculture over the Ile de France region (12072 km^2), ie an approximately 150 km $\times$ 150 km square area surrounding Paris, France. The region is characterized by a variety of land uses (Fig. 5.1). Agricultural soils cover approximatively 55% of its total area, while the share of forest soils is 23%.

A GIS regional database was constructed with available geo-referenced data on the region, including administrative borders, localization of emission sources (arable lands), management for the major crops in the Ile de France region, soils and climate. Figure 5.2 provides a schematic view of the approach taken to develop the spatialized inventory of NO emissions combining the CERES-EGC model and the GIS resulting database. The various layers of spatial information (mostly in vector format) were super-imposed by delineating elementary spatial units representing unique combinations of soil types, weather pattern, and agricultural management. These units were subsequently used in the CERES-EGC simulations.

Landuse

Geographical information concerning the landuse in Ile de France were taken from the *Corine Land Cover* database, called CLC2000, from the *Institut Français de l'Environnement*, in collaboration with the *European Environment Agency*. The database includes 44 types of landuse, of

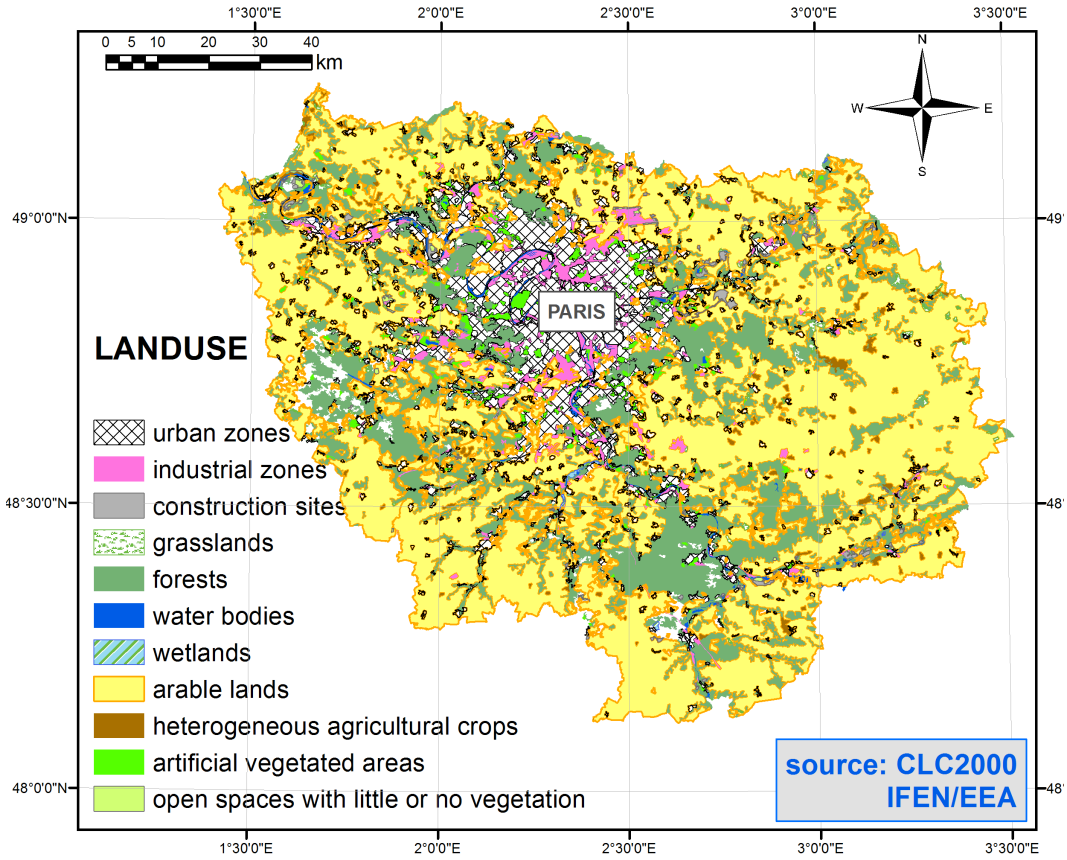


FIG. 5.1 : *Landuse/landcover in the Ile de France area, taken from UE-Ifen CLC (2000).*

which the minimal areas cover 25 ha. It allowed us well-localizing arable lands.

Crop management data

Agricultural statistics on the area of arable crops on a county (canton) basis[1] were taken from the *Service Central d'Enquêtes et d'Etudes Statistiques* (SCEES, Agreste), as obtained from a comprehensive census carried out from October 2000 to March 2001 (Agreste/SCEES, 2000). Informations of agricultural cropping pratices were available at the regional scale, from a detailed survey (Agreste/SCEES, 2001), including statistics on sowing dates, the dates, forms and

[1]The *Institut Géographique National* (IGN), which is the french geographic institute, delivered administrative borders.

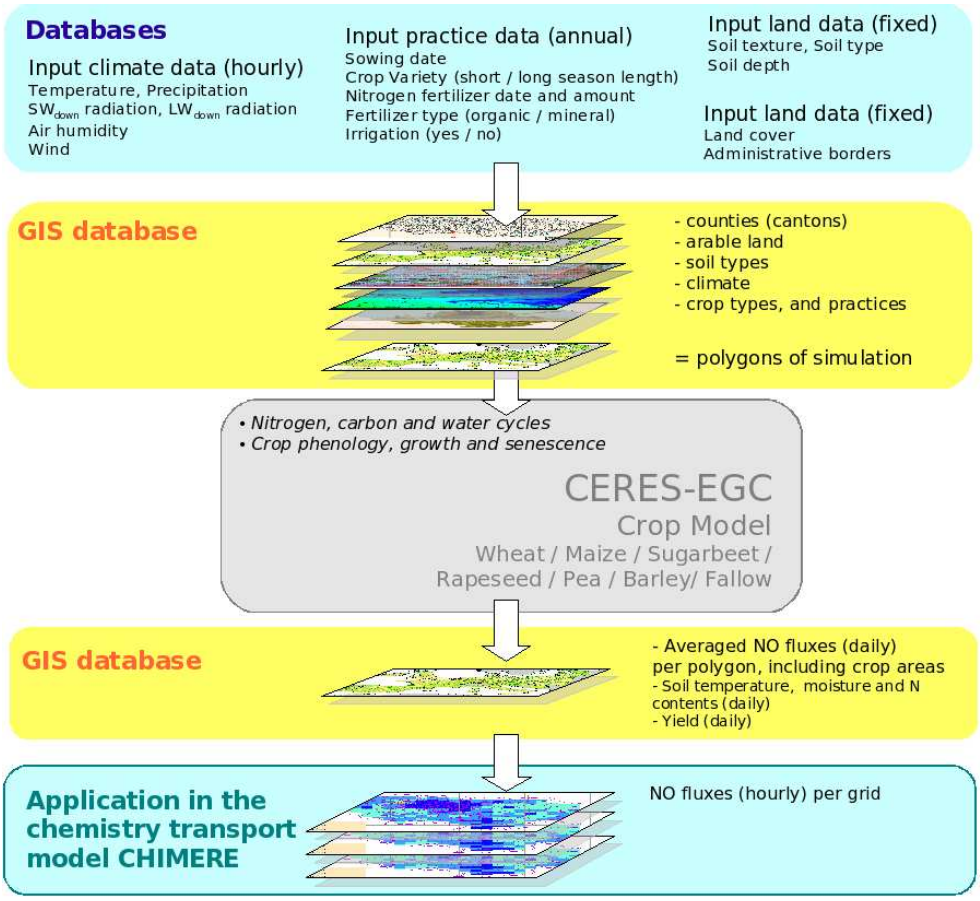


FIG. 5.2 : *Schematic of the method used to calculate the regional inventory of NO emissions in the Ile de France region, combining a crop-environmental model and GIS databases.*

rates of fertilizer applications, and crop yields.

The agricultural statistics showed that six crop types and fallow soils accounted for 91.5% of the total area of arable land (573 590 ha) in the Ile de France region in 2001. Table 5.1 summarizes their management, as taken from the above-mentioned surveys. Winter wheat crop was the dominant crop with 44.8% of the total area.

Crops	Area (ha)	Management practices			
		Sowing	Fertilizer application		
		Date	Date	Rate[a]	Form
Cereals :					
Maize *(Zea mays L.)*	43 144	107(2001)	115(2001)	140	UAN[b]
Wheat *(Triticum aestivum L.)*	256 974	295(2000)	63(2001)	60	UAN[b]
			93(2001)	100	AN[c]
Barley *(Hordeum vulgare L.)*	60 162	289(2000)	54(2001)	60	UAN
			92(2001)	100	UAN
Oil-producing :					
Rapeseed *(Brassica napus L.)*	52 015	251(2000)	29(2001)	60	AN
(var. napus)			51(2001)	120	AN
Proteagineux :					
Pea	32 278	98(2001)	no	no	no
Industrial crops :					
Sugarbeet *(Beta vulgaris L.)*	41 727	112(2001)	29(2001)	40	AN
			58(2001)	89	AN
Fallow soils[d] :	38 711	240(2000)	no	no	no
References	Agreste/SCEES (2000)	Agreste/SCEES (2001)			Chambre d'agriculture[e]

TAB. 5.1 : *Crop areas and practices for the 6 dominant crops and fallow soils in the Ile de France area. The format of dates is in julian day (year).*

[a] unity : kg N ha^{-1}

[b] UAN : nitrogen solution (50% urea and 50% ammonium-nitrate, in liquid form)

[c] AN : ammonium nitrate

[d] plough in : 182(2001)

[e] **Chambre d'Agriculture :** `www.ile-de-france.chambagri.fr`

Soils

Soils were parameterized based from a 1 :250 000 scale soil map and thematic database, produced by the *Infosol* laboratory of the *Institut National de Recherche Agronomique* (see Fig. 5.3). The database, called *DONESOL*, was organized into geographical soil map units (SMU),

containing a mixture of soil typological units (STU), following the model of the soil map of the European Union (King et al., 1994). The soil data base attached with the map comprised geographical information (the shape of the SMUs) and quantitative data for each SMU : the occurrence of particular STUs within the SMU, and various descriptors characterizing the STUs.

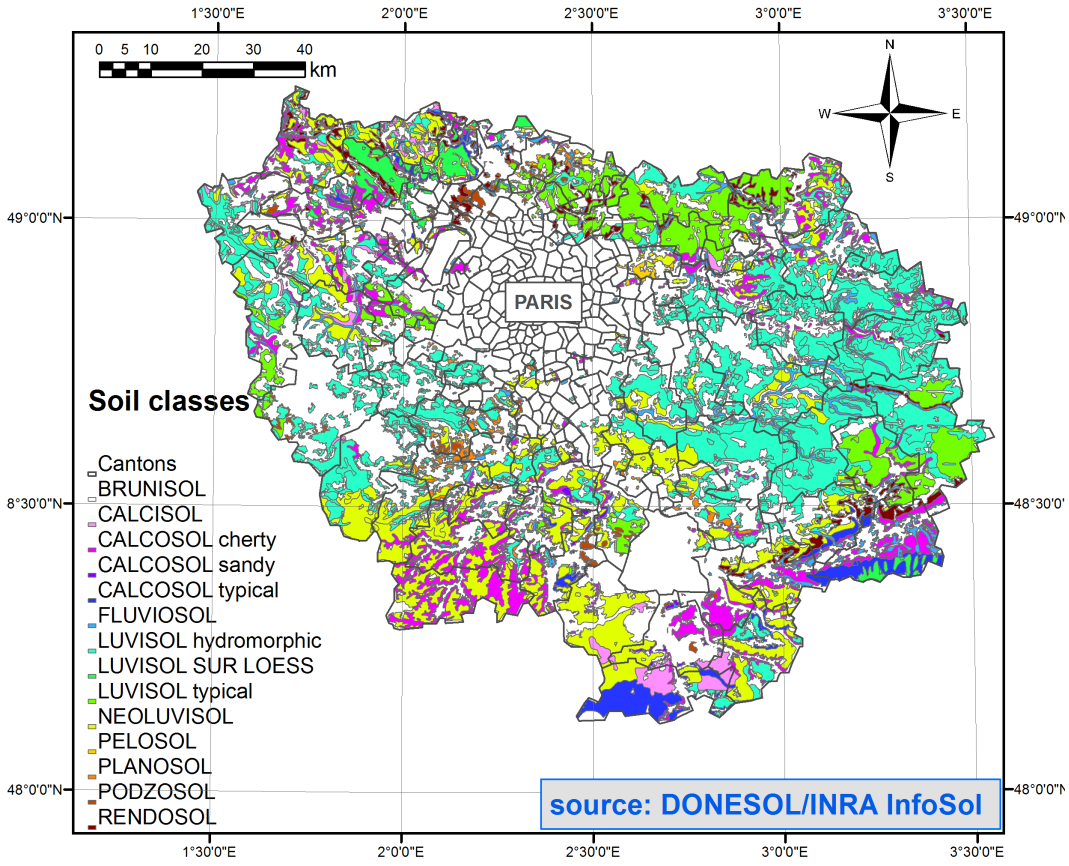


FIG. 5.3 : *Units of soil data on crops and delimited per county (administrative borders). Soil data were taken from the DONESOL database.*

The DONESOL database distinguished more than a hundred of soil types, identified according to the FAO classification (ISSS/ISRIC/FAO, 1998). In order to reduce the number of soils to be parameterized with CERES-EGC, we first selected the dominant STUs in Ile de France, as determined from their percentage of land-cover on a county basis. Secondly, we grouped STUs according to their drainage characteristics (water-logged, well-drained), to their geological con-

ditions (substrate material), and their texture class (sandy, silty or/and clayey). We ultimately obtained 14 groups of soils, based on the RPF95 classification (Baize and Girard, 1995), as defined on Table 5.2 and mapped out on Figure 5.3. These STUs were parameterized based on previous tests againt field experimental data with CERES-EGC, involving similar soil types in Europe (Table 5.2). When such prior information was unavailable, the CERES-EGC soil input file was created from the information listed in the soil database (granulometry, texture), using pedo-transfer functions and expertise. Soil water contents at field capacity and at wilting point, as well as the saturated hydraulic conductivity were caracterized using pedo-transfer functions from Ritchie et al. (1999) and Suleiman and Ritchie (2001), for which water contents, porosity and granulometry are linked with. The saturation water content was also estimated with pedo-transfer functions from Jones and Kiniry (1986). Topsoil organic matter content was issued from a national survey from Arrouays et al. (1999), in which the dominant soil types are described.

Soils	Drainage characteristics	Geological conditions	Texture	Site (Reference)
BRUNISOL	well-drained, hydromorphic	variable	sandy to clayey	created
CALCISOL	well-drained	limestone	clay loam	(Gabrielle et al., 2002)
CALCOSOL cherty	well-drained	limestone or chalk	clay loam	(Bouthier, 1999)
CALCOSOL sandy	well-drained	limestone	silt sandy	created
CALCOSOL typical	well-drained	limestone or chalk	silty	created
FLUVISOL	well-drained	alluvial deposits	silty	(Angas, 2000)
LUVISOL sur loess	well-drained	loess	clay loam	(Hermel, 2001)
LUVISOL hydromorphic	hydromorphic	clay	clay loam	(Gabrielle et al., 1995)
LUVISOL typical	well-drained	limestone	clay loam	(Gabrielle et al., 2002)
NEOLUVISOL	well-drained	limestone	clay loam	(Gabrielle et al., 1995)
PELOSOL	very hydromorphic	clay	clay	created
PLANOSOL	very hydromorphic	clay	silty or sandy/clayey	created
PODZOSOL	very drained	sand	sandy	(Gabrielle et al., 1998)
RENDOSOL	well-drained	limestone	clay loam	(Gabrielle et al., 1998)

TAB. 5.2 : *Groups of dominant soils in the Ile de France area based on the DONESOL database. Classification : Baize and Girard (1995)*

Climate

CERES-EGC was supplied with gridded weather data generated with the NCAR mesoscale modeling system MM5 (Dudhia, 1993), using a two-nesting procedure for the domain containing the Ile de France region. The horizontal resolution was 5 km, and there were 25 vertical levels. We used the meteorological interface provided by the chemistry-transport model CHIMERE (Schmidt et al., 2001) to convert MM5 outputs into standard meteorological variables on the horizontal CHIMERE grid as hourly values. Each CERES-EGC elementary spatial simulation unit was associated with the closest MM5 grid point for weather data. The hourly outputs obtained from MM5 via the CHIMERE interface were subsequently processed to produce daily data compatible with CERES-EGC. Of the inputs required by the latter, global radiation, maximum and minimum temperature at 2-m height, rainfall and wind speed were readily available from MM5. On the other hand, potential evapotranspiration (PET) had to be estimated, from the Penman relationship (Penman, 1948) :

$$LPET = \frac{1}{\Delta + \gamma}(\Delta R_n + h_u(e_d - e_a)) \tag{5.1}$$

where PET is the rate of water loss from the surface (kg m$^{-2}d^{-1}$), L the latent vaporization of water (L = 2500 kJ kg^{-1}), Δ is the slope of the saturated vapour pressure (Pa $^{\circ}C^{-1}$), γ is the psychrometer constant ($\gamma = 66Pa\ ^{\circ}C^{-1}$), R_n is the net radiation (J m$^{-2}d^{-1}$), h_u is the sensible heat transfer coefficient (J m$^{-2}d^{-1}$ $^{\circ}C^{-1}$), e_d is the saturation vapour pressure at air temperature (Pa) and e_a is the vapour pressure (Pa). h_u depends on the atmospheric turbulence and may be expressed as an empirically determined function of wind velocity at a 10 m height (Penman, 1948) :

$$h_u = a_u(1 + b_u\bar{u}) \tag{5.2}$$

with $\bar{u}$ is the mean wind velocity, estimated with the zonal and meridional winds at 10 m, a_u and b_u are empirical contants from Frere and Popov (1979). The values of a_u and b_u are respectively

6.4 $10^5 Jm^{-2}d^{-1}\,{}^\circ C^{-1}$ and 0.54 ms^{-1}.

5.3.3 Model running

CERES-EGC was run from 1 November 2000 to 31 December 2001 for each elementary spatial simulation unit representing various sets of soil characteristics, climate and crop management (Fig. 5.3). Simulations were realized on this period in order to take into account the growing period of crops and the latent period between crops.

5.3.4 Model evaluation

The simulations of CERES-EGC : NO emissions and meteorological variables were respectively compared to regional fertilizer N doses, and to the MM5 analyses (soil moisture and soil temperature), as well as to observations (température, solar radiation, precipitations and evapotranspiration) from the meteorological station of Grignon near Paris (48.85°N, 1.96°E), using graphics to render dynamic trends and using statistical methods to evaluate the model's mean error. We used three standard criteria (Monod et al., 2006) : the mean deviation (MD), the root mean squared error (RMSE) and the correlation coefficient (R^2). Here, they are defined as : $MD = E(X_i - Y_i)$, $RMSE = (E[(X_i - Y_i)^2])^{1/2}$ and $R^2 = \frac{<(X_i - <X_i>)(Y_i - <Y_i>)>}{<(X_i - <X_i>)^2><(Y_i - <Y_i>)^2>}$, where X_i and Y_i are the time series of the simulated data from CERES-EGC and the simulated data from MM5, and E denotes the expectancy. MD indicates an overall bias with the predicted variable, while RMSE quantifies the scatter between observed and predicted data, which is readily comparable with the error on the observed data. The significance level of each statistical method was also evaluated based on the standard deviations of the observed data (Smith et al., 1996). R^2 gives a relative indication on the strength and the direction of a linear relationship between two

variables (X_i and Y_i).

5.3.5 Sensitivity tests

As the data used in the GIS database were simplified (e.g. for soil types) and aggregated (e.g. for climate and crop management), some uncertainty is likely to have been produced during the upscaling processes (Butterbach-Bahl et al., 2004; Li et al., 2004). We addressed it by examining the sensitivity of the CERES-EGC simulations to soil, meteorological, and crop management inputs.

Sensitivity tests were first run for a selected "simulation unit", near Grignon (48.85°N, 1.96°E), in which a factorial design was established to simultaneously vary crop type, fertilizer N rate, soil type, the soil microbiological parameters governing NO emissions, and climate. The crop and soil types corresponded to those occuring in Ile de France (Table 5.2) and to those available in CERES-EGC, while the climates involved the two ground weather stations of Grignon (in Ile de France) and Auradé (Southwestern France). Two sets of microbiological parameters (V_{max}, maximum nitrification rate) were taken from a previous modelling study on NO emissions at the field-scale (Rolland et al., 2008). They were varied independently of soil type since they were found to have a strong influence on predicted NO emissions, and to have little relation to soil pedological class (Cortinovis, 2004). Sensitivity was assessed using boxplots, which provide a graphical representation of the distribution of model outputs (Tukey, 1977), and variance analysis (ANOVA) (Monod et al., 2006). The principle of the variance analysis is to breakdown the total variance of model outputs into fractions attributed to individual factors (Z_1, Z_2) and to interactions between factors. This decomposition is related to the statistical theory of the linear model. The response variability of the model can be decomposed into factorial terms as follows :

$\underbrace{\sum_{ab}(\hat{Y}_{ab}-\mu)^2}_{SS_T} = \underbrace{m\sum_{a}\alpha_a^2}_{SS_1} + \underbrace{m\sum_{b}\beta_b^2}_{SS_2} + \underbrace{\sum_{a,b}\gamma_{ab}^2}_{SS_{12}}$ where SS_T measures the total variability in the model responses, SS_1 or SS_2 are the sums of squares associated with the main effects of the input factors (Z_1, Z_2) and SS_12 associated with the interactions between Z_1 and Z_2 By dividing the sums of squares by the total variability, the following ANOVA sensitivity indices can be calculated, as : $S_1 = \frac{SS_1}{SS_T}$ for the main effects sensitivity indices and $S_{12} = \frac{SS_{12}}{SS_T}$ for interactions.

Sensitivity at the regional-scale was also investigated by testing the sensitivity of spatialized NO emissions to the type of data inputs (low or high resolution). For the period of simulation (November 1^{st}, 2000, to December 31^{st}, 2001), fertilizer rates were varied from 0 to 200 kg N ha^{-1} in 50 kg N ha^{-1} increments, encompassing the range of doses applied in Ile de France. A total of 60 000 model runs were thus carried, with a complete experimental design, and the model output considered was the cumulative yearly NO efflux. At regional scale, we also mapped NO emissions for a short period in April 2002, based on 3 scenarios : firstly, we used meteorological data from the MM5 model and the soil database, secondly, we used meteorological data from the meteorological station of Grignon, and the soil database, and finally, we used meteorological data from the MM5 model and soil properties from the Grignon soil (Table 5.2).

5.4 Results

5.4.1 Sensitivity analysis

Sensitivity of the model : Sensitivity tests showed that modelled NO emissions were sensitive by order : to soil type, crop type (including fertilizer rates), climate and soil microbiological parameters. Concerning climates and crops, the distributions of boxplots were relatively homogeneous and were close to the totalled boxplot (see Fig. 5.4 a-c). For soils, results from boxplots

and ratios of variance between factors and totalled NO emissions were more disparate. It showed that the strong influence of different soils on NO production. In the figure 5.4 b, we noted that **LUVISOL** soils, which are well aerated soils, induced higher NO emissions than **PODZOSOL** soils, that are sandy. In CERES-EGC , simulated NO emissions were less sensitive to soils with a finer texture, such as **NEOLUVISOL** soils or **REGOSOL** soils, which are less evolved, and **LUVISOL-REDOXISOL** soils, which have hydromorphic properties at the surface.

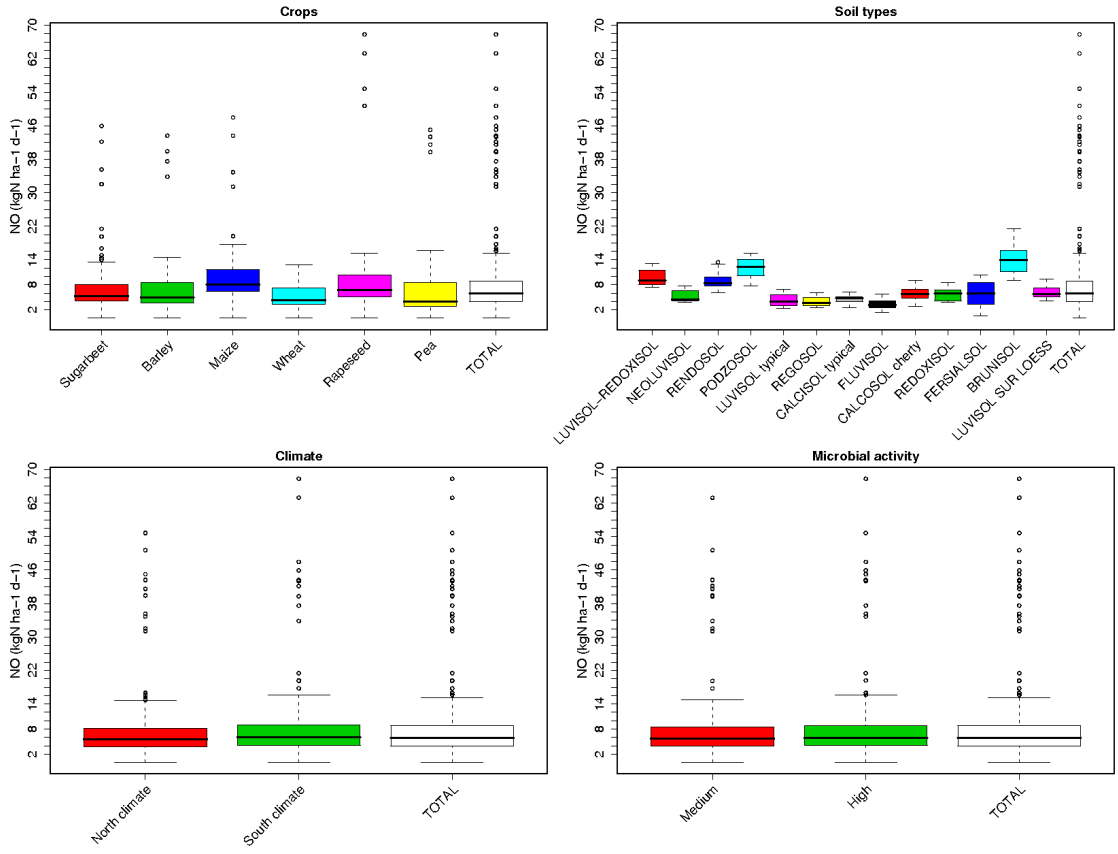


FIG. 5.4 : *Boxplots for each class of data inputs : crops (a), soils (b), climates (c) and microbiological parameters (d). The total boxplot is repesented into each figure.*

In Table 5.4.1, we presented results from the ANOVA test. The analysis of variance allowed to obtain the weights of main factors and interactions between factors (Monod et al., 2006).

Sensivity indexes of the main factors explained 82.5% of the total variability of the model, and 17.4% of the variability in the simulated model output is accounted for by interactions between 2 factors. More precisely, the soils are the most influential factors on NO emissions in respect to other main effects, as we can note their high sensibility indice (high precision) in Table 5.4.1. Concerning interactions by order, the strong effect of both soil and crop on NO rates was underlined, and after, we can note that the effect of soil and climate was not negligible.

Input Factors	Sensitivity index	F value	Pr(>F)	P
soil	0.784	1131.7	< 2.2E-16	***
crop	0.039	202.4	< 2.2E-16	***
climate	0.001	35.0	9.055E-09	***
V_{max}	0.001	18.2	2.748E-05	***
soil :crop	0.155	44.8	< 2.2E-16	***
soil :climate	0.005	7.5	7.219E-16	***
soil :V_{max}	0.002	2.6	0.004	***
crop :climate	0.001	5.7	4.762E-05	***
crop :V_{max}	2.4E-5	0.1	0.987	
climate :V_{max}	2.4E-11	7.3E-7	0.999	
résidus	0.011			

TAB. 5.3 : *ANOVA table of the complete factorial design applied to CERES-EGC. The table was calculated for the model including main effects and interactions between two factors. The sum of the sensitivity indices is lightly lower than the value of 1 (0.999) in accordance with statistical methods from Monod et al. (2006).*

[a] : Signif. codes : 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Sensitivity to fertilizer doses : Regarding crop types, there was a notable difference between winter and spring crops, the latter releasing more NO to fertilizer rates, to the climatology during the growth period of the crop and to the water and nitrogen demand of the plants. The model evidenced a linear relationship between NO emissions and N fertilizer doses, which allowed to estimate an emission factor (EF) for the various crops of the Ile de France region. The emission factor is defined as the following equation :

$$EF = \frac{F_{NO,N} - F_{NO,N=0}}{N} \tag{5.3}$$

N corresponds to the N fertilizer dose applied to the crop, $F_{NO,N}$ simulated NO flux with a fertilization and $F_{NO,N=0}$ without fertilization. Zheng et al. (2004) had already evaluated EFs for N_2O emissions for Chinese croplands. The emission factor was higher with the maize crop (2.6%) than with the wheat crop (1.9%) (see Fig. 5.5). The background NO emissions were around 2.6 kg N ha^{-1} for 14 months, for both crops.

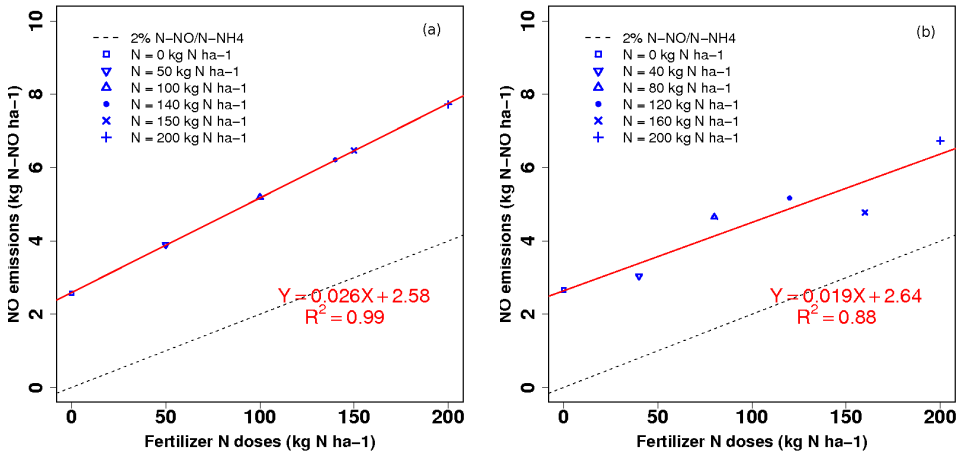


FIG. 5.5 : *Emission factor of NO emissions for different doses of applied N-fertilizers for a spring crop : maize (a) and a winter crop : wheat (b).*

Sensitivity to meteorological and soil inputs : This work also showed the importance of taking into account soil types. In the figures 5.6 a-c, analyses using the model with a unique soil and a changing meteorology or a unique meteorology and the soil map confirmed that the soil conditions were a major driver of NO emissions. In Fig. 5.6 a-c, the maps including the soil database are quite similar than underling the strong influence of soils on NO emissions. We can observe zones of high NO emissions in the East and the South-West of Paris, which are great areas of arable crops and where LUVISOL soils, high emitters as we showed in the first sensitivity test, are dominant soils in these areas (see Fig. 5.3). On the map including one soil type (**NEOLUVISOL**), over the region, the spatial distribution of NO emissions is nearly homogeneous, because climate only induced a small variability in NO emissions. We can note higher emissions

near Paris, due to higher soil and air temperatures near urban areas.

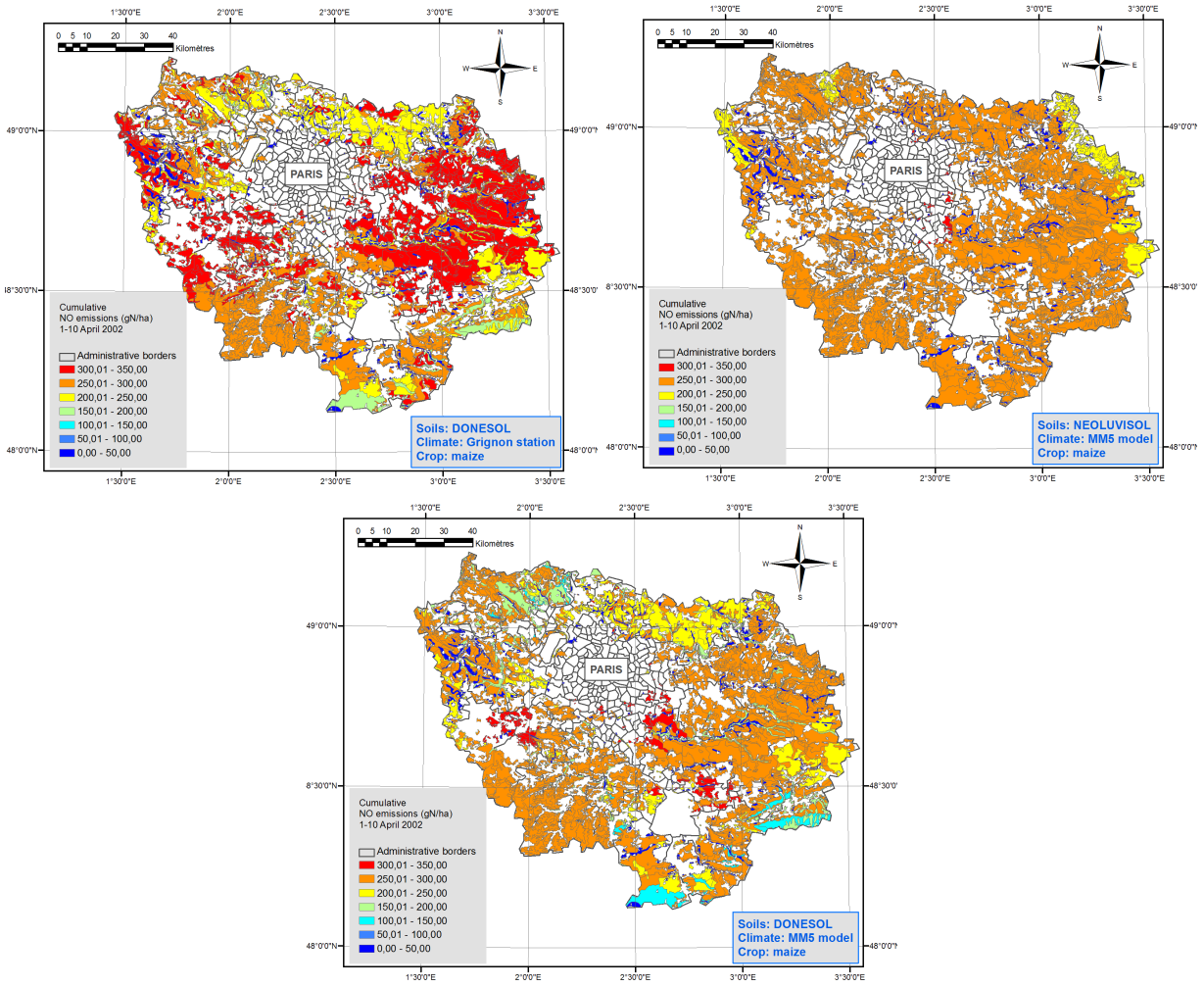


FIG. 5.6 : *Influence of the type of data on the spatialization of NO emissions on a short period (1-10 April 2002) : (a) meteorology taken from a based-ground station and our soil database, (b) meteorology from MM5 and characteristics of one soil, and (c) meteorology from MM5 and our soil database.*

5.4.2 Drivers of NO emissions in Ile de France

In the CERES-EGC model, NO emissions are driven by the 3 environmental variables : soil temperature, moisture and ammonium content (Laville et al., 2005), which are depicted on Figure 5.7 a-b. Soil moisture content was markedly heterogeneous across the simulated region as a result

of the distribution of soil types. The **PODZOSOL** soils, with sandy texture, are mostly localized in the Fontainbleau area (South-East of Paris), and presented low levels of soil moisture, close to the minimum threshold for nitrification. Intermediate levels of soil moisture were simulated for the different **LUVISOL** and **NEOLUVISOL** soils to the East and the West of Paris, with averages close to the optimum for nitrification and thus NO production. Spring crops generally resulted in drier soil conditions than winter crops, with a relative difference reaching up to 100% over the simulation time period.

For both crops, the spatial distribution of simulated soil temperature underlined the influence of the urban areas on the climatology around Paris. High levels of air temperature near Paris and the vinicity of forest areas to the south and east of the domain (blank polygons) induced highest levels of soil temperature and then NO emissions near these zones.

5.4.3 Time course of NO emissions

Figure 5.8 a-b compares the dynamics of NO emissions under winter and spring crops, and for 5 soil types with contrasted hydrodynamic regimes. These two factors had a clear impact on the emission patterns, as a result of strong differences in some of their environmental drivers (Figure 5.8 c-i).

First, the magnitude of NO emissions under the maize crop was higher than the wheat crop after fertilization due to higher soil temperatures and optimal soil moisture content (corresponding to 60% water-filled pore space, after (Linn and Doran, 1984)). On the wheat crops, fertilizer was applied earlier, at a time when soil moisture was above this optimum, which strongly reduced nitrification activity. However, towards the end of the summer, both crops had similar NO emissions, due to the mineralization of soil organic matter and similar soil environmental conditions (see Fig. 5.8). Throughout autumn and winter, mineralization slowly decreased due to decreasing soil temperature, and NO emissions reached a stable background level of few g N-NO ha^{-1} d^{-1}.

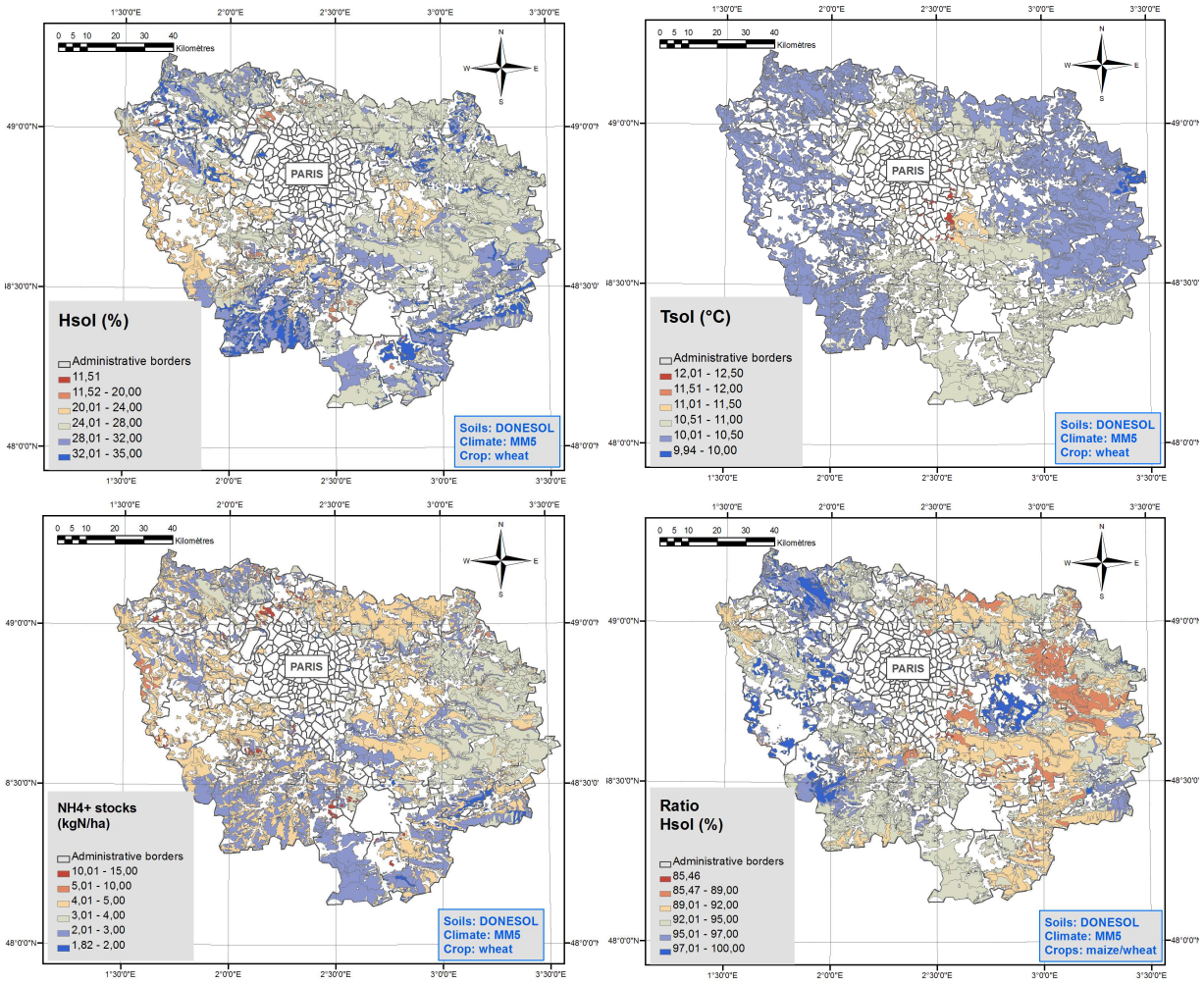


FIG. 5.7 : *Emission drivers simulated by CERES-EGC : time-averaged soil moisture (a), soil temperature (b), and ammonium content (c) under a winter wheat crop. Graphical map (d) shows the ratio of average soil moisture contents under spring maize and winter wheat.*

There were further reduced by sub-optimal soil moisture content, the latter being either too low in autumn and too high in winter.

As regards differences between the soil types, we can observe that in the case of the maize crop in Fig. 5.8, the **LUVISOL typical** soil produced higher NO peaks than the hydromorphic LUVISOLs (**PLANOSOL**, **LUVISOL hydromorphic**), and than the **CALCOSOL cherty** soil. The latter soil had a WFPS above the optimum, which strongly reduced nitrification activity.

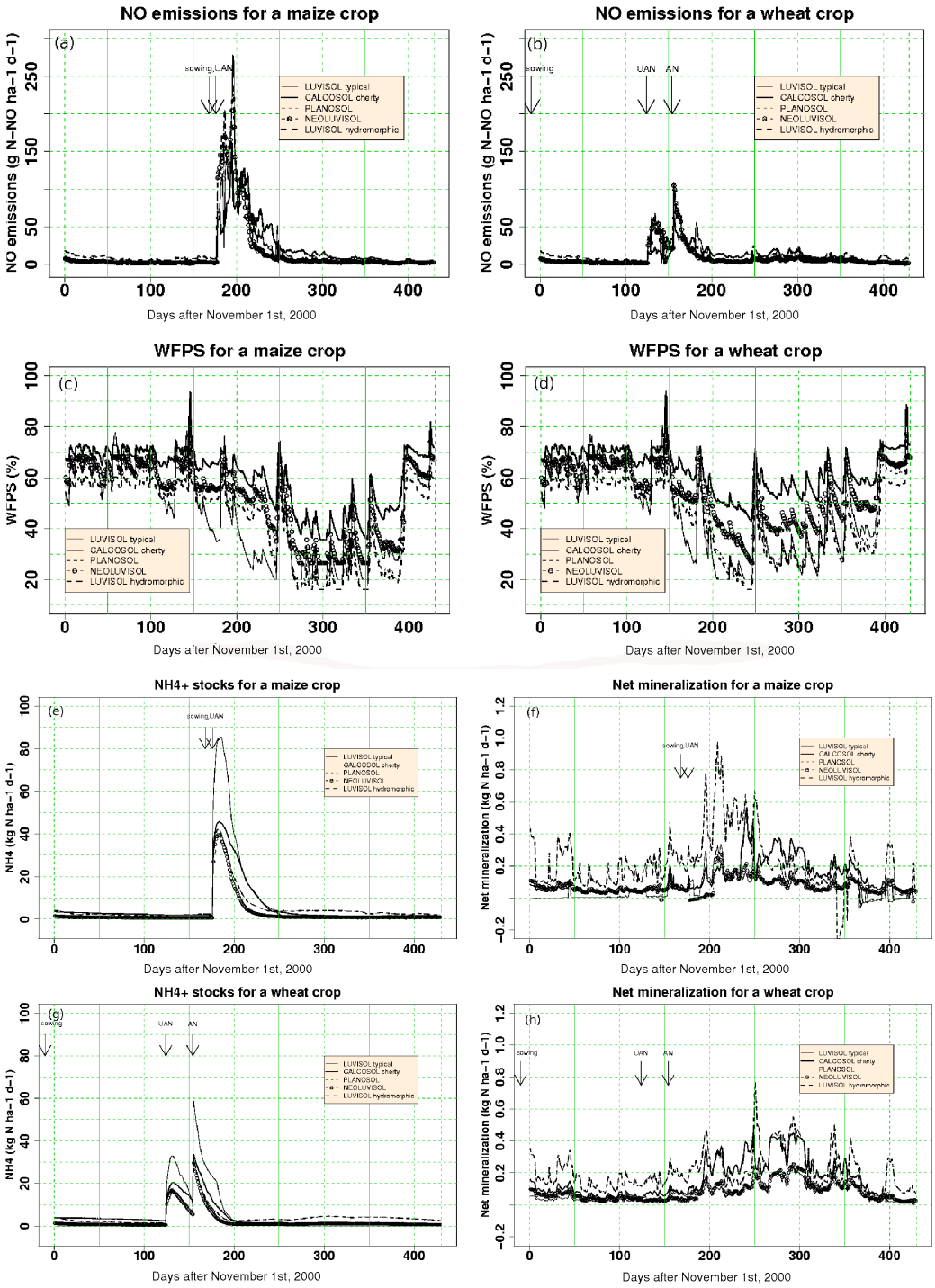


FIG. 5.8 : *Dynamics of NO emissions (a-b) and drivers : WFPS (c-d), ammonium (e-f), and net mineralization (g-h) under a similar climate (MM5 grid near Grignon), for a spring crop : maize and a winter crop : wheat, for 5 soils and from November 2000 to December, 31st 2001.*

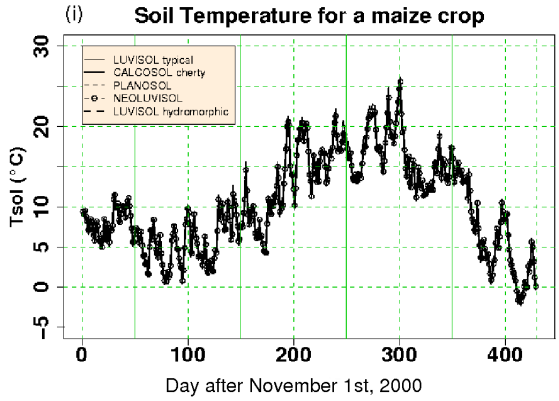


FIG. 5.9 : *Dynamics of drivers : temperature (i) under a similar climate (MM5 grid near Grignon), for a winter crop : wheat, for 5 soils and from November 2000 to December, 31st 2001.*

Concerning the hydromorphic LUVISOLs, the magnitude of WFPS varies lighlty due to the presence of clay, which maintained high levels of moisture in the soil. Whereas the **LUVISOL typical** soil is a well-drained soil, we can note it became drier and drier before fertilization, due to climatic conditions ; and during fertilization, WFPS rose quickly, to the optimum valuer and caused NO emissions to peak.

From November 2000 to December 2001 and for both crops, the **LUVISOL** soils which had hydromorphic properties emitted more cumulative NO than the other **LUVISOL** soils (typical), with respectively 8.6 g N-NO ha^{-1} d^{-1}and 6.2 g N-NO ha^{-1} d^{-1}, because WFPS of these LUVISOLs was close to the optimum of nitrification (values ranged around 50-60% for 50 days after fertilization), whereas the other ones had WFPS ranging from 20-70%.

The figure 5.10 represents mensual dynamics of NO emissions from January to December 2001 : *i.e.* minimal, mean and maximal values of daily NO emissions, as well as cumulative emissions per month. The month of April appeared as the highest emitter with cumulative emissions of 11 kgN ha^{-1} and a mean emission of 30 gN ha^{-1} d^{-1}, however the maximal emissions occured in May during which emissions reached 130 gN ha^{-1} d^{-1}.

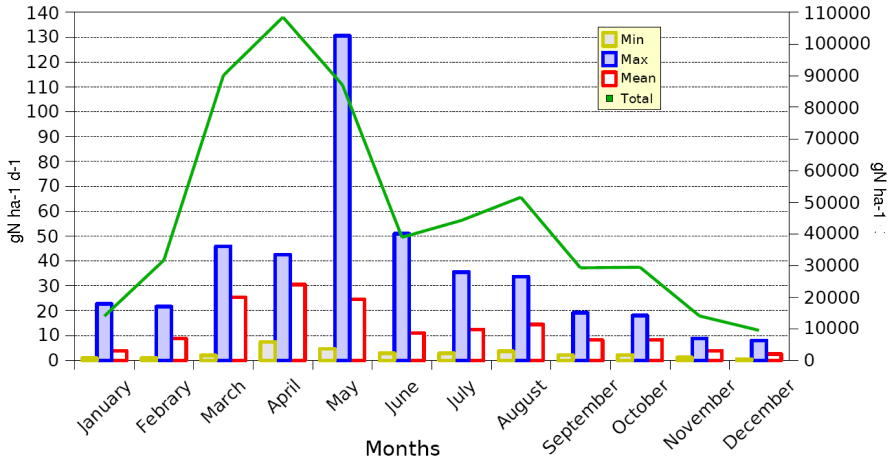


FIG. 5.10 : *Mensual dynamics of NO emissions from January to December 2001. Minimal, maximal and mean values are represented with bart charts (principal axis) and cumulative values with a curve (second axis).*

5.4.4 Spatial distribution of NO emissions in Ile de France

Figures 5.11 a-d and 5.12 e-h provide maps of cumulated NO emissions from some of the various crops and land-uses considered, over the 14-month simulation time-frame. Emissions were larger over the spring crops (maize and surgarbeet) than winter crops (wheat, barley and rapeseed), as already evidenced in the previous paragraph. The pea crop and the fallow soils were the weakest emitters, due to the absence of mineral fertilizer application. A large heterogeneity in NO emissions may be noted on all maps : the values ranged between 2.8 and 16.5 kg N-NO ha^{-1} for the spring crops, with a median value of 4.9 kg N-NO ha^{-1}, whereas the range was 2.3-10.1 kg N-NO ha^{-1} for winter crops, with a median of 3.8. Lastly, for the crops without fertilizer application values are comprised between 0.66 and 9.3 kg N-NO ha^{-1}, with a median value of 2.8 kg N-NO ha^{-1}. There were consistent emission pattern across the maps, with largest emissions occuring to the East of the domain, and to a lesser proportion in the South and the South-West parts.

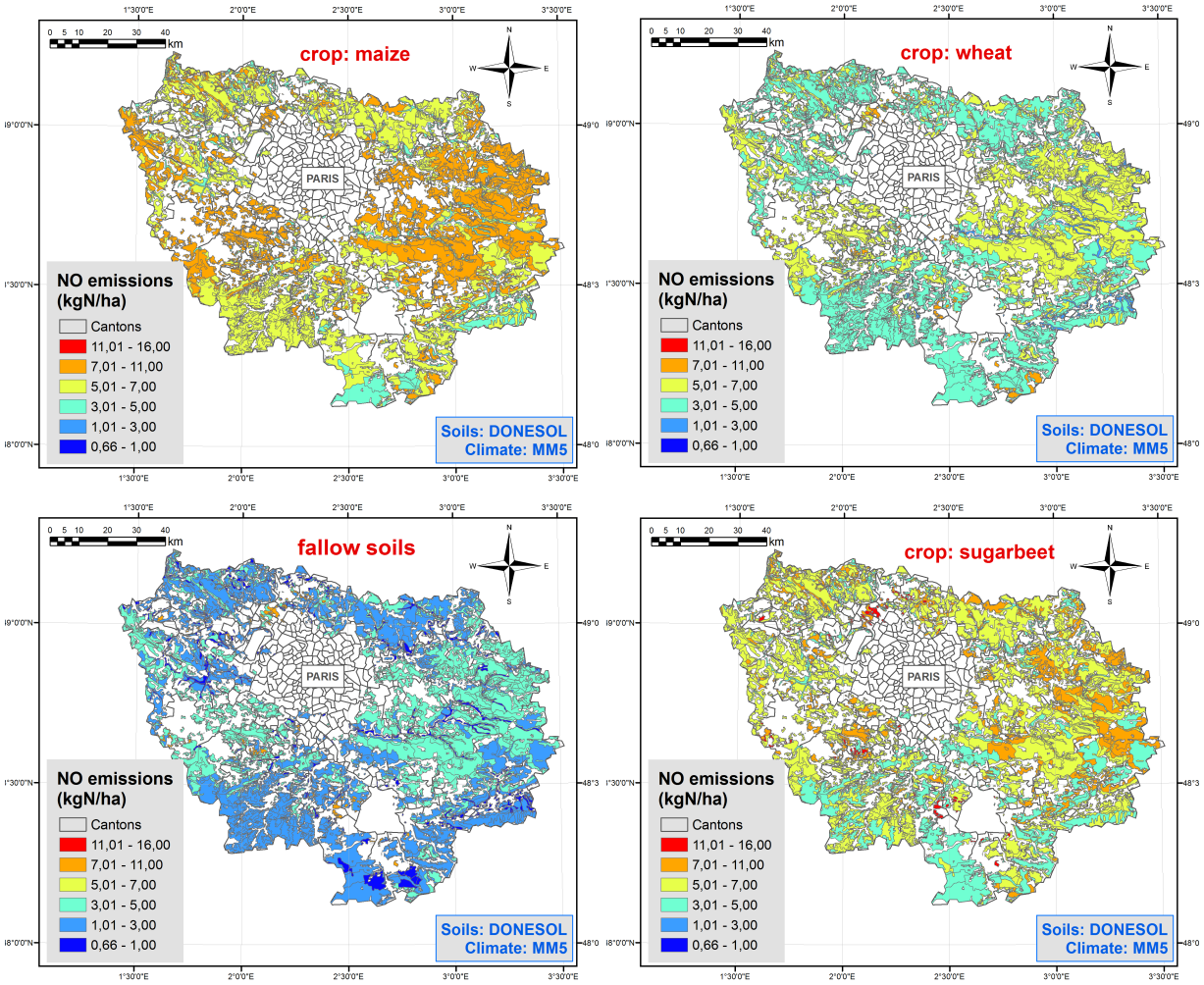


FIG. 5.11 : *Maps of cumulated NO emissions from November 2000 to December, 31st 2001, by crop : maize (a), wheat (b), fallow (c), and sugarbeet (d).*

This pattern was strongly linked with the spatial distribution of soils at a regional scale (Fig. 5.3). The largest emitters correspond to the family of **LUVISOL** soils, due to their texture and their hydrodynamic characteristics (well-drained), which create topsoil water contents conducive to nitrification. This was already evidenced in the sensitivity analysis, that revealed higher NO emissions with LUVISOLs.

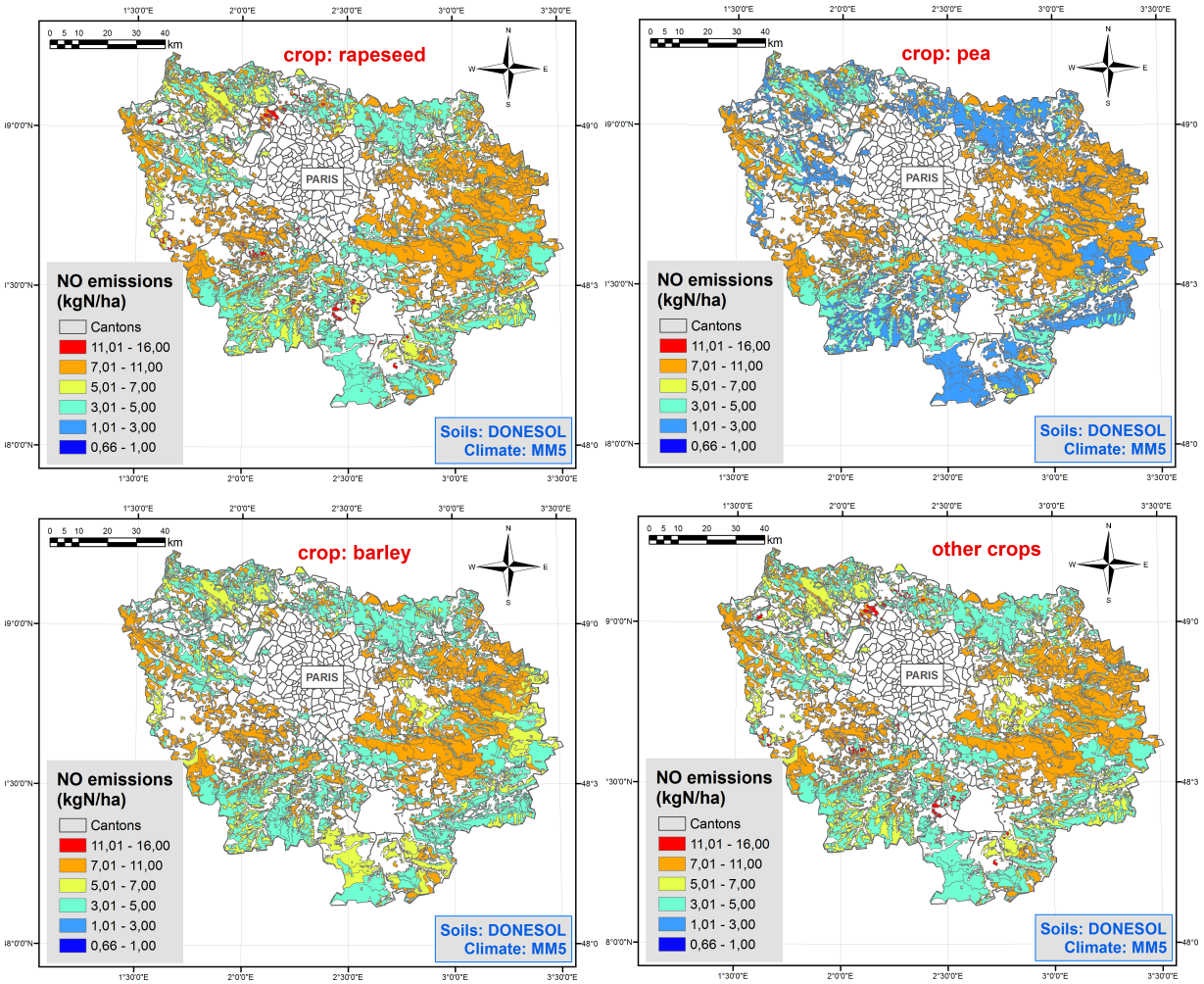


FIG. 5.12 : *Maps of cumulated NO emissions from November 2000 to December, 31st 2001, by crop : rapeseed (e), pea (f), barley (g) and other crops (h).*

5.4.5 Comparison with existing approachs and estimates

According to our simulations, the NO emissions from agricultural soils represented in average 5.1 kg N-NO ha^{-1}, and they ranged from 1.47 to 11.1 kg N-NO ha^{-1}, between November 1st, 2000 and December, 31st, 2001, and totalled 2761.0 t N-NO (Fig. 5.6). The mean amount fertilizer was 150 kg N-NO ha^{-1}, we thus estimated an mean emission factor of 3.4% in Ile de France. For one year, cumulated NO emissions represented 95% of 2761.0 t N-NO for 14 months, that was 2623.0 t N-NO yr^{-1}. This estimation resulted from N contents due to fertilization rates and

from a net mineralization, around 2.5 kg N-NO ha^{-1} yr^{-1} (estimated in the sensitivity section). However, most of the NO inventories do not take into account background NO emissions (*i.e.* emissions in the absence of fertilization).

The national inventory provides an estimate of the contribution of agricultural soils, based on emission factors per type of N-fertilizer from FAO/IFA (2001), and on the N fertilizers' delivery data supplied by the French association of fertilizer manufacturers (UNIFA, 2002). According to this methodology, fertilized soils emitted 404.3 t N-NO yr^{-1} in Ile de France (deduced from an amount of 1328.4 t NO_2 yr^{-1}). With adding the influence of net mineralization estimated by CERES-EGC to 1328.4 t NO_2 yr^{-1}, we obtained a total of 1838.2 t N-NO yr^{-1}, and a flux per ha of 3.3 kg $N-NO$ ha^{-1} yr^{-1}. Using an approach similar to ours, based on biophysical models (DNDC and Pnet-N-DNDC) and GIS methods, Butterbach-Bahl et al. (2004) found total emissions of 8868 t N-NO yr^{-1} and emission values of 0.4-26.3 kg NO-N ha^{-1} yr^{-1} from crops in Germany. The studied area, Saxony (18 412 km^2) is covered by 56.2% of crops, which is lighlty higher than the Ile de France area.

We checked our bottom-up estimate of N fertilizer inputs to arable crops against the total input that may be approximated from the fertilizer delivery data in Ile de France. In 2001, the latter amounted to 70229 t of fertilizer N. In our approach, based on agricultural statistics and field surveys of management practices, the average fertilization rate was about 150 kg ha^{-1} (see Table 5.1), and arable crops covered 573590 ha. Thus, the total fertilizer input was estimated at 86038 t N, which is within 18% of the UNIFA estimate. This means that our selection of the dominant crops in the region enabled us to account for the global use of fertilisers at this level. We also estimated a total value of emissions from the UNIFA surveys, based on the amount of fertilizer N, the averaged emission factor in relation to the fertilizer type (0.6%) and the estimated net mineralization term (2.5 kg ha^{-1} yr^{-1}). We found a total of 1950.2 t N-NO yr^{-1}, which is

higher of the CITEPA result, lower than our approach and really lower than the DNDC result (Butterbach-Bahl et al., 2004).

Figures 5.13 compare our estimated NO emissions per unit of area with those currently implemented in the chemistry transport model CHIMERE, based on either the Stohl et al. (1996) NO algorithm or the Laville et al. (2005) model. Estimates from the Stohl et al. (1996) approach and the Laville et al. (2005) approach ranged respectively between 0.5 and 2.5 kg N-NO ha^{-1} for 14 months, and 0.5 and 1.5 kg N-NO ha^{-1} for the same period. These results are lower than those we obtained, ranging from 1.47 to 11.1 kg N-NO ha^{-1} for 14 months, probably because our approach included background NO emissions (2.6 kg N-NO ha^{-1} for 14 months). The temporal evolution of NH_4^+ contents in relation to dynamics of N in soil is not taken into account in the Stohl et al. (1996) and the Laville et al. (2005) approachs. As regards to the spatial distribution, we can note in Fig. 5.13 the intensity of fluxes is more homogeneous for the approachs of CHIMERE than for our approach, because the sources are only based on a landcover classification per type of ecosystem (arable land), and the type of soil is not taken into account. In our approach, as we showed in the previous section, the types of soil involved a strong spatial variability on NO emissions.

Our estimation may be compared with the anthropogenic (ie non-biogenic) emissions of NO, as estimated in the French national inventory of air pollutants available for the year 2000 (CITEPA, 2005). Our estimate of agricultural emissions make up 2.8% of the total NO sources in Ile de France (144.2 kt N-NO_2 in 2000), and 4.4% of the emissions from road traffic (90.8 kt N-NO_2).

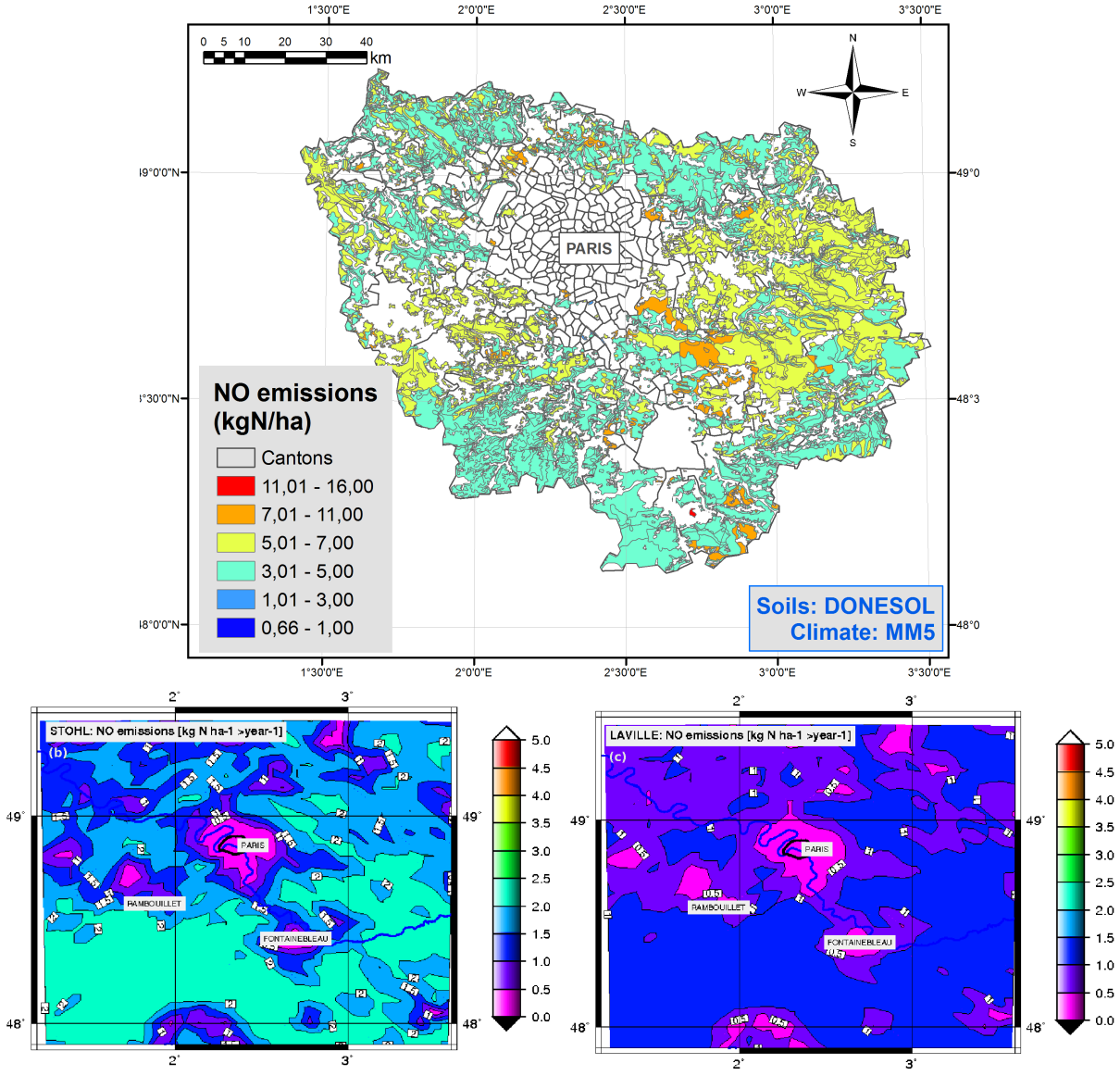


FIG. 5.13 : *Maps of cumulative NO emissions from arable soils (kg N-NO ha^1 yr^{-1}), as estimated by the spatialized inventory of NO emissions (a), by the Stohl et al. (1996) model (b) and by the Laville et al. (2005) model (c), from November 2000 to December, 31st 2001.*

5.5 Discussion

5.5.1 Uncertainties in data inputs

Landcover data

Land-use or land cover information is usually obtained by remote-sensing satellite imaging, which enables a comprehensive monitoring at a high resolution. However, it comes with the disadvantage that it is only valid for the year considered. Since arable crops are rotated, they change from one year to the other on a given field. To correct for the possible biases associated with the use of such land-use information systems, we compared to area of arable soils in Ile de France provided by two different sources : the CLC2000 database (UE-Ifen CLC, 2000), which was used as input in our inventory, and French agricultural census data at the county level (Agreste/SCEES, 2000). According to the latter, arable soils covered 573590 ha in 2000, whereas the figure was 694423 ha for CLC2000. The significant differences occuring between these land-cover maps regarding the localization of arable fields certainly introduced some uncertainties in the magnitude and spatial distribution of the NO sources. They ranged respectively between 2753.2 t N-NO (RGA) and 3333.2 t N-NO (CLC2000) for 14 months, *i.e.* a relative difference of 21%.

They also raise a consistency issue in the modelling chain, since the weather data (supplied by the meso-scale model MM5) were based on a different land-use map (USGS) than used to simulate agricultural emissions of NO with the CERES-EGC model. Thus, the meteorological forcing of the arable fields may not have been fully coherent with that particular land-use, and entailed some errors in the spatialization of weather data.

Meteorological data

Both MM5 and CERES-EGC simulated the time course of the topsoil moisture content (m^3 m^{-3}) and temperature (°C). Figure 5.14 compares their predictions for the Grignon site, as aver-

aged over the 0-10 cm topsoil layer for MM5 and over the 0-15 cm layer for CERES-EGC. Soil temperature is calculated in MM5 using the Noah land surface scheme (Chen and Dudhia, 2001), and with a conductive heat transfer equation combined with a simplified surface energy balance in CERES-EGC (Hoffmann et al., 1993). MM5 and CERES-EGC simulated similar time courses, and an average of 10.5°C, and 11.0°C over the simulation period, respectively. There was a high correlation between the two soil temperature series (R^2 = 0.94). Conversely, the dynamics of simulated soil moisture content were markedly different, with CERES-EGC predicting higher contents in the winter and up to twice lower contents in the spring and summer. As a result, the time-averaged soil for soil moisture content was 28.7 m^3m^{-3} with MM5 and 27.3m^3m^{-3} with CERES-EGCand we obtained a lower correlation (R^2 = 0.79) than for the soil temperature. Thus, it appears the land surface model of MM5 was less responsive to climatic and soil conditions. The spring and summer pattern probably arose from differences in evapotranspiration rates, which were larger with CERES-EGC due to the requirements of highly productive crops in our region.

Uncertainties may concern the meteorological variables (solar-wave radiation, air temperature, precipitations and ETP) from the MM5 model which were used to simulate temporal dynamics of the soil moisture and the soil temperature, and then NO emissions Comparisons between simulated values from the MM5 model, which were used by CERES-EGC and observed values from the meteorological station are available in the appendix.

5.5.2 Relevance of emission maps to the photochemical modelling

Although biogenic NO emissions may significantly contribute to photochemical processes in rural and urban areas (Stohl et al., 1996), few studies have tested or discussed the possible influence of a finer-scale description for them in the context of atmospheric chemistry modelling.

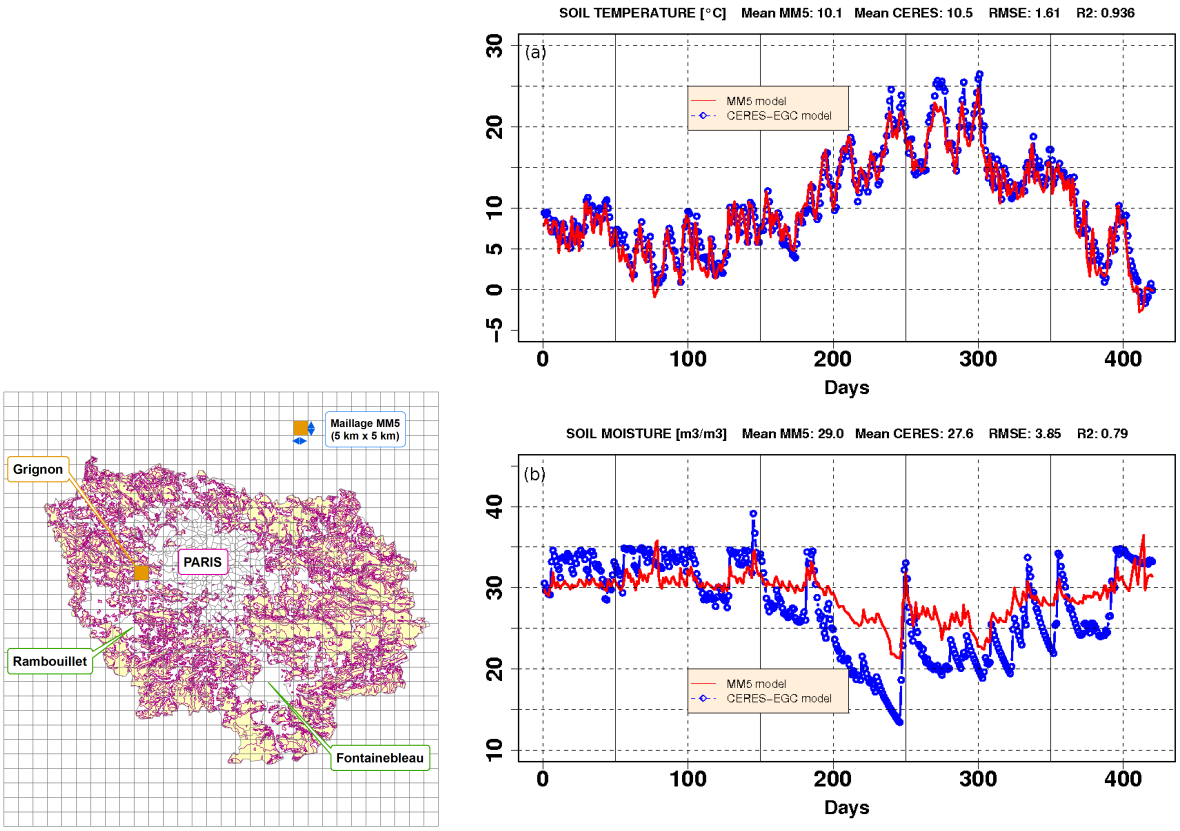


FIG. 5.14 : *Comparison of daily values of (a) the soil temperature (°C) and (b) soil moisture content (m^3 m^{-3}) predicted by the meso-scale model MM5 (black solid line) and by CERES-EGC (blue solid line) for a wheat crop at the Grignon site.*

Here, the use of an agro-environmental model made it possible to achieve a more realistic prediction of NO emissions as related to its main drivers : soil and crop types, agricultural practices and meteorological conditions. Moreover, the model was able to account for environmental conditions year-round, and to simulate background NO emissions, due to the mineralization of organic N inputs, before and after the fertilization period. Since background emissions represent several grams of N-NO ha^{-1} d^{-1} all year long, they make up a significant part of the soils source strength and should not be ignored, as they currently are in current NO emission inventories.

Solmon (2001) predicted fine-scale scenarios of biogenic VOC emissions from forests at the regional level, with a similar resolution as ours for NO. Different localizations of the sources were tested with a chemical transport model, and this work underlined their importance on pho-

tochemical ozone production. An heterogeneous spatial distribution of VOC sources, such as patches of forests or other concentrated sources in a much larger zone with little background emissions, induced heterogeneous patterns of ozone production in the vicinity of these sources. More or less ozone was produced locally according to the presence of such sources, compared to an homogeneous spatial distribution of sources.

The maps in Figures 5.13 a-c show that a finer spatial resolution of biogenic NO sources has the potential for bearing a similar influence on photochemical pollution : when only one soil type is assumed over the whole Ile de France region, the emissions are relatively homogeneous, as is the case with the Stohl et al. (1996) and the Laville et al. (2005) approachs. Taking into account the diversity of soil types occuring on this domain results in a marked spatial differentiation, with higher emission rates to the East and the West. These areas may contribute all the more to the production of ozone in modifying the chemical regimes. The ozone plume is mostly localized at distances between 25 and 110 km from downtown Paris (Tulet et al., 1999), and to the Southwest of Paris (Dérognat, 2002; Menut et al. , 2000).

5.6 Conclusion

This study shows that mechanistic models are very useful tools for estimating emission inventories for biogenic N-trace gases in soils. We obtained cumulative NO emissions of 2761 t N-NO yr^{-1} for 14 months, and emissions ranged from 1.47 to 11.1 kg N-NO ha^{-1} over the Ile de France region. Results have shown the importance to take into account the spatial distribution of soils on a regional estimation of NO. Moreover, compared to the simple approach of using emission factors (Stohl and Laville), the use of mechanistic models has strong advantages, since the influence of environmental factors on emissions, and since changes in landuse, land management in relation to the climate changing. These changes will feed back on the source amplitude of soils, and then improve emission inventories at regional and national scales is crucial.

The spatialized NO inventory may be applied in a chemistry-transport model to improve air quality prediction, thanks to the high spatial resolution of NO sources, since 25 ha, and to the high-precise source strength. For using, a temporal extrapolation of daily NO emissions on an hourly basis will be proceeded using the equation of NO emissions dependent on the soil temperature (Williams et al., 1992). Hourly values of soil temperature may be issued from a meteorological meso-scale model, such as the MM5 model (Dudhia, 1993).

5.7 Acknowlegements

Financial support from the french Ministry of Ecology and Durable Development, through the GESBIO3 project of the GICC program is acknowledged. M.-N. Rolland grant is supported by the French Environmental Agency (ADEME) and the National Institute for Agronomy Research (INRA).

5.8 Appendix - Comparison between MM5 predictions versus ground-based observations

Uncertainties may be compounded with the error associated with the disaggregation of meteorological outputs from pixel grid to field-scale. To approach this error term, we graphed model predictions versus measured values of the CERES-EGC inputs, as calculated from MM5 simulations, and as measured with ground data from a meteorological station in Grignon (Fig. 5.15) and we included a regression line on each graph. The graphs of both short-wave radiation and air temperature had a very good correlation, modelled and ground-based data were close but the latter had slightly higher average values (Table 5.4). Conversely, the level of precipitations (convective and "large scale") simulated by MM5 were much lower (by 41.7 %) than the ground measurements, which were averaged across replicate rain gauges. During the July 6^{th}, 2001,

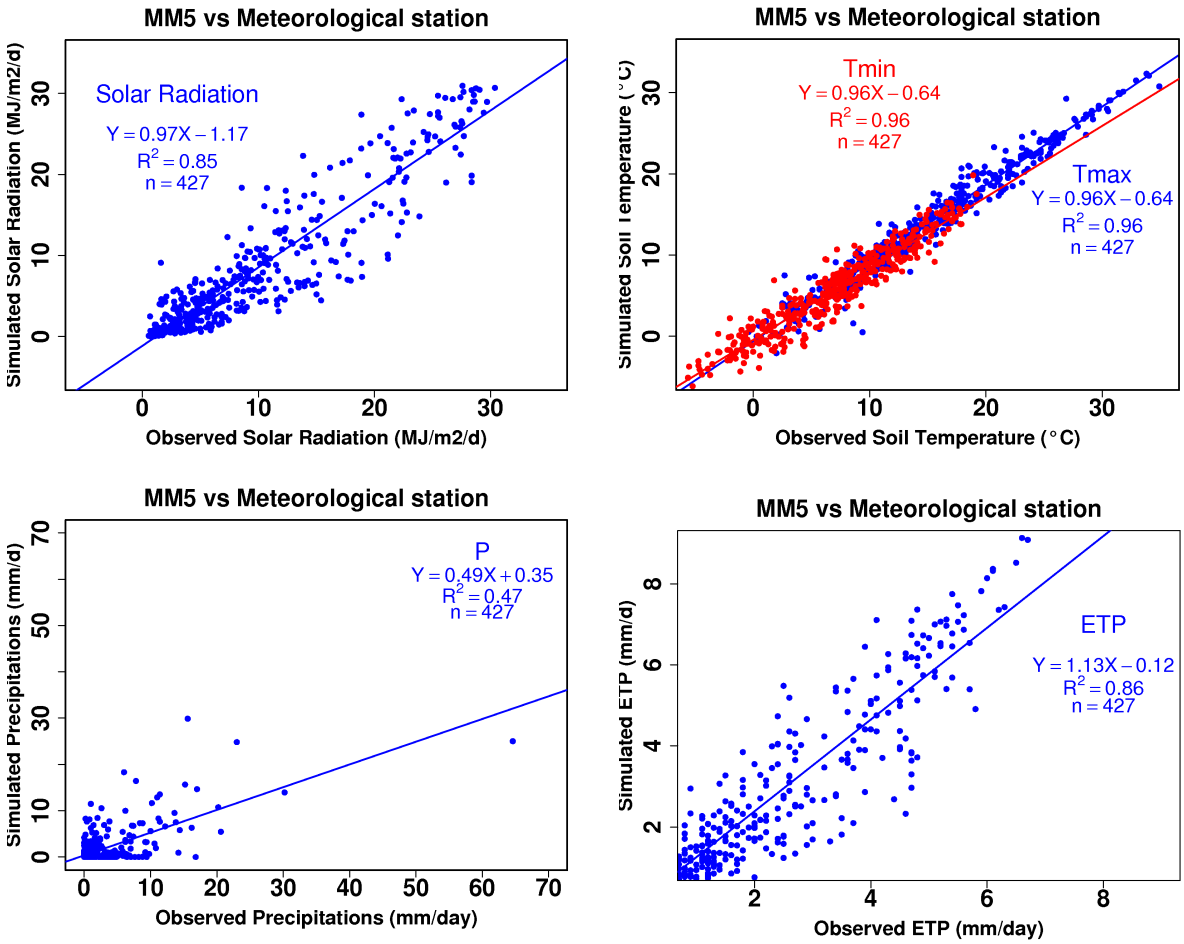


FIG. 5.15 : *Comparison of daily global radiation, air temperature (at 2m), convective and non convective precipitations, and potential evapotranspiration simulated by the meso-scale MM5 model (black solid line) and ground-measured in Grignon : 48.85°N, 1.96°E (blue solid line) from August 2000 to December 2001.*

huge precipitations (about 70 mm) were notably measured by the Grignon station, as well as by different meteorological stations in the South-West of the Ile de France area. However, the MM5 model didn't represent it, propably due to the difficulty of reproducing local formations of cloudy systems at a resolution of 5 km. As regards to the evapotranspiration in the figure 5.15, the potential evapotranspiration rates derived from the MM5 outputs using the Penman relationship (eq. 5.1) were slightly highed than those calculated with the ground meteorological data using

the same relationship (Table 5.4).

	Short-Wave Radiation [MJ/m^2/d]	Tmax [°C]	Tmin	Precipitations [mm]	ETP [mm]
MM5 model	9.3	15.2	6.9	646.5	1245.6
Meteorological station at Grignon	10.7	16.2	8.3	1110.6	1045.3

TAB. 5.4 : *Averaged values of short-wave radiation* $(MJ/m^2/d)$*, maximum and minimum of air temperatures at 2 m (°C), as well as cumulated precipitations* (mm) *and evapotranspiration* (mm)*, from August 25th 2000 to December 31st 2001.*

Chapitre 6

Application dans le modèle CHIMERE : Impact des émissions de NO sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale

Le cadastre biophysique d'émission de NO développé (CHERIF) a permis d'obtenir des émissions journalières et une localisation des sources à haute résolution. Nous présentons ici l'application du cadastre d'émission de NO pour les terres arables dans le modèle de chimie transport CHIMERE, qui permet de simuler les processus photochimiques à l'échelle régionale.

Dans un premier temps, nous exposons la méthodologie employée pour interfacer CHERIF avec CHIMERE. Ce travail a été réalisé avec les bases de données d'occupation des sols (CLC2000 et GLCF) décrites dans le chapitre 3, les données météorologiques issues du modèle MM5 et l'outil SIG. Dans un deuxième temps, nous illustrons l'application de CHERIF dans CHIMERE sur le grand domaine de simulation d'Ile de France, en nous intéressant à des évènements photochimiques en 2001. Nous estimons alors l'impact de ces nouvelles émissions sur la production photochimique et nous le comparons aux approches d'émission de Stohl et al. (1996) (version STOHL), approche opérationnelle dans CHIMERE et de Laville et al. (2005) (version LAVILLE).

6.1 Méthodologie de couplage entre le cadastre d'émission de NO et le modèle CHIMERE

Les cadastres d'émissions gazeuses utilisés dans les modèles de chimie transport reposent principalement sur l'utilisation de facteurs d'émission, issues de quelques expérimentations et d'expertises. Les émissions sont calculées pour des conditions standards (une année) peuvent être modulées par des conditions météorologiques grâce à des algorithmes spécifiques, comme celle de Williams et al. (1992). L'utilisation de bases de données spécialisées géoréférencées ou non, ainsi que des systèmes d'information géographique permet de construire des cadastres d'émission à haute résolution spatiale (Ponche et al., 1998). Nous utilisons ici le cadastre d'émission de NO généré avec le modèle biophysique CERES-EGC (chapitre 5), qui prend en compte l'influence des dynamiques du sol et de la culture sur l'évolution temporelle des émissions de NO, et l'influence des types de sol et de culture sur leur variabilité spatiale. Son application dans le modèle CHIMERE devrait permettre de prédire la qualité de l'air de façon plus réaliste. Pour réaliser cette application, il est alors important de préserver les informations spécifiques à l'influence des sols et des cultures tout en les adaptant aux besoins du modèle CHIMERE.

6.1.1 Démarche générale

Nous rappelons ici les besoins de CHIMERE pour utiliser les émissions de NO par les sols agricoles comme données d'entrée (format, résolution spatiale et échelle temporelle), ainsi que les choix faits pour réaliser l'interfaçage entre le cadastre et CHIMERE.

Pour calculer les processus physico-chimiques, le modèle CHIMERE nécessite des émissions horaires par unité de surface intégrant les surfaces des terres arables, et les émissions doivent être projetées sur un maillage régulier.
On estime d'abord des émissions moyennes de NO intégrant les différentes surfaces culturales. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, ces surfaces sont disponibles par l'étude du RGA (Agreste/SCEES, 2000) à l'échelle cantonale que nous appliquons aux unités de simulation comprises dans chaque canton. En Ile de France, les sources (cultures, prairies, forêts de conifères et de feuillus, zones urbaines, surfaces en eau, arbustes, sols nus, et eaux intérieures) avec le cadastre proviennent de la base à haute résolution *Corine Land Cover* (UE-Ifen CLC, 2000) et non de la base *Global Land Cover Facility* (GLCF) utilisée dans le modèle CHIMERE (CHIMERE, 2005). Nous avons choisi d'utiliser la base *Corine Land Cover* en Ile de France, par soucis d'homogénéité des sources sur la région et de cohérence avec le cadastre détaillé développé dans ce travail.
Nous avons choisi de projeter les émissions de NO sur le plus grand des deux domaines d'Ile de France de CHIMERE : IDF180 (voir la figure 3.1 dans le chapitre 3). Avec comme dimensions 180 km $\times$ 180 km autour de Paris, il englobe la surface occupée par le cadastre, et s'étend sur la zone rurale aux alentours de la région parisienne. Ainsi, CHIMERE pourra simuler les processus photochimiques incluant à la fois les émissions anthropiques et biogéniques sur une centaine de

kilomètres aux alentours de Paris. Le domaine IDF180 a une résolution de 6 km x 6km, aussi les sources émettrices qui sont disponibles sur des surfaces vectorielles vont être projetées sur le maillage régulier du domaine IDF180. Ce travail est réalisé avec l'outil SIG, AcrGis version 9.

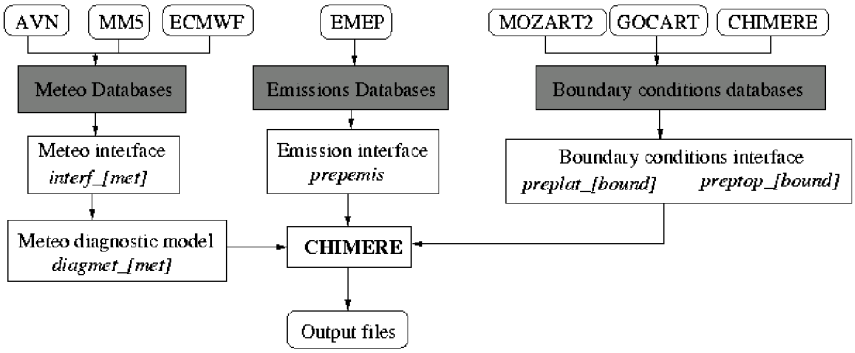


FIG. 6.1 : *Structure schématique de la lecture des données d'entrée dans CHIMERE (CHIMERE, 2005).*

Dans CHIMERE, nous réalisons l'intégration du cadastre, en amont de la partie du modèle dédiée à la description des processus physico-chimiques de l'atmosphère (transport, chimie, etc.), sous la forme d'un pré-processeur comme cela existe pour les émissions anthropiques d'origine urbaine ou les analyses météorologiques (ECMWF, MM5). La figure 6.1 représente la structure de la lecture des données d'entrée dans CHIMERE. Le préprocesseur permet de constituer les fichiers d'entrée de CHIMERE à partir des émissions de NO journalières, qui sont regroupées en fichiers mensuels et à partir des analyses météorologiques qui permet de convertir les émissions journalières en horaires. Cette dernière étape est décrite dans les paragraphes suivants. Ensuite, la lecture des sources d'occupation des sols et des émissions horaires de NO est effectuée dans le pré processeur météorologique.

L'interfaçage du cadastre avec CHIMERE revient à réaliser les étapes suivantes, que nous détaillons par la suite :

- calculer un flux journalier moyen qui intègre la répartition des surfaces des 6 cultures et de la jachère par polygone vectoriel (ou unité de simulation),
- calculer un flux journalier moyen par maille, sur le maillage régulier choisi avec la résolution de 6×6 km^2,
- cartographier toutes les sources d'occupation des sols sur ce même domaine pour calculer les émissions biogéniques dans l'Ile de France, autres que les sols agricoles,
- développer un pré-processeur dans CHIMERE qui lit le cadastre journalier et calcule les émissions horaires,
- lire les sources et les émissions horaires calculées dans CHIMERE, comme données d'entrée en adaptant les routines associées à la lecture des bases d'occupation des sols et au calcul des émissions biogéniques.

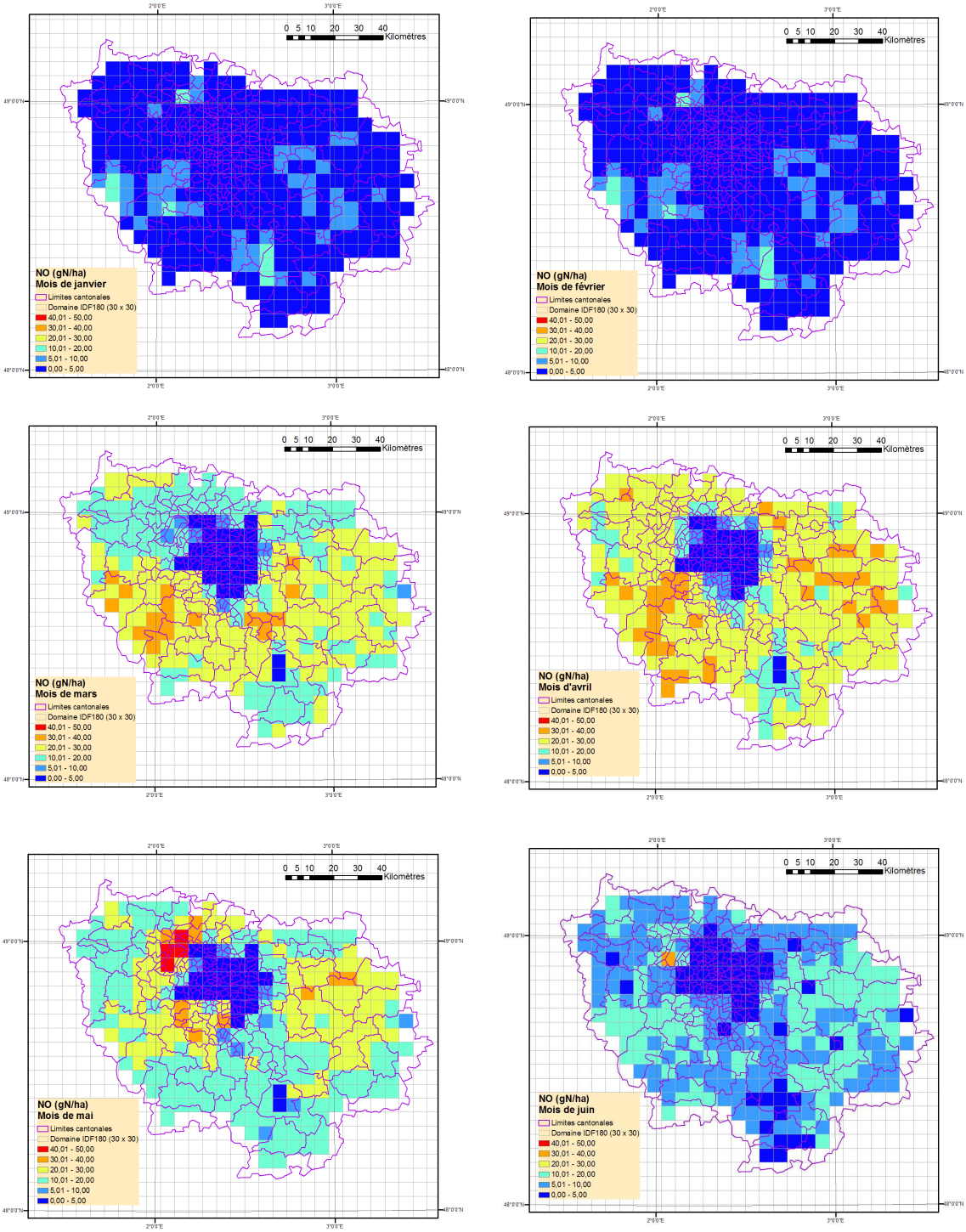


FIG. 6.2 : *Emissions de NO mensuelles par les terres arables pour les mois de (a) janvier, (b) février, (c) mars, (d) avril, (e) mai et (f) juin 2001.*

6.1.2 Calcul des émissions journalières sur un maillage régulier

La première étape consiste à calculer des émissions journalières, intégrant l'influence de chacune des cultures. Dans chaque polygone vectoriel (ou unité de simulation), les émissions de NO journalières calculées par culture sont moyennées au prorata des surfaces cultivées sur le polygone. Cette information est connue à l'échelle cantonale par le *Recensement Agricole Général* (Agreste/SCEES, 2000), mais elle a été appliquée à toutes les unités de simulation contenues dans le canton. La formulation des émissions journalières $F_{NO,i,j}$ par unité de simulation (ou unité de spatialisation) est la suivante :

$$F_{NO,i,j} = \sum (\%S_{i,c} \times F_{NO,i,c,j}) \tag{6.1}$$

avec, l'indice c qui désigne les 6 cultures (maïs, blé, orge, betterave, colza, pois) et la jachère, l'indice j le jour de simulation, l'indice i l'identifiant de l'unité de simulation, $F_{NO,i,c,j}$ le flux journalier par unité de surface d'une culture, et $\%S_{i,c}$ le pourcentage d'occupation d'une culture dans un canton que l'on applique à chacun des polygones contenus dans le canton.
Ensuite, on recalcule les émissions journalières de toutes les cultures sur le maillage régulier du domaine IDF180. Pour cela, on a besoin de l'outil SIG afin de manipuler les données contenues dans les surfaces vectorielles grâce aux localisations longitudinale et latitudinale ou au numéro identifiant disponible par surface vectorielle. L'outil SIG a permis également de construire un maillage régulier de 900 mailles (outil OpenSource "Maillage"). Le calcul des émissions de NO par maille $F_{NO,m,j}$ revient à faire une moyenne simple des émissions journalières $F_{NO,i,j}$ issues des unités de simulation (sources irrégulières) en utilisant une interpolation au plus proche voisin entre les centroïdes des unités de simulation et de la maille. On utilise également le tableur OpenOffice Cal pour réorganiser les données par élément de maillage grâce à l'outil "Pilote de données".

Variabilité saisonnière des émissions de NO par les sols agricoles :

Sur les figures 6.2 et 6.3, sont représentées les émissions de NO mensuelles par les terres arables et moyennées sur une maille de 6 km^2. En 2001, de janvier à octobre, les maximums d'émissions de NO dépassent 10 gN ha^{-1} j^{-1}, puis de mars à juin ils dépassent 30 gN ha^{-1} j^{-1}, et pour les mois d'avril et de mai, ils atteignent 50 gN ha^{-1} j^{-1}.
Durant la période de croissance culturale, la variabilité mensuelle des émissions de NO est fortement liée aux pratiques culturales, puisqu'elle correspond aux apports d'engrais, qui favorisent des pics d'émission.

On note un effet "type de culture" sur les émissions mensuelles. De fin avril à mai, les cultures de printemps (maïs, betterave) reçoivent une fertilisation. De plus, les conditions climatiques de cette période sont favorables à une forte nitrification et par conséquent, à une forte production de NO (40-50 gN ha^{-1} j^{-1}) s'il y a disponibilité en substrat. Au mois d'avril, la fertilisation sur les cultures hivernales (blé, orge) et des températures moins chaudes favorisent un maximum

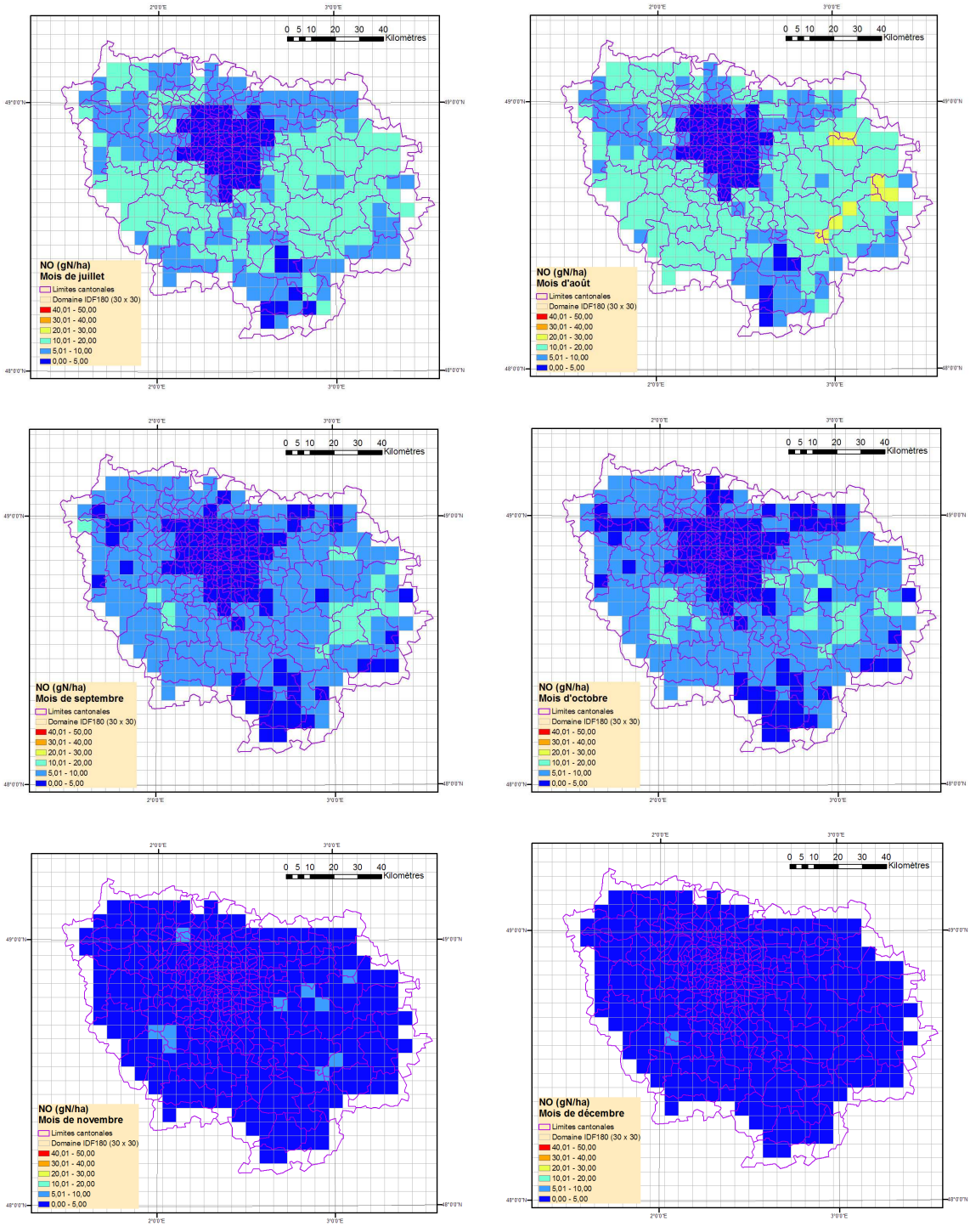


FIG. 6.3 : *Émissions de NO mensuelles par les terres arables pour les mois de (a) juillet, (b) août, (c) septembre, (d) octobre, (e) novembre et (f) décembre 2001.*

d'émissions de NO autour de 30-40 gN ha^{-1} j^{-1} en moyenne. La répartition spatiale des émissions reste plus homogène en avril qu'en mai, où il peut y avoir une plus grande amplitude des teneurs en humidité du sol en raison des caractéristiques pédologiques des sols et des conditions climatiques plus chaudes à cette période. En juin, le stock d'ammonium dans le sol a bien diminué et les sols peuvent s'assécher. Si l'humidité du sol tombe en dessous du seuil minimum pour la nitrification (correspondant à un WFPS de 10%), alors la production de NO est arrêtée (Linn and Doran, 1984).

6.1.3 Cartographie des sources en Ile de France

L'objectif de cette étape est de prendre en compte les autres sources, que les sols agricoles par cohérence avec UE-Ifen CLC (2000). Pour la cartographie des sources, nous avons regroupé les classes d'occupation des sols issues de la base de données *Corine Land Cover* (UE-Ifen CLC, 2000), selon les 9 classes d'occupation de CHIMERE (nomenclature EMEP). Le tableau 6.1 rassemble les regroupements de classes entre les 2 nomenclatures, et la carte 6.4 a représente la localisation des sources. On remarque que la région Ile de France est principalement recouverte de sols agricoles (56%) et de forêts (25%).

Numéro de catégorie	Description	Correspondances avec *Corine Land Cover*
1	sols agricoles / cultures	terres arables non irriguées (211), sols hétérogènes principalement agricoles (243)
2	prairies	prairies (23)
3	sols nus	espaces verts artificialisés non agricoles (14), espaces ouverts sans ou avec peu de végétation - rochers, sable - (33)
4	zones humides	zones humides - marais, tourbières - (4)
5	zones urbaines	zones urbanisées (11), zones industrielles (12) et mines, décharges, chantiers (13)
6	arbustes	arbustes (32), cultures permanentes - vignobles, vergers et oliveraies - (22, 241)
7	forêts de conifères	conifères (312), mélange conifères-feuillus (1/2 de la classe 313)
8	forêts de feuillus	feuillus (311), mélange conifères-feuillus (1/2 de la classe 313)
9	océan	surfaces en eau - cours d'eau, plan d'eau - (5)

TAB. 6.1 : *Classification de l'occupation des sols dans CHIMERE, en lien avec la base Corine Land Cover, résolution 100m selon les niveaux 1 (n), 2 (nn) et 3 (nnn) de spéciation. Ce regroupement est valable pour l'Ile de France.*

6.1.4 Développement d'un pré processeur dans CHIMERE

Pour simuler des processus photochimiques, il est nécessaire de se placer sur un pas de temps horaire. Les émissions horaires de NO, n'étant pas simulées par CERES-EGC, elles doivent être recalculées à partir de l'effet de la température du sol (Eq. 6.2), basé sur une fonction issue des travaux de Williams et al. (1992) :

$$F(T) = exp[(0.071 \pm 0.007)T] \tag{6.2}$$

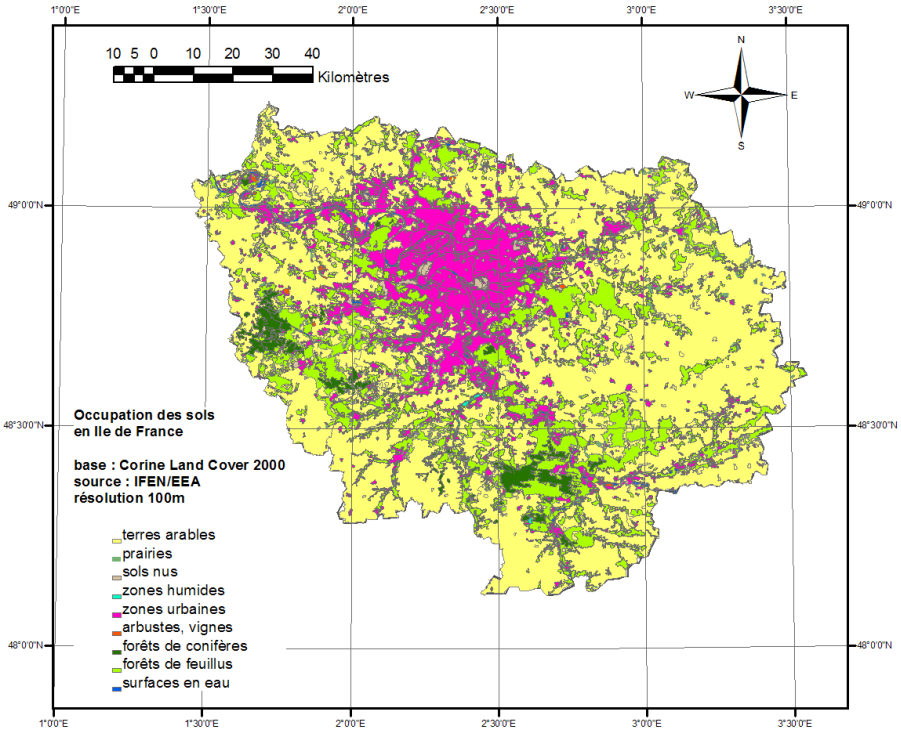


FIG. 6.4 : *Carte d'occupation des sols en Ile de France selon la nomenclature EMEP et à partir de la base CLC2000. Les principales forêts d'Ile de France sont la forêt de Rambouillet au sud ouest de Paris, et la forêt de Fontainebleau au sud est de la région.*

avec T la température de surface du sol.

Ainsi, l'expression des émissions horaires de NO ($F_{NO,m,h}$) s'exprime de la façon suivante :

$$F_{NO,m,h} = F_{NO,m,j} \times \frac{exp(0.071 \times T_{m,h})}{\frac{1}{24}\sum_{1<h<24}(exp(0.071 \times T_{m,h}))} \tag{6.3}$$

avec m l'indice de la maille (m=0,900), $F_{NO,m,h}$ les émissions horaires de NO, $F_{NO,m,j}$ les émissions journalières de NO calculées avec le modèle CERES-EGC, $T_{m,h}$ la température du sol horaire à une maille donnée issue des sorties du modèle MM5 avec le schéma de surface Noah (Chen and Dudhia, 2001).
L'expression vérifie l'égalité entre les émissions journalières simulées par CERES-EGC ($F_{NO,m,j}$) et les moyennes journalières des émissions horaires ($F_{NO,m,h}$) alors estimées par l'équation 6.3. Martin and Asner (2005) ont appliqué la relation 6.3 pour estimer les variations mensuelles d'émissions de NO par des prairies et des zones boisées à l'échelle régionale, en utilisant des moyennes de température de l'air et d'émission de NO sur une période de 4 mois ainsi que des moyennes mensuelles de température de l'air, ensuite ils ont réutilisé la relation 6.3 pour estimer les émissions de NO journalières pour chaque mois. Nous avons représenté sur la figure 6.5, pour

le mois d'avril, l'évolution des émissions horaires, estimées selon l'équation 6.3, et les émissions journalières calculées avec CERES-EGC. Les valeurs horaires oscillent de 2-3 gN ha^{-1} j^{-1} à 20-22 gN ha^{-1} j^{-1} autour des valeurs moyennes journalières.

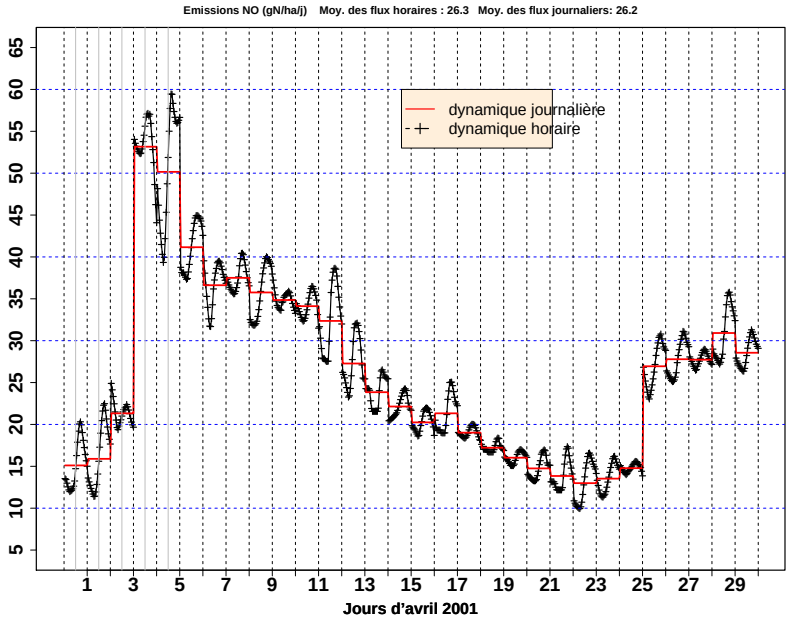


FIG. 6.5 : *Émissions horaires ($F_{NO,h}$) et journalières ($F_{NO,j}$) pour le mois d'avril, représentées respectivement par les symboles "+" et "|".*

Rappelons également que nous avons montré dans le chapitre précédent (Fig. 5.14), il existe peu de différences entre les valeurs journalières de température du sol simulée avec CERES-EGC et de celle simulée avec MM5, avec une très bonne corrélation ($R^2 = 0.99$) sur l'ensemble de la période de simulation des émissions (de novembre 2000 à décembre 2001). Ainsi l'utilisation des données MM5 permet de rester cohérent entre les cadastres journalier et horaire.

6.2 Impact des émissions de NO sur la pollution photochimique dans la région de l'Ile de France

Dans cette partie, nous illustrons l'application du cadastre horaire d'émissions de NO par les sols agricoles dans le modèle CHIMERE afin d'estimer leur impact sur la production d'ozone à l'échelle régionale. Aussi, nous nous sommes intéressés à des périodes propices à la pollution photochimique, et proches des périodes de fertilisation.

6.2.1 Introduction

La pollution atmosphérique au sein du bassin parisien peut se comporter de façon "binaire", puisque la région, située en plaine, bénéficie d'un climat océanique venteux majoritairement de secteur Sud-Ouest et Ouest, ou pluvieux ce qui favorise la dispersion des polluants atmosphériques par brassage et par lessivage. Toutefois, les polluants peuvent s'accumuler dans le bassin parisien en absence de vent ($< 2\ ms^{-1}$) et lors de conditions anticycloniques, pour des émissions de polluants équivalentes (temps, intensité). Les niveaux de pollution peuvent ainsi varier d'un facteur 20 selon les conditions météorologiques par rapport au nombre de jours de dépassements de l'objectif de qualité de l'air (source : Airparif).
Les pics d'ozone sont principalement localisés sous le vent de l'agglomération, à des distances allant de 20 à 100 kilomètres depuis Paris. Le sud ouest et le sud est de l'Ile de France sont propices à la formation d'ozone, comme le montrent de nombreux travaux de modélisation de Tulet et al. (1999), de Dérognat (2002) et de Menut (2003), et de surveillance de qualité de l'air par l'association Airparif.

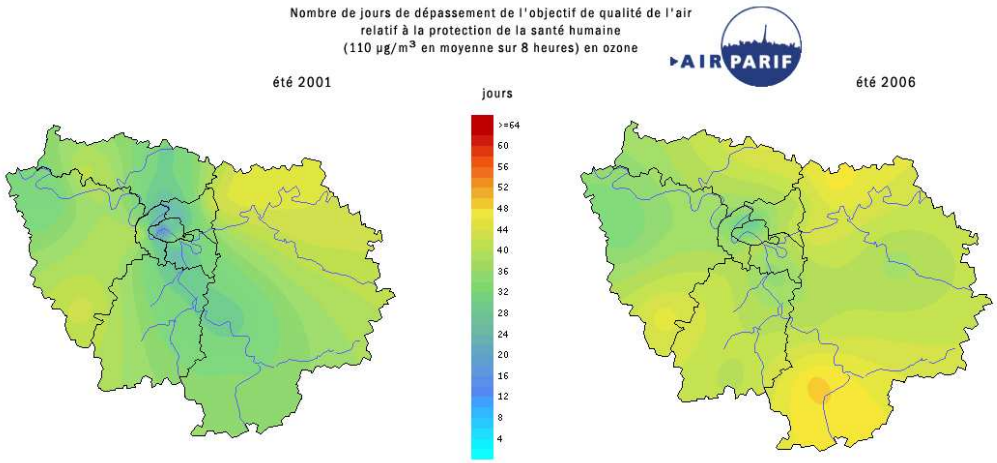


FIG. 6.6 : *Cartes de dépassements de seuil relatif à la protection de la santé humaine (source : Airparif)*

Le cadastre d'émission de NO à haute résolution a montré que les zones du sud ouest et de l'est de Paris représentent de fortes zones d'émission, principalement en raison des sols limoneux et limoneux hydromorphes favorables à la production de NO à la fin du printemps. Aussi, on

peut s'attendre à un impact positif (production d'ozone) ou négatif (destruction d'ozone) des émissions de NO par les terres arables selon le régime chimique réalisé, limité par les NO_x, en général réalisé pour des conditions relativement peu polluées, ou saturé en NO_x, en général réalisé pour des conditions polluées, et donc dans le panache de pollution.

6.2.2 Options de simulation

Nous avons utilisé la version régionale de CHIMERE : IDF180 (180 km x 180 km, 6 km de résolution) afin de tester les 3 approches d'émission de NO (STOHL, LAVILLE et CHERIF) décrites dans le chapitre 3 (Fig. 3.13). Rappelons que les aspects techniques et physiques de CHIMERE sont détaillés dans le même chapitre. La version régionale nécessite des conditions aux limites calculées à partir des versions continentales ou nationales. Les conditions aux limites pour les versions STOHL, LAVILLE et CHERIF ont été respectivement estimées en appliquant à la version FRA10, les approches d'émissions de NO de STOHL, de LAVILLE et de "LAVILLE-régional" (Fig. 3.13). Aussi nous avons réalisé, aux échelles continentale (de façon plus poussée) et nationale, des études d'impact des émissions de NO par les terres arables sur la production de NO_2 et d'ozone, ces travaux figurent respectivement dans l'annexe C aux sections C.1 et C.2. Nous rappelons ici les principaux résultats utiles pour la compréhension des processus simulés en Ile de France. Le domaine continental de CHIMERE a donc fait l'objet d'une étude d'impact des émissions de NO de février à août 2001, période durant laquelle les émissions de NO et des évènements photochimiques peuvent être actifs. L'introduction des émissions biogéniques de NO a engendré une hausse des concentrations d'ozone de 4 et de 16% pour les versions LAVILLE et STOHL au mois de juin, où le niveau de fond était en moyenne de 50 ppb. En s'intéressant à l'effet lors d'un évènement photochmique (25 au 29 juin 2001), et à la journée du 26 juin 2001, les émissions de NO ont augmenté de 16% à 50% les concentrations d'ozone dans l'ouest de l'Europe et notamment en France, pour les versions LAVILLE et STOHL respectivement.

Pour réaliser les simulations sur le domaine IDF180, il faut également tenir compte de l'occupation des sols afin de pouvoir appliquer les paramétrisations des émissions biogéniques (COV, NO_x...) et pour localiser les émissions anthropiques. Ici, les versions STOHL et LAVILLE utilisent la base de données *Global Land Cover Facility* (GLCF), et la version CHERIF nécessite deux bases de données d'occupation des sols (Fig. 6.7) : CLC2000 selon la nomenclature EMEP en Ile de France, et GLCF sur le reste du domaine. Enfin, les données météorologiques ont été calculées avec la version régionale du modèle méso-échelle MM5/GN5 (résolution 5 km) (Dudhia, 1993), forcée par sa version continentale (36 km de résolution).

Nous nous sommes intéressés à des évènements photochimiques pour détecter le signal des émissions biogéniques, en nous basant sur les mesures de concentrations d'ozone et de NO_2 du réseau AASQA/Airparif (Fig. 6.8)[1] et sur une étude nationale de Elichegaray et al. (2002)

[1]Les mesures sont disponibles par requête sur le **site d'Airparif** `http://www.airparif.asso.fr/pages/resultats/historequete`.

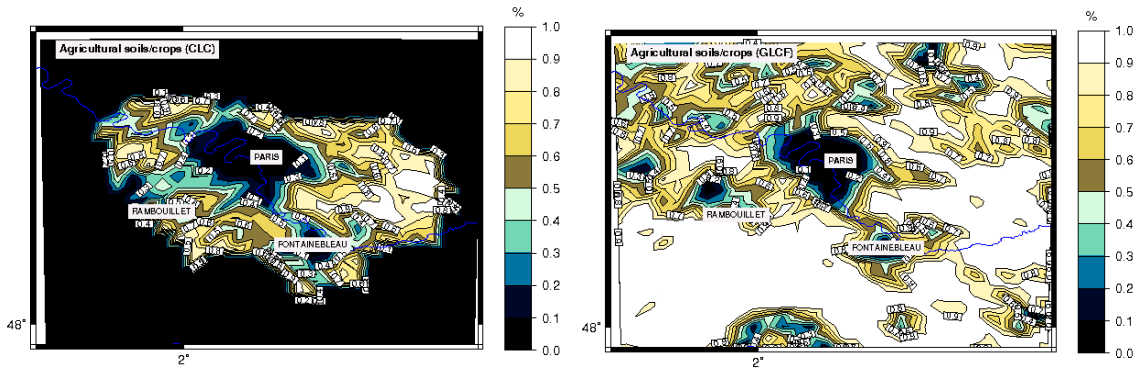


FIG. 6.7 : *Cartes de fractions de terres arables (0-1) selon CLC2000 et selon GLCF. La valeur 1 indique que 100% de la maille est occupée par des terres arables. Les deux bases d'occupation des sols semblent cohérentes en Ile de France, on retrouve la géométrie de l'agglomération ainsi que celle des forêts de Rambouillet (sud ouest de Paris) et de Fontainebleau (sud est de Paris).*

(ADEME) faisant un bilan des épisodes photochimiques en 2001, et des 10 années précédentes. Ce bilan synthétise les observations par les stations de surface des réseaux de surveillance de qualité de l'air AASQA/ADEME. Un total de 1430 dépassements du seuil d'information de 180 μgm^{-3} en moyenne horaire a été enregistré, cela concerne 68 journées de l'année. Quelques cas intéressants fin avril, fin mai et fin juin sont présentés ci-dessous, ils sont associés à des analyses météorologiques que l'on peut trouver en annexe A. Nous comparons la simulation des concentrations d'ozone pour les épisodes photochimiques selon les approches d'émissions de NO par les terres arables, disponibles dans CHIMERE (les approches STOHL et LAVILLE) et celle mise en oeuvre au cours de cette thèse (l'approche CHERIF).

Afin de mettre en évidence l'impact des émissions de NO sur la production d'ozone, nous avons réalisé des simulations avec CHIMERE, pour chacune des 3 versions (STOHL, LAVILLE et CHERIF) en activant et désactivant les sources biogéniques. L'apport en concentrations de NO_x (= NO + NO_2) et d'O_x (= O_3 + NO_2) par les émissions de NO des sols (incluant les sols agricoles) est estimé avec la relation suivante :

$$\mathbf{\Delta}[\mathbf{X}] = [\mathbf{X}_{\text{(avec émissions biogéniques)}}] - [\mathbf{X}_{\text{(sans émission biogénique)}}] \qquad (6.4)$$

avec $[X]$ la concentration de NO_x ou la concentration d'O_x en surface, à 15h UTC. L'heure de visualisation des concentrations d'ozone est choisie à 15h UTC, puisque cette heure correspond à peu près au pic journalier des concentrations d'ozone et à la hauteur maximale de la couche limite permettant une dispersion maximale des émissions de NO par les terres arables. Nous avons choisi d'illustrer ci-dessous l'impact des émissions de NO sur l'évènement photochimique fin mai avec plus de détails, par rapport aux périodes de la fin avril et de la fin juin.

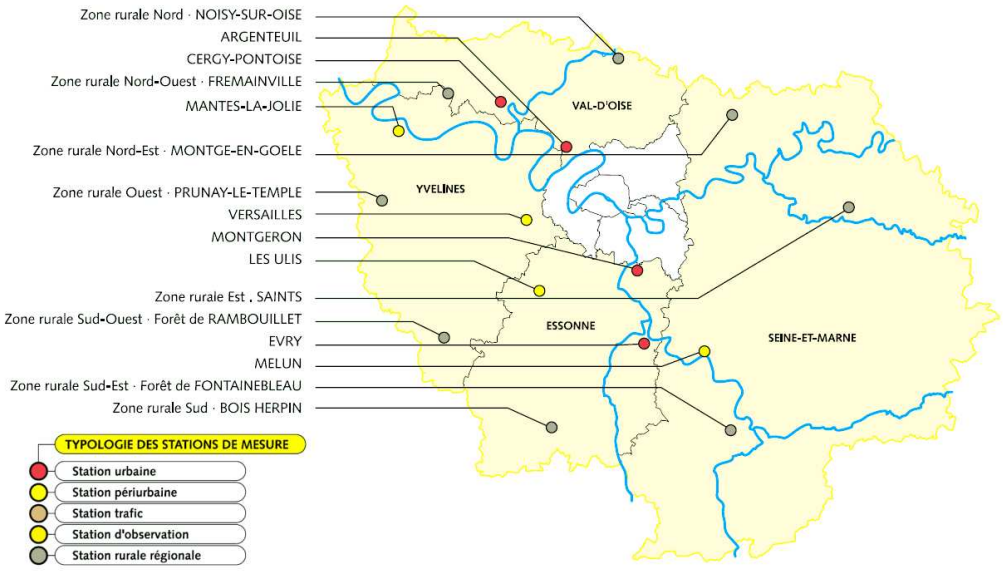


FIG. 6.8 : *Implantation des stations de mesure en grande couronne au 24 juillet 2003 (source : Airparif). En 2001, les observations sont issues des stations rurales régionales de Fontainebleau, Saints, Montgé-en-Goêle, Noisy-sur-Oise, Fremainville, Prunay-Le-Temple et Rambouillet.*

6.2.3 Etude de cas : 25-29 mai 2001

État du panache parisien

L'épisode étudié est un épisode long qui s'étend du 21 au 29 mai 2001 sur la France ainsi que sur la région d'Ile de France. Les figures 6.9 présentent les champs de concentrations d'ozone maximales journalières en surface qui ont été simulées selon les 3 approches de cadastres d'émission des NO_x du sol, et pour la période du 25 mai au 29 mai.

Fin mai 2001, des conditions anticycloniques sont développées sur l'ensemble du territoire français avec la présence d'une dorsale d'altitude et le prolongement de l'anticyclone des Açores en surface (Météo.Hebdo n°21, 2001). Des températures de l'air maximales estivales sont observées sur la majorité du pays (au-delà de 298 K) (Bulletin Climatique, 2001; Météo.Hebdo n°21, 2001). Durant cette période, le panache d'ozone apparaît le 25 mai 2001 sur le sud est de la région parisienne avec la présence d'un front occlus, puis à partir du 26 mai, les conditions anticycloniques sont bien établies sur la France, le panache se place sur l'est de Paris (les 28 mai et 29 mai). Les cartes de vent de Météo.Hebdo n°21 (2001) sont globalement en accord avec le déplacement des champs de concentrations simulées. En annexe D, nous avons mis des comparaisons des analyses météorologiques avec la direction du vent et la vitesse du vent à 240 m, qui ont été simulées par le modèle MM5 et interpolées sur le domaine francilien.
Le 25 mai 2001, on peut voir sur les figures 6.9 que les simulations, quelle que soit l'approche, représentent bien la présence du panache sur le sud est de Paris, les maxima de concentrations d'O_3 ont été notamment détectés par la station rurale de Fontainebleau. Par contre, les valeurs

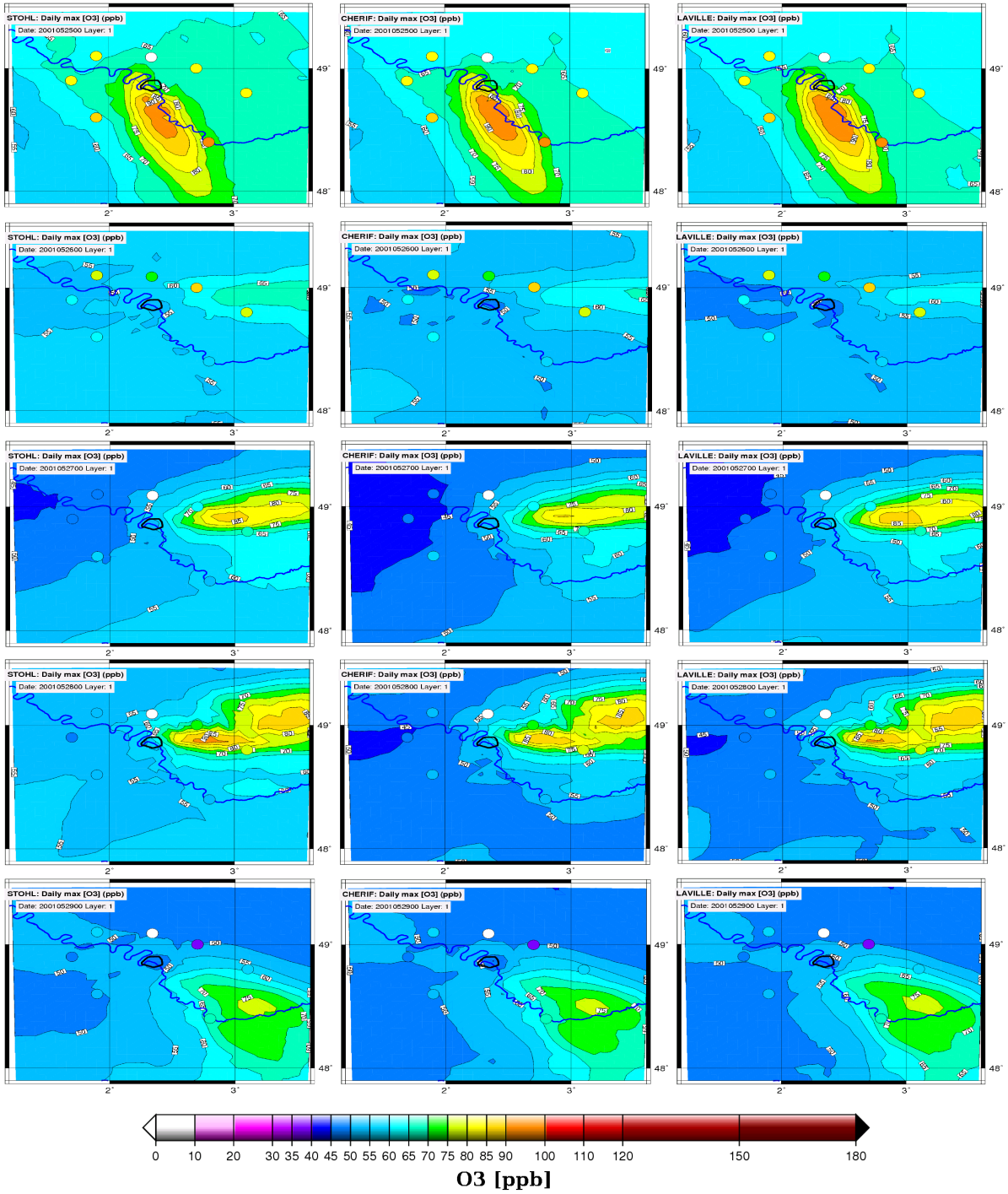


FIG. 6.9 : *Champs de concentrations maximales journalières d'ozone (ppb) les journées du 25/05/2001, 26/05/2001, 27/05/2001, 28/05/2001 et 29/05/2001, et pour les approches STOHL (à gauche), CHERIF (au centre) et LAVILLE (à droite). Les symboles "o" représentent la localisation des stations de surface, la couleur associée est en accord avec les gammes de valeurs sur l'échelle.*

de fond de l'ozone sont sous-estimées d'environ 10 à 15 ppb, due à la sous-estimation des conditions aux limites à partir des simulations avec le domaine "France" pour ce jour et pour le lendemain. Le 26 mai, les conditions anticycloniques sur toute la partie sud-ouest de l'Europe se traduisent par des faibles vents d'ouest. Le panache d'ozone de faible intensité (surplus d'environ 10 ppb d'ozone par rapport aux valeurs de fond) se forme à l'est de l'agglomération. Les observations montrent des valeurs plus élevées à l'est de Paris (Mongé-en-Goêle), mais aussi au nord (Saint-Martin). Les 27 et 28 mai 2001, le panache d'ozone est localisé sur l'est de Paris (Fig. 6.9), en raison des faibles vitesses des vents de secteur Ouest. Ce dernier jour, les simulations restituent bien les concentrations en ozone maximales observées par la station rurale de Saints, qui atteignent 90 ppb. Le 29 mai 2001, une trace frontale se forme sur le nord ouest de la France. Un anticyclone de faible intensité est situé sur la Bretagne et entraîne un flux de secteur vers le sud-est sur l'agglomération parisienne (Fig. 6.9). Le panache d'ozone se retrouve sur le sud est de Paris (Fig. 6.9).

Entre les versions STOHL, CHERIF et LAVILLE, les niveaux de concentrations d'ozone advectés et produits sont variables, en raison des options de simulation utilisées dans le domaine de simulation et aux limites de celui-ci. On remarque que le panache d'O_3 simulé est plus ou moins étendu d'une version à l'autre, suggérant déjà l'influence locale des émissions de NO par les terres arables. Ces différences sont également déterminées par le niveau d'ozone des masses d'air continentales qui traversent l'Ile de France. Ces masses d'air tiennent compte de l'influence des émissions de NO par les terres arables à l'échelle continentale, qui n'est pas la même d'une version à l'autre. Les masses d'air continentales simulées par la version STOHL sont notamment plus riches en ozone, en raison d'une forte influence des émissions de NO à cette échelle. Ces masses d'air à la rencontre de la pollution urbaine vont également influencer la production d'ozone locale.

Émissions de NO et facteurs environnementaux

Si l'on regarde l'état des émissions de NO entre les différentes approches pour la journée du 25 mai 2001, sur les figures 6.10, on remarque d'une part des différences spatiales et d'une autre part, des différences d'amplitude. L'approche STOHL simule des émissions de NO comprises entre 5 et 50 g N-NO ha^{-1} j^{-1}(Fig. 6.10 a), mais celles-ci atteignent 30-40 g N-NO ha^{-1} j^{-1}sur une bonne partie du domaine. L'approche CHERIF offre quelques fortes zones d'émission (Fig. 6.10 b), elles sont localisées dans le sud-ouest, le nord-ouest et l'est parisien. Elles peuvent atteindre des taux d'émission de 70 g N-NO ha^{-1} j^{-1}, cependant la majorité des sources d'émission ont des taux d'émission compris entre 20 et 40 g N-NO ha^{-1} j^{-1}. Si dans les zones périurbaines, les émissions de NO issues de combustion et des terres arables sont du même ordre de grandeur (Fig. 6.10 a-c et d), au sein de l'agglomération les émissions de combustion sont un ordre de grandeur plus élevé.

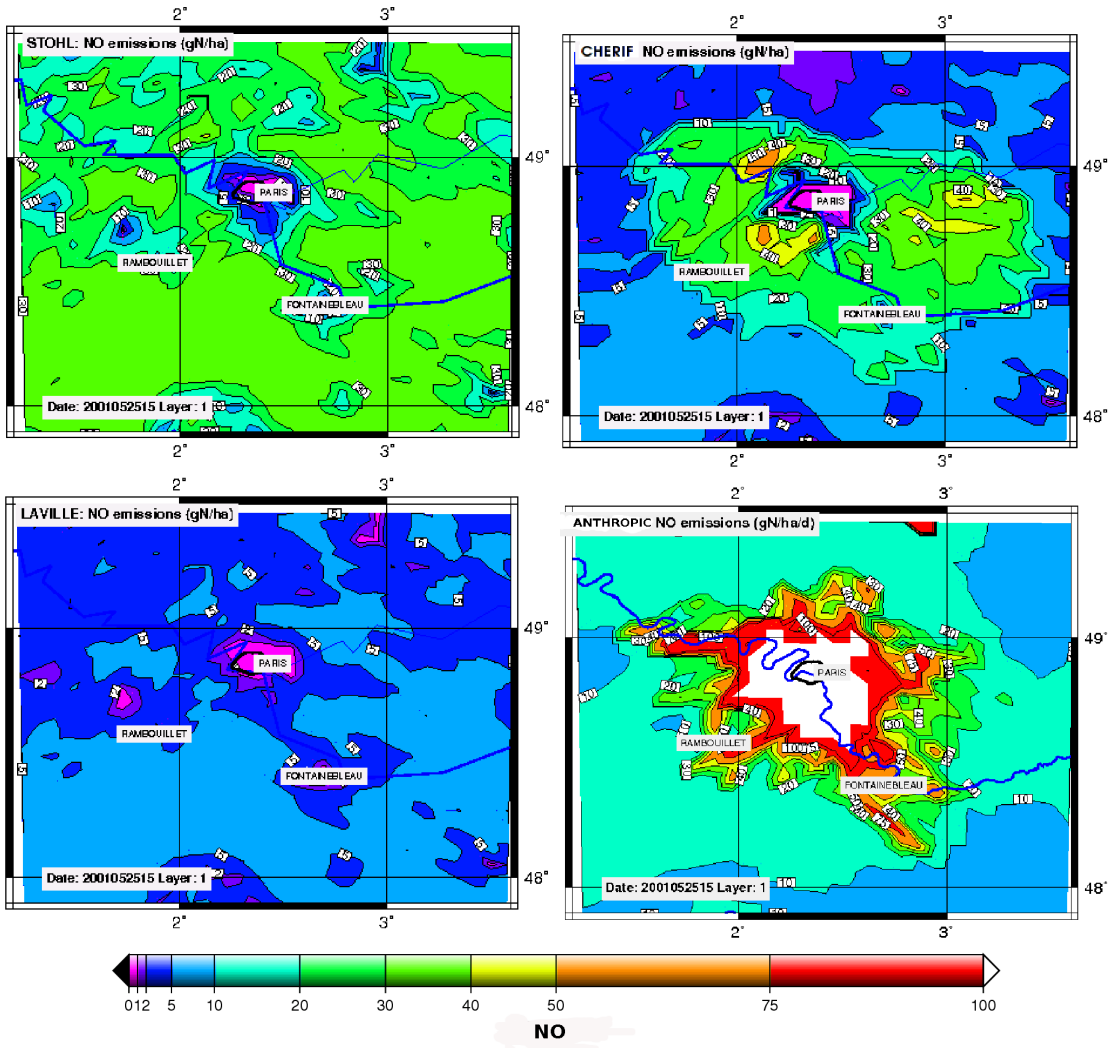


FIG. 6.10 : *Émissions de NO des sols agricoles (en gN ha^{-1} j^{-1}) le 25/05/2001 15h UTC, selon les approches (a) STOHL, (b) CHERIF, (c) LAVILLE. Émissions de NO issues des combustions industrielles et des véhicules fournies par Airparif (d).*

Sur les figures 6.11, nous avons représenté l'évolution des émissions de NO au fil de la journée du 25 mai : en pleine nuit à 0h lorsque les températures du sol sont les plus faibles, avant l'échauffement du sol par le soleil à 6h, au plus fort de l'activité solaire à 12h et durant la décroissance de la température du sol à 18h.

Intéressons-nous aux conditions environnementales pour comprendre l'évolution journalière des émissions de NO. Sur la figure 6.12 a, ce jour-là à 15h UTC, on peut constater des valeurs d'humidité du sol comprises entre 24 et 32%. Les plus faibles valeurs d'humidité du sol sont localisées sur les zones forestières d'Ile de France, car les forêts ont une évapotranspiration plus élevée que les grandes cultures. Globalement, la structure des teneurs en humidité du sol reste

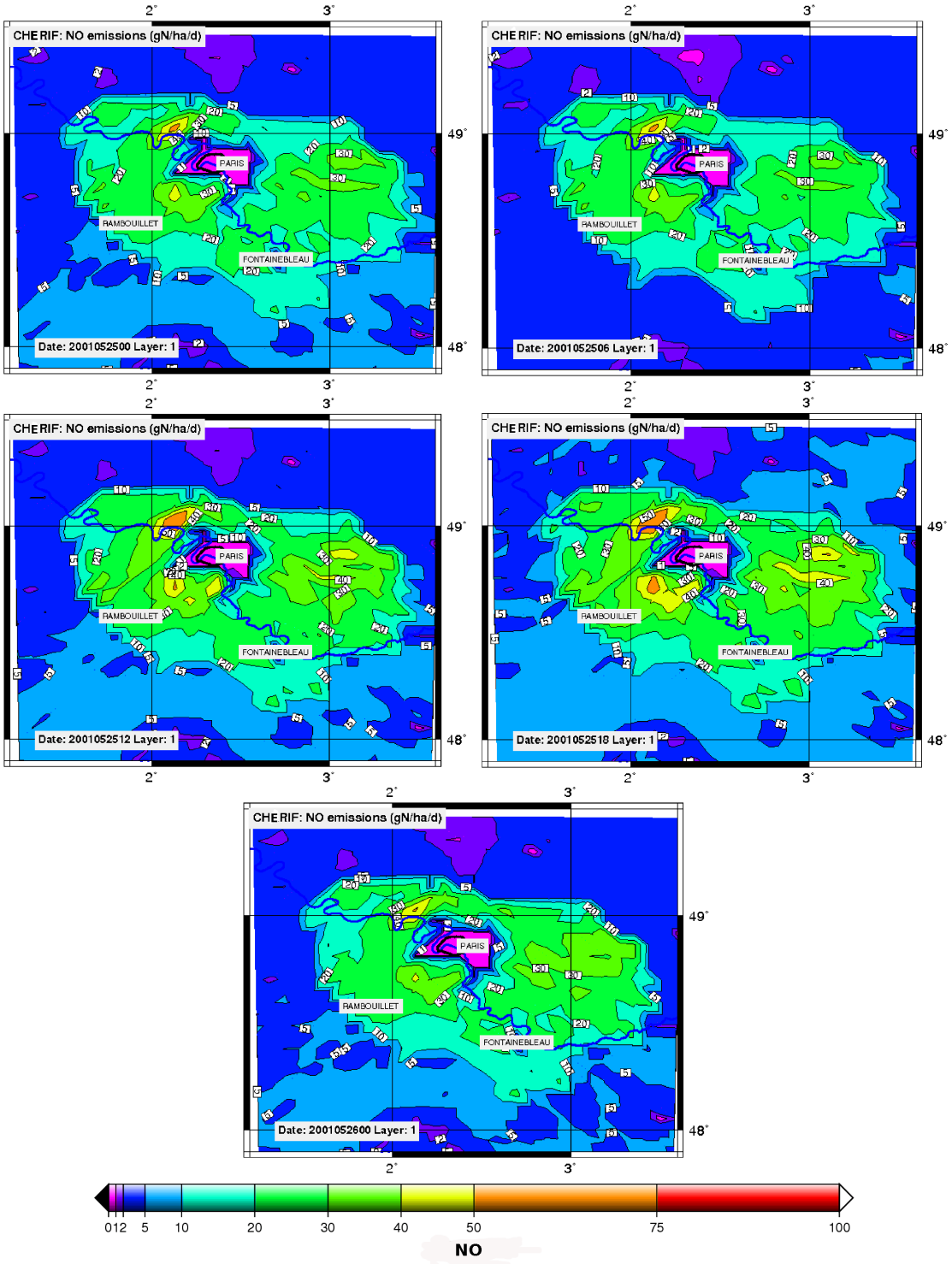


FIG. 6.11 : *Émissions de NO des sols agricoles (en gN ha^{-1} j^{-1}) le 25/05/2001 à 0h, 6h, 12h, 18h et 0h UTC selon l'approche CHERIF.*

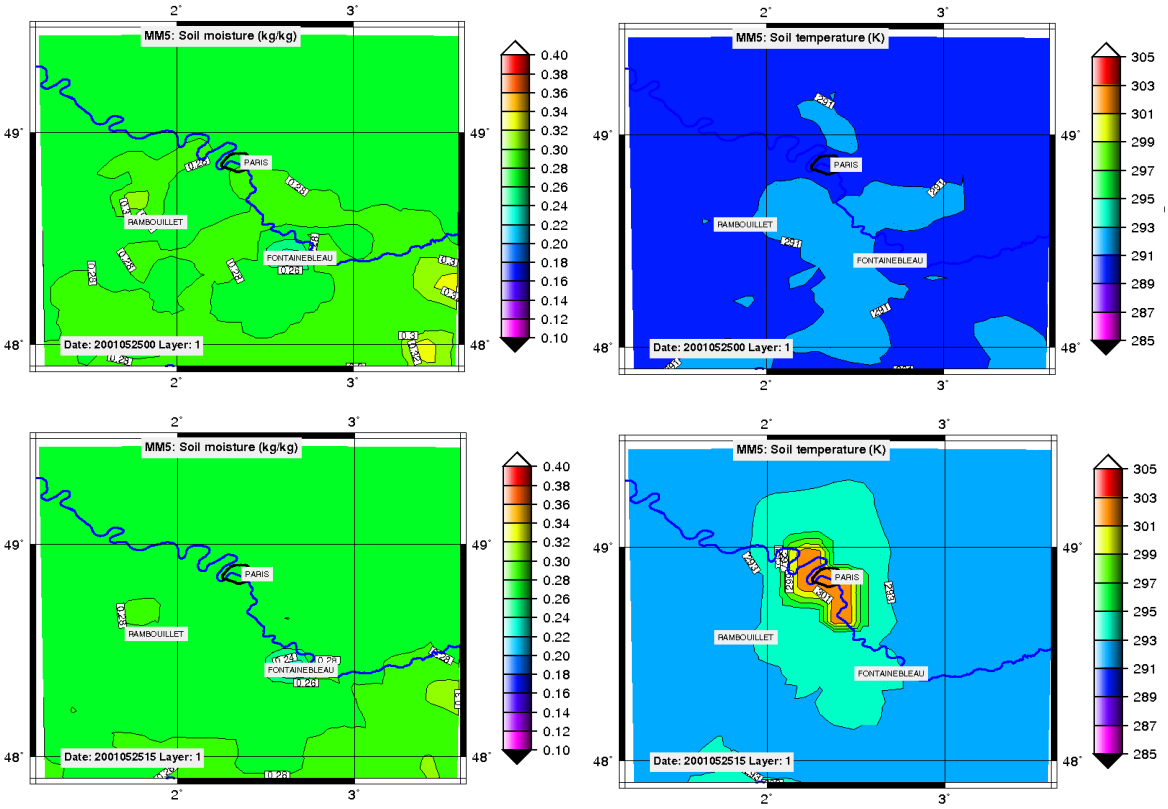


FIG. 6.12 : *Humidité du sol (kg/kg) et température du sol (K) simulées par le modèle MM5/GN5, le 25/05/2001 à 0h et 15h UTC.*

homogène sur la région. Concernant la température du sol (Fig. 6.12 b), elle varie entre 291 et 303 K. On retrouve les valeurs les plus fortes près de la couronne parisienne, car la température du sol dépend notamment de la température de l'air. Cette dernière est généralement plus chaude en zone urbaine qu'en zone rurale, un effet appelé ńăÎlot de chaleurăż. Cet effet est du à trois facteursă : (i) l'humidité du sol plus faible, dû aux bâtiments, diminuant le refroidissement des surfaces par évapotranspiration, (ii), l'albédo des surfaces plus faible, et par conséquence le réchauffement plus élevé des surfaces urbaines par le rayonnement incident, et (iii) les sources anthropiques de chaleur plus importantes au sein de la ville (surtout en hiver).

Au cours de la journée, comme on peut le voir de 0h à 15h UTC du 25 mai sur les figures 6.11 et 6.12, le réchauffement du sol entraîne une hausse des émissions de 10 g N-NO ha^{-1} j^{-1}. La température du sol augmente de 14 K près de Paris et de 4-6 K à une dizaine de kilomètres de la ville, l'humidité diminue faiblement de quelques % sur l'ensemble du domaine. Les émissions de NO sont maximales en début d'après-midi (50-75 g N-NO ha^{-1} j^{-1}en valeurs maximales) dans l'est et l'ouest de Paris, c'est à ce moment là que les conditions climatiques sont les plus chaudes de la journée. En pleine nuit, le sol se refroidit (Fig. 6.12), les taux d'émission sont légèrement réduits, probablement en raison de l'influence des engrais épandus quelques semaines avant.

Impact des émissions de NO sur la pollution photochimique

Les figures 6.13 et 6.15 représentent respectivement les apports absolus de NO_x (= NO + NO_2) et d'O_x (= O_3 + NO_2), pour la période du 25 mai au 29 mai 2001 et pour les 3 approches.

Premièrement, intéressons-nous à l'influence des émissions de NO sur les concentrations de NO_x. Nous remarquons que les surplus de NO_x dus à ces émissions sont plus élevées pour STOHL et pour CHERIF (0.5 ppb à 4 ppb), que pour LAVILLE (0.5 ppb à 1 ppb). Ceci est tout à fait conforme à l'intensité des émissions de NO calculées selon ces trois approches. Pour CHERIF, la zone pour laquelle on enregistre des surplus de NO_x importantes est plus circonscrite par rapport à STOHL. Ceci est dû au fait que la méthode de CHERIF a été appliquée dans une partie centrale du domaine, et que la méthode LAVILLE, fournissant des émissions plus faibles, a été appliquée dans les parties périphériques du domaine.
Quelle que soit l'approche, les surplus de NO_x sont localisés près des zones de terres arables (sud ouest et est de Paris), notamment pour les versions STOHL et CHERIF. Dans une moindre mesure avec la version LAVILLE, les émissions de NO par les sols sont réparties de façon homogène sur l'ensemble du domaine. Pour les versions CHERIF et STOHL, on remarque que les zones d'apports de NO_x, en dehors du panache, sont assez dépendantes du découpage des zones émettrices de NO. En Ile de France, nous avons vu que les zones émettrices sont notamment dans le sud ouest et l'est de Paris. On remarque pour la situation du 29 mai que la présence de la forêt de Fontainebleau segmente fortement la distribution spatiale et l'intensité des surplus de NO_x, puisque les forêts sont de faibles sources de NO. On retrouve ce résultat pour les versions STOHL et CHERIF, cependant l'approche CHERIF a permis de spatialiser les émissions de NO selon UE-Ifen CLC (2000) jusqu'à Fontainebleau et au delà, l'approche LAVILLE est appliquée, favorisant un effet des émissions plus faible. Ainsi, la structure spatiale des émissions de NO et la localisation du panache semblent déterminer la distribution spatiale et temporelle des surplus de NO_x.

On remarque aussi que les surplus de NO_x les plus élevés sont surtout localisés dans le panache de pollution, notamment pour les journées du 28 et 29 mai (quelque soit l'approche). En revanche, on constate des diminutions des NO_x au sein de l'agglomération Parisienne pour tous les jours. Ces deux phénomènes ne sont pas encore élucidés, mais nous faisons l'hypothèse qu'ils sont dus à des interactions chimiques avec les émissions anthropiques et les conditions aux limites :
(i) dans le panache de pollution, nous nous attendons à des teneurs en OH plus faibles, ce qui augmenterait le temps de vie des émissions de NO et donc la concentration des NO_x ;
(ii) l'apport plus élevée en ozone aux conditions aux limites dû aux émissions de NO des terres arables à l'échelle continentale devrait augmenter les concentrations de OH dans le domaine Ile de France, et ainsi diminuer le temps de vie des NO_x d'origine "urbaine" et donc ces concentrations.
En visualisant les différences en concentrations de la famille NO_y (NO_y = NO_x + HNO_3 + PAN + 2 N_2O_5+ HONO + (per)nitrates organiques) au lieu des différences en NO_x, nous devrions nous

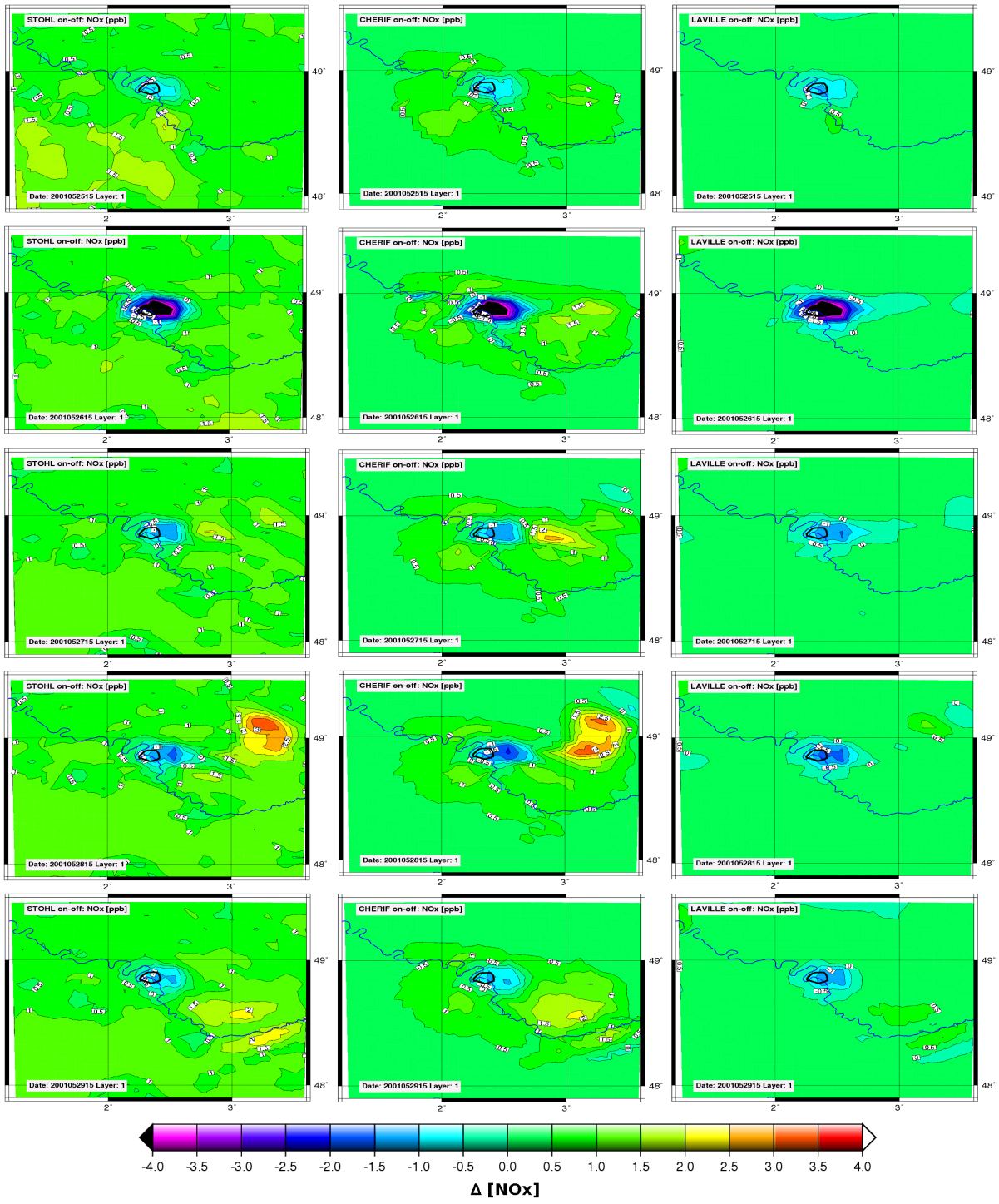


FIG. 6.13 : *Différences absolues de concentrations de NO_x (ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour les approches (à gauche) STOHL, (au centre) CHERIF, et (à droite) LAVILLE. Les 25/05/2001, 26/05/2001, 27/05/2001, 28/05/2001 et 29/05/2001, à 15h UTC.*

affranchir en partie de ces effets, puisque cette grandeur est invariante par rapport aux transformations chimiques entre différents composés azotés... En effet, les surplus très localisés de NO_x dans le panache n'apparaissent plus dans les champs de NO_y. Par exemple, pour le cas du 27 et l'approche STOHL, on constate plutôt une accumulation lente des NO_y dans la direction du vent correspondant aux émissions supplémentaires des NO_x injectées dans le système. En revanche, la diminution au dessus de l'agglomération apparaît toujours pour les NO_y, ce qui reste inexpliquée.

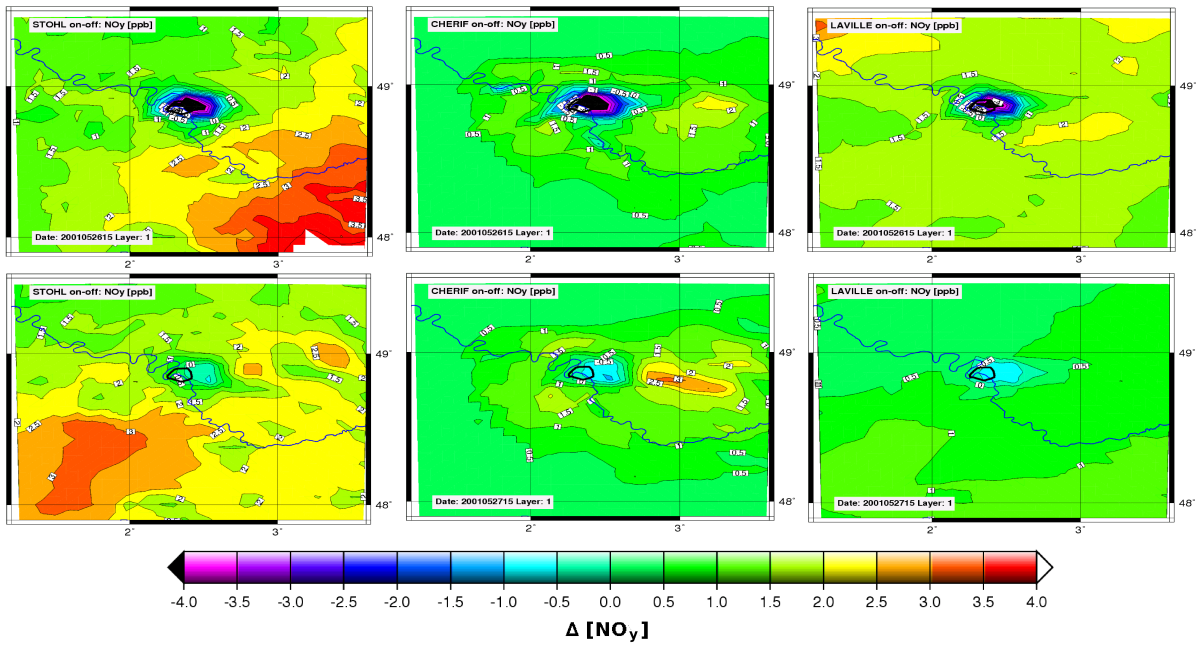


FIG. 6.14 : *Différences absolues de concentrations de NO_y (ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour les approches STOHL (à gauche), CHERIF (au centre), et LAVILLE (à droite). Les 26/05/2001 et 27/05/2001, à 15h UTC.*

Deuxièmement, en s'intéressant aux surplus d'O_x du 25 mai au 29 mai à 15h UTC (Fig. 6.15), on s'aperçoit que les émissions de NO ont surtout tendance à freiner la production d'ozone au coeur du panache et elles créent plutôt un surplus d'ozone en dehors du panache. Ces effets peuvent s'expliquer via les régimes chimiques : "COV-limité et NO_x saturé" qui est attendu au sein du panache, et "NO_x-limité" qui est attendu en dehors du panache (Deguillaume et al., 2008; Menut, 2003).
La situation du 25 mai montre ainsi une influence négative des émissions sur la production d'ozone au sein du panache d'ozone, puisqu'on note une perte d'O_x comprise entre 1 et 7 ppb. Cet effet est très marqué avec la version STOHL où l'on retrouve un sillon de perte plus étendu et plus intense qu'avec les versions LAVILLE et CHERIF. L'influence des masses d'air continentales s'ajoute à cette contribution locale, puisque les différences absolues d'O_x mettent en évidence une contribution variable des émissions de NO sur les masses d'air en amont de Paris mais positive avec un surplus de 1-7 ppb d'O_x. Au cours des 28 et 29 mai, le panache d'ozone

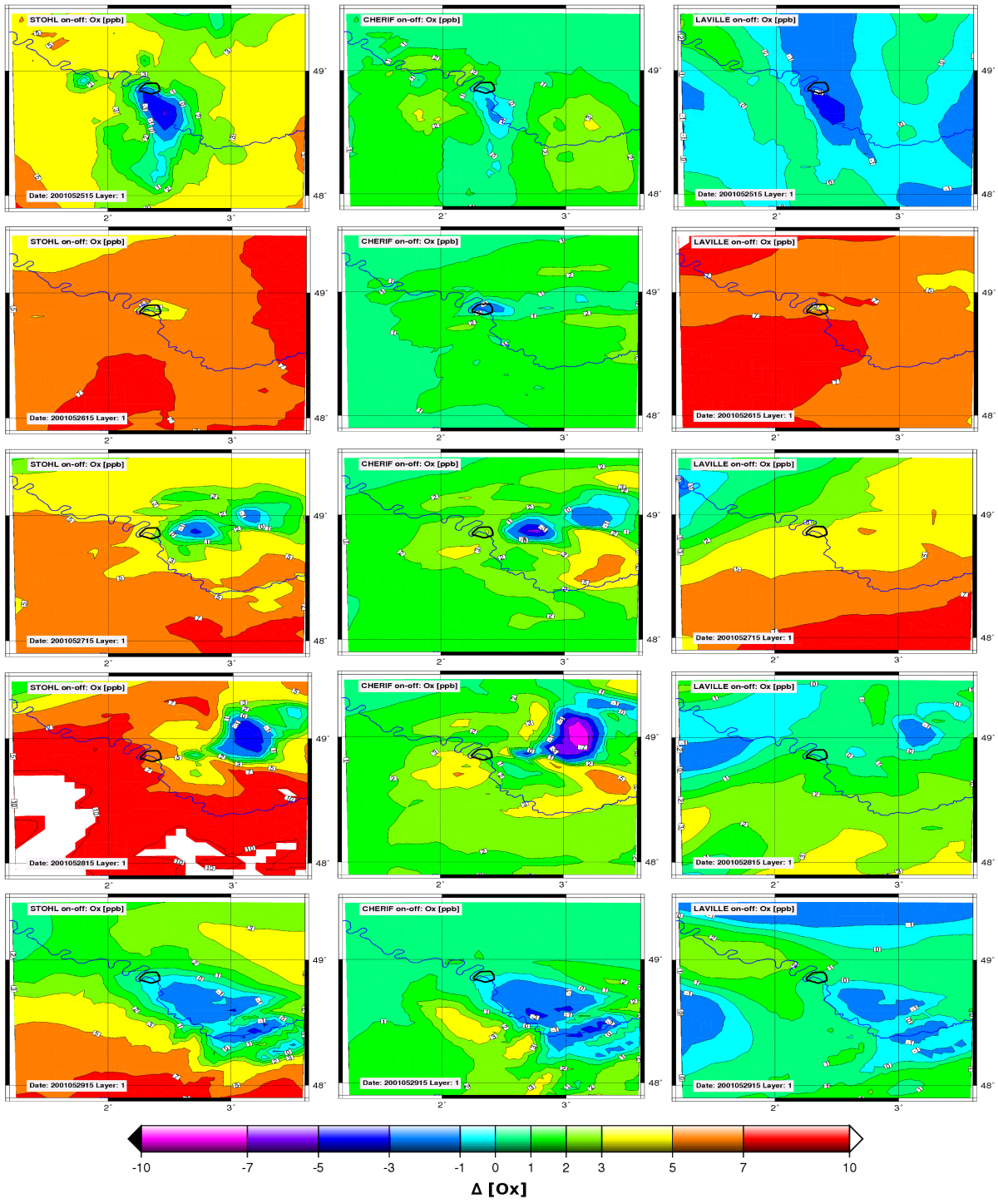


FIG. 6.15 : *Différences absolues de concentrations d'O_x (ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour les approches STOHL (à gauche), CHERIF (au centre), et LAVILLE (à droite). Les 25/05/2001, 26/05/2001, 27/05/2001, 28/05/2001 et 29/05/2001, à 15h UTC.*

s'est déplacé dans l'est de Paris (Fig. 6.9), les émissions de NO contribuent à une destruction d'O_x comprise entre 1 et 10 ppb. La version CHERIF simule la plus forte perte d'O_x (jusqu'à 10 ppb), probablement due à des émissions de NO par les terres arables plus importantes localement à l'est de Paris qui s'ajoutent au panache urbain.
En dehors du panache, on constate que les concentrations de fond d'ozone maximales journalières atteignent 50-60 ppb (Fig. 6.9). Les émissions de NO contribuent fortement à une production d'O_x supplémentaire dans l'est et le sud ouest de Paris, atteignant en valeur maximale jusqu'à 10 ppb avec la version STOHL, puis de 5-7 ppb avec la version CHERIF et enfin, de 3-5 ppb avec la version LAVILLE. On remarque lorsque l'évènement photochimique englobe le domaine, la contribution des émissions de NO est beaucoup plus dépendante des masses d'air traversant le domaine. Aussi, les masses d'air continentales simulées pour les versions STOHL et LAVILLE favorisent des surplus d'O_x plus forts que celles simulées pour la version CHERIF. Ce phénomène est notamment observé durant la journée du 26 mai où le surplus d'O_x est compris entre 7 et 10 ppb pour les deux premières versions.
La situation du 29 mai est marquée par une succession de régimes chimiques "COV-limité" et "NO_x-limité" dans le sillon du panache d'ozone (Fig. 6.9), cela est probablement liée à la présence de la forêt de Fontainebleau et de la proximité de terres arables dans le sud est de Paris si l'on regarde les cartes d'occupation des sols (Fig. 6.7 a-b). Ce phénomène apparaît quelque soit la version de CHIMERE, il met en évidence l'importance des 2 tpes de sources biogéniques (COV, NO_x) dans la production d'ozone. Le régime peut devenir parfois "NO_x-limité" dans le panache à quelques dizaines de kilomètres de Paris.

6.2.4 Étude de cas : 22 avril 2001

Nous nous sommes intéressés à la journée du 22 avril 2001, qui est proche des dates de fertilisation et durant laquelle un panache d'ozone apparaît sur le nord de la région parisienne (Fig. **??**).

État du panache d'O_3 et des émissions de NO

A la fin du mois d'avril 2001, les températures de l'air se radoucissent, variant entre 284 K et 288 K sur le domaine et la vitesse moyenne des vents est comprise entre 1 et 4 ms^{-1} (à 15h UTC, non montré). Les cartes 6.16 fournissent les champs de concentrations d'ozone maximales journalières pour les approches STOHL, CHERIF et LAVILLE. Pour chacune des approches, un panache d'ozone apparaît dans le nord de Paris, avec des concentrations d'ozone autour de 80-90 ppb. Les concentrations d'ozone de fond, proches de 50-60 ppb, simulées par chacune des versions sont en accord avec les observations des stations de surface d'Airparif.

On a vu précédemment que les émissions de NO par les sols agricoles sont relativement intenses à cette période (Fig. 6.2, mois d'avril), car les cultures de printemps, très émettrices de NO, viennent d'être fertilisées, et les conditions d'humidité et de température du sol sont favorables à

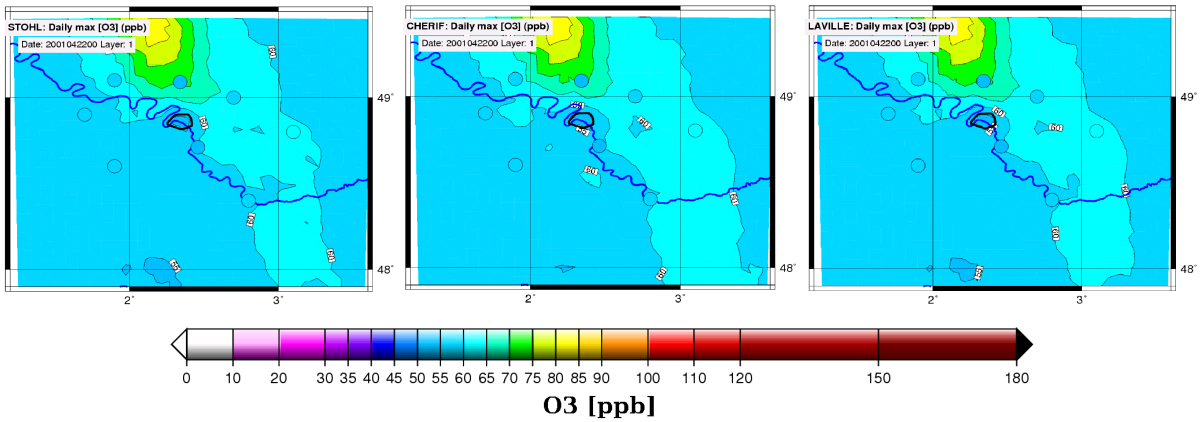


FIG. 6.16 : *Champs de concentrations maximales journalières d'ozone (ppb) selon les approches STOHL (à gauche), CHERIF (au centre) et LAVILLE (à droite). Le 22/04/2001.*

la production de NO. Les figures 6.17 représentent la distribution spatiale des émissions de NO à cette date, pour les 3 approches. La version CHERIF simule des émissions de NO variant de 1 à 30 gN ha^{-1} j^{-1}, ce qui est assez proche des mesures faites au champ sur une telle période (Laville et al., 2005). Ces émissions sont d'un facteur 1.5 à 2 plus faibles que les émissions en fin mai, période beaucoup plus chaude. Ce jour-là, les fortes zones d'émission sont localisées à l'est et au sud ouest de Paris. La version STOHL simule de façon homogène de très faibles émissions de NO de fond de l'ordre du gN ha^{-1} j^{-1}), ceci est dû au fait que l'algorithme de STOHL suppose une période de fertilisation entre les mois de mai et juillet, ce qui n'est pas réaliste pour la région Ile de France. De son côté, la version LAVILLE donne des émissions de NO homogènes comprises entre 1 et 5 gN ha^{-1} j^{-1} sur la majorité du domaine.

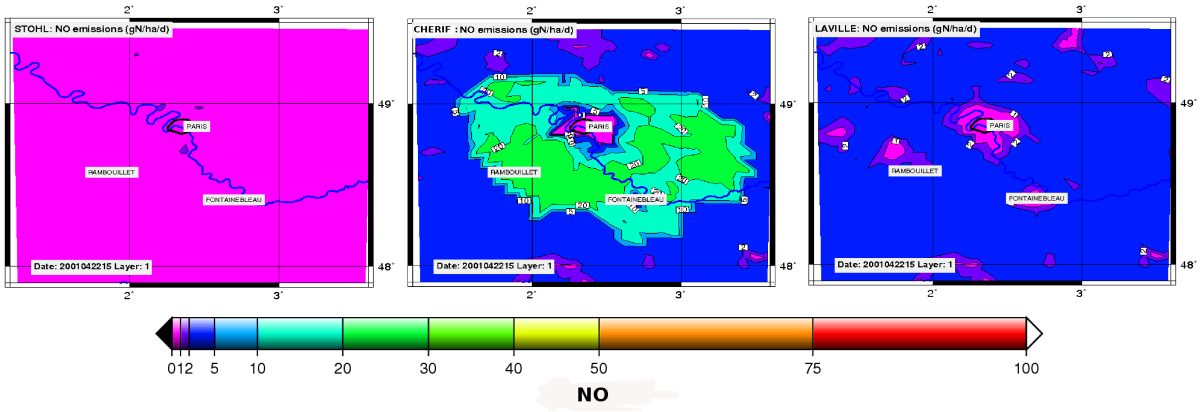


FIG. 6.17 : *Émissionss de NO (en gN ha^{-1} j^{-1}) selon les approches STOHL (à gauche), CHERIF (au centre) et LAVILLE (à droite). Le 22/04/2001, à 15h UTC.*

Impact sur les concentrations de NO_x et d'O_x en surface

L'effet des émissions de NO sur les concentrations de NO_x et d'O_x pour la journée du 22 avril 2001 est représenté sur les figures 6.18.

Concernant les surplus de NO_x, on remarque globalement que les émissions de NO simulées par la version CHERIF contribuent davantage à augmenter les concentrations de NO_x que les émissions simulées par les versions STOHL et LAVILLE. Les surplus de NO_x atteignent localement 1.5 ppb avec la version CHERIF, alors qu'ils restent inférieurs à 1 ppb pour les 2 autres approches. Dans cette figure, la diminution de NO_x en zone urbaine pour STOHL et CHERIF reste encore mystérieuse.

Si l'on regarde maintenant les surplus d'O_x, on remarque des différences notables, avec une contribution positive au delà d'un ppb seulement pour la version CHERIF. Une nouvelle fois, l'influence des émissions de NO sur la production dans le panache est différente de celle en dehors du panacheă : dans le panache d'ozone, localisé au nord de Paris, on note que les émissions de NO ont tendance à diminuer la production d'ozone de 1-3 ppb d'O_x, par contre une faible contribution positive des émissions de NO sur la production d'ozone apparaît localement en dehors du panache. L'impact plus faible sur les concentrations d'ozone que pour la période en fin mai s'explique par les émissions de NO_x des terres arable plus faibles, mais aussi par la production d'ozone moins efficace dû au flux actinique plus faible à cette période de l'année.

6.2.5 Étude de cas : 26 juin 2001

A cette période de l'année, les conditions climatiques (fort rayonnement, faible vent) sont très favorables aux évènements photochimiques. L'épisode étudié est un évènement photochimique long de quelques jours, allant du 25 juin au 29 juin (Elichegaray et al., 2002), durant lequel le seuil d'information a été atteint à maintes reprises. Nous présentons ici uniquement des résultats pour la journée du 26 juin.

État du panache d'O_3 et des émissions de NO

Le 26 juin, les conditions climatiques sont favorables à la pollution photochimique. Une dorsale d'altitude se maintient sur la France. Les hautes valeurs en surface reculent vers l'Europe de l'est. La masse d'air très chaud remonte sur le nord du pays à l'avant du profond thalweg présent sur le proche Atlantique. Ce "marais barométrique" favorise un temps instable, pas forcément sec. La production d'ozone va être conditionnée par les températures caniculaires, dues aux flux de secteur Sud, qui sont présentes sur la région et qui sont comprises entre 303 K et 305 K en valeurs maximales (Météo.Hebdo n°26, 2001) ainsi que les faibles vitesses de vent comprises entre 4 et 5 m s^{-1} (voir dans l'annexe D la comparaison entre les analyses météorologiques et les

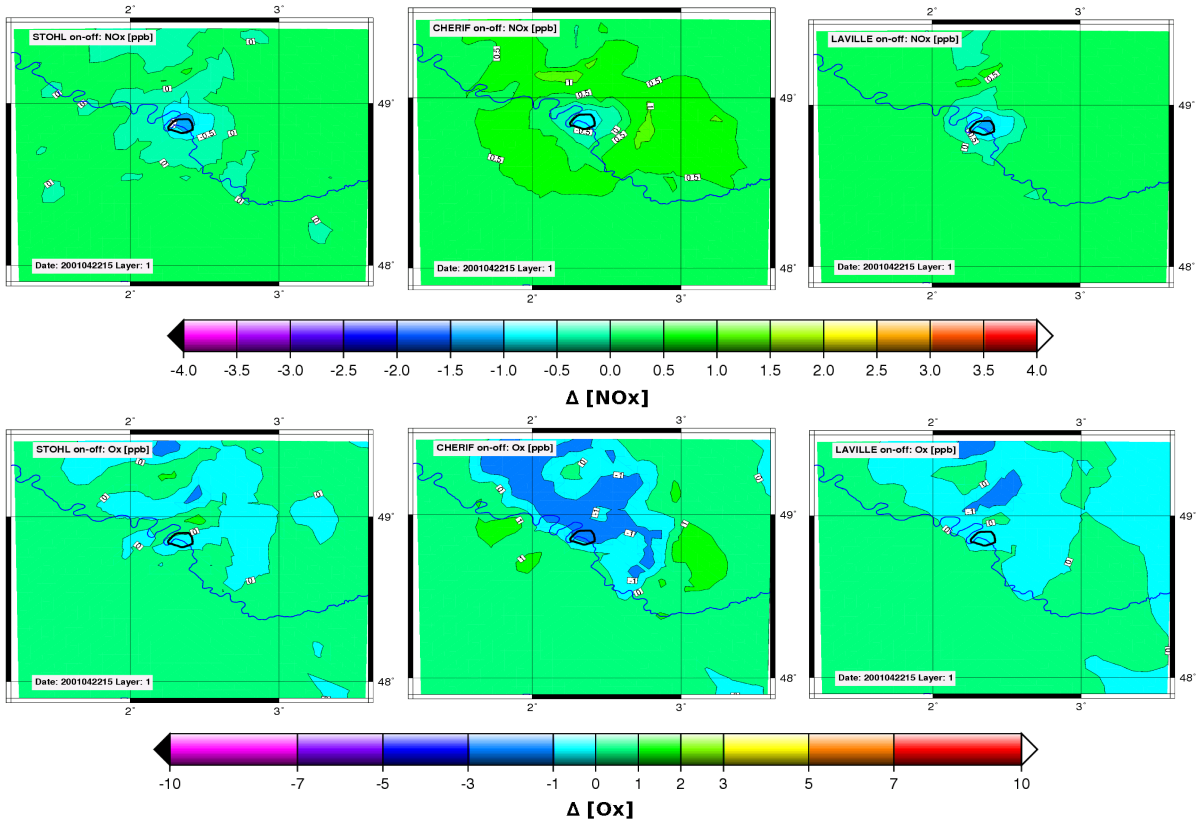


FIG. 6.18 : *Différences absolues de concentrations de NO_x et d'O_x (en ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour les approches (à gauche) STOHL, (au centre) CHERIF, et (à droite) LAVILLE. Le 22/04/2001, à 15h UTC.*

champs de vent issus de MM5). Les champs de concentrations d'ozone maximales journalières sont cartographiés sur les figures 6.19, ils représentent un panache d'ozone formé sur le nord ouest de Paris. Les concentrations y atteignent parfois 110 ppb et elles sont proches de 90 ppb sur la majorité du domaine. Ce résultat varie d'une version à l'autre en raison de leurs conditions aux limites respectives, et probablement en raison de l'influence des émissions de NO locales. On remarque que la version CHERIF simule des maxima d'ozone supérieurs aux versions STOHL et LAVILLE, alors que les émissions de NO sont plus faibles à cette période. Ceci est probablement dû au régime chimique "NO_x saturé" dans le panache. A l'échelle continentale, les fortes émissions simulées par la version STOHL contribuent fortement à augmenter les concentrations d'ozone de fond et ainsi, elles perturbent la production locale d'ozone. A cela s'ajoute l'influence des émissions de NO locales. Si l'on regarde les mesures faites par les stations Airparif (Fig. 6.19), la comparaison des simulations aux observations est plutôt satisfaisante, puisque les fortes concentrations mesurées par les stations rurales de Fremainville et de St-Martin ont été bien représentées par le modèle. Le maxima d'ozone mesuré par la station de Fremainville, compris entre 100 et 110 ppb, a été bien représenté par la version CHERIF.

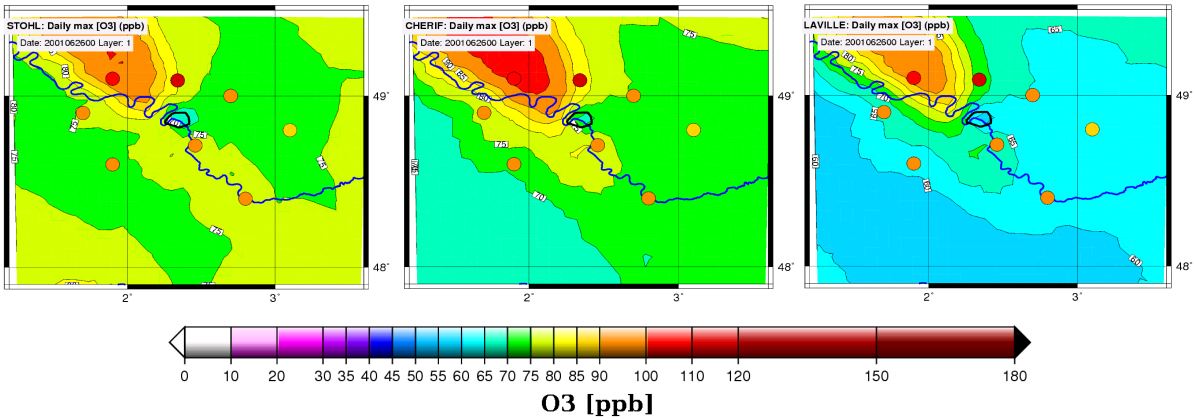


FIG. 6.19 : *Champs de concentrations maximales journalières d'ozone (ppb) selon les approches STOHL (à gauche), CHERIF (centre) et LAVILLE (à droite). Le 26/06/2001.*

A cette période, la version STOHL simule des émissions de NO assez fortes pour le 26 juin 2001, à 15h UTC (Fig. 6.20, autour de 50-75 gN ha^{-1} j^{-1} sur la majorité du domaine, en raison de la forte dépendance climatique des émissions à la température du sol. On voit que les émissions de NO simulées selon la version CHERIF sont nettement plus faibles qu'avec la version STOHL, car à cette période (comme on l'a montré précédemment sur les figures 6.2), les émissions sont réduites en raison des faibles taux d'humidité et de la faible influence des fertilisants. Sur les figures 6.20, les taux d'émission selon CHERIF varient entre 10 et 30 gN ha^{-1} j^{-1} sur l'est et le sud ouest de Paris.

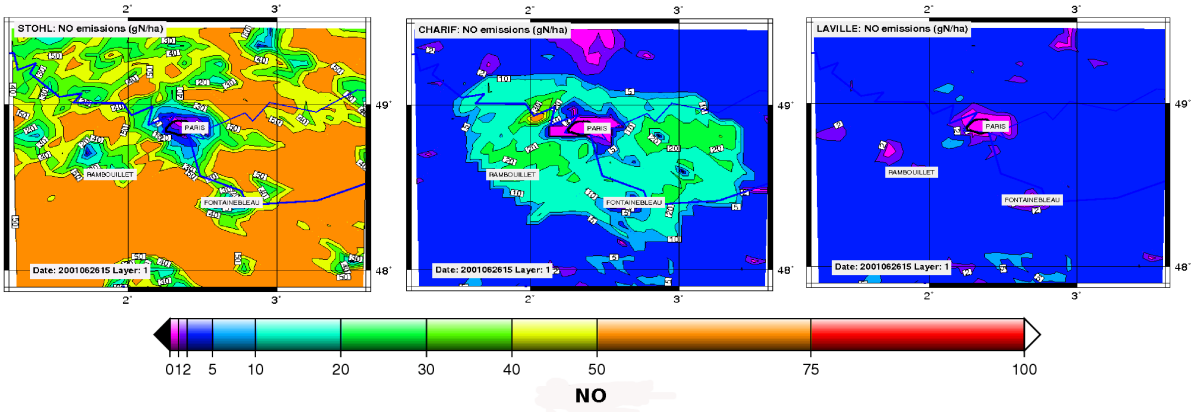


FIG. 6.20 : *Émissions de NO (en gN ha^{-1} j^{-1}) selon les approches STOHL (à gauche), CHERIF (au centre) et LAVILLE (à droite). Le 26/06/2001, à 15h UTC.*

Impact sur les concentrations de NO_x et d'O_x en surface

L'intérêt de regarder l'impact des émissions de NO à cette période est que la fréquence et l'intensité des panaches d'ozone sont plus fortes, aussi la bonne prévision des émissions de NO paraît cruciale. Les figures 6.21 représentent les différences absolues de NO_x et d'O_x avec et sans les émissions de NO par les terres arables.

Impact sur NO_x : La situation du 26 juin 2001 est inversée par rapport à celle d'avril, l'influence des émissions de NO est également hétérogène d'une version à l'autre en terme d'intensité et de structure spatiale (Fig. 6.21). D'un côté, les fortes émissions de NO simulées selon STOHL se traduisent par une augmentation des concentrations de NO_x, comprise entre 0.5 et 2.5 ppb, on retrouve cette dernière valeur notamment dans le sud ouest et l'est de Paris. D'un autre côté, la version CHERIF produit des augmentations de NO_x plus faibles en raison des plus faibles émissions de NO à cette période, les différences absolues sont proches de 1 ppb à l'ouest et l'est de Paris, et autour de 0.5 ppb sur la majorité de la région (Fig. 6.21). L'utilisation de la version LAVILLE en dehors de l'Ile de France contribue à cette faible augmentation de NO_x (0.5 ppb). La version LAVILLE montre une réponse homogène proche de 0.5 ppb sur l"ensemble du domaine.

Impact sur O_x : Pour STOHL, on remarque surtout un apport très fort d'ozone dans la partie sud du domaine, dû aux fortes émissions de NO des sols simulées dans les régions céréalières du centre de la France. Or, pour le mois de juin ces émissions sont sans doute surestimées dans la version STOHL. En revanche, pour CHERIF et LAVILLE, les apports d'ozone depuis l'extérieur sont assez similaires avec ou sans émissions des terres arables. Pour CHERIF, il y a une légère augmentation de l'ozone dans le panache du aux émissions de NO, ce qui contraste avec l'effet négatif d'émissions supplémentaires de NO_x constatés à d'autres occasions. Apparemment, le régime chimique dans le panache est moins saturé en NO_x, cette fois-ci probablement dû aux sources de radicaux plus élevées (rayonnement plus intense à cette saison, concentrations d'ozone élevées).

6.2.6 Discussion

Sensibilité aux conditions aux limites

Nous avons vu qu'il était difficile de mettre en évidence l'influence locale des émissions de NO sur la production d'ozone, en raison de l'application de différents jeux de conditions aux limites pour réaliser les simulations. Aussi nous avons réalisé quelques tests de sensibilité pour mieux comprendre les influences des émissions.

Le premier test a consisté à forcer la version francilienne CHERIF avec les différents jeux de conditions aux limites nationales (STOHL, LAVILLE, LAVILLE-régional). Les figures 6.22 représentent les champs de concentrations d'ozone maximales journaliers simulées avec la ver-

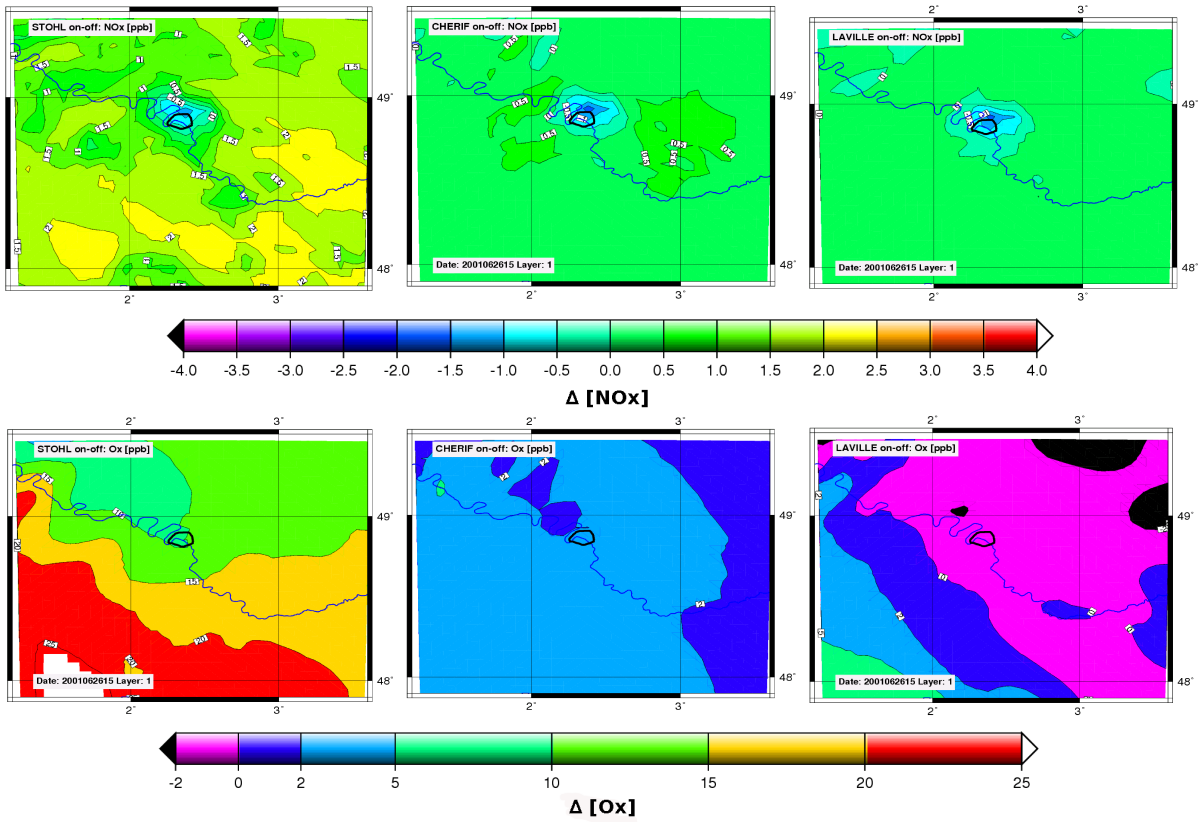


FIG. 6.21 : *Différences absolues de concentrations de NO_x et d'O_x (ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour les approches (à gauche) STOHL, (au centre) CHERIF, et (à droite) LAVILLE. Le 26/06/2001, à 15h UTC.*

sion CHERIF et en utilisant les conditions aux limites de STOHL, de LAVILLE-régional et de LAVILLE. Les conditions aux limites de STOHL favorisent une amplification des régimes chimiques présents, c'est à dire une destruction plus forte des concentrations d'O_x au coeur du panache (jusqu'à 5 ppb en moins) et une production supplémentaire en O_x (5 ppb au maximum) aux alentours du panache et au-dessus des zones de terres arables à l'est et à l'ouest de Paris. Avec l'utilisation des conditions aux limites de LAVILLE, cette tendance se retrouve au coeur du panache (5 ppb en moins), mais aux alentours du panache, la contribution de émissions de NO sur les concentrations d'O_x est moins amplifiée. Ce test montre alors que si la structure de l'impact sur les champs d'ozone dépend de facteurs locaux (distribution des émissions, régimes chimiques en fonction du type des masses d'air), les valeurs absolues des perturbations sont fortement déterminées par l'advection de l'ozone, influencée à son tour par les émissions de NO_x des terres arables à plus marge échelle.

Un second test a été d'appliquer le même jeu de conditions aux limites (LAVILLE) sur les 3 versions afin de mettre en évidence l'influence locale des émissions de NO sur la production d'ozone. Les figures 6.23 représentent les champs de concentrations d'ozone obtenus avec la

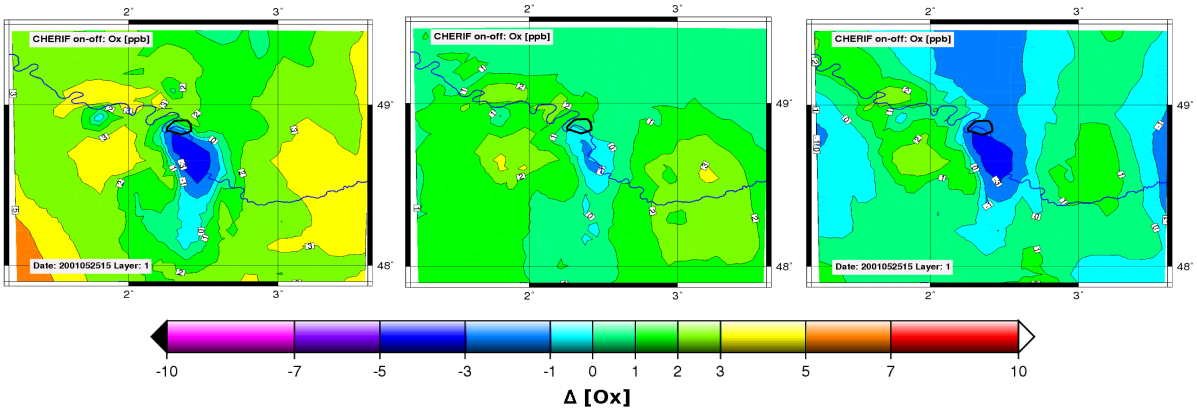


FIG. 6.22 : *Différences absolues de concentrations d'O_x (ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour l'approche CHERIF selon les conditions aux limites de STOHL (à gauche), de LAVILLE-régional (au centre) et de LAVILLE (à droite). Le 25/05/2001, à 15h UTC.*

version STOHL, la version CHERIF et la version LAVILLE. Sur la majorité du domaine, on note une production d'ozone plus importante avec STOHL, qu'avec les autres versions. Cependant, la version CHERIF contribue plus fortement localement à la production d'ozone, avec 2 ppb au maximum sur l'ouest et l'est de Paris, probablement liée à des émissions de NO plus fortes pour cette version au mois de mai.

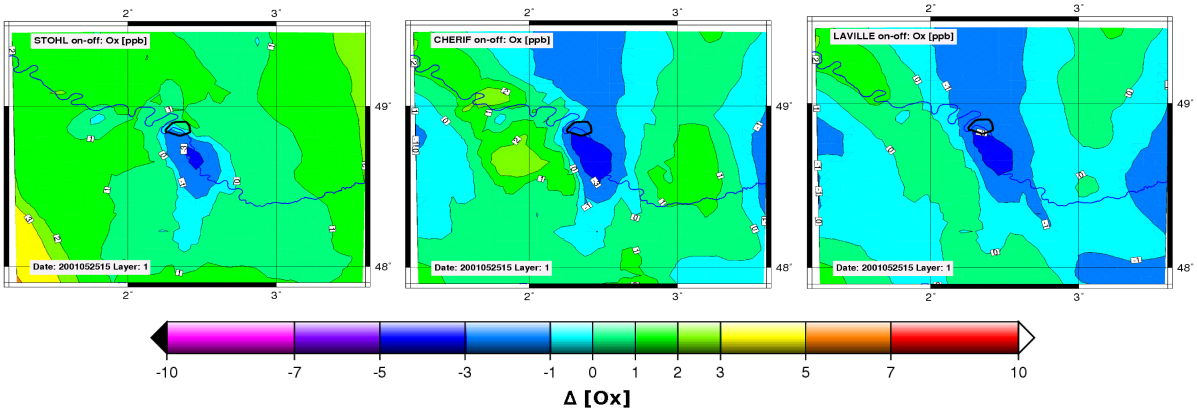


FIG. 6.23 : *Différences absolues de concentrations d'O_x (ppb) entre les versions avec et sans biogéniques pour les approches STOHL (à gauche) et CHERIF (au centre) et LAVILLE (à droite). Le 25 mai 2001, à 15h UTC.*

6.3 Synthèse et conclusion

Ce chapitre a présenté une première tentative d'application d'un cadastre biophysique d'émission de NO, CHERIF, dans un modèle de chimie transport. Il illustre l'influence de la variabilité

saisonnière et spatiale des émissions de NO par les sols sur la production d'O_3 à l'échelle régionale. Les résultats montrent qu'en dehors du panache d'O_3, les émissions de NO peuvent augmenter les concentrations de NO_x de <1 à 3.5 ppb et d'O_3 de 1 à 7 ppb selon les conditions environnementales, alors que les approches disponibles dans CHIMERE (STOHL et LAVILLE) simulent un apport de NO_x compris entre <1 à 3.5 ppb, et un apport d'O_x compris entre 1 et 25 ppb (Tab. 6.24). Au sein du panache d'O_3, les surplus d'O_x peuvent être négatifs comme positifs mais ils sont plus faibles en valeurs absolues (Tab. 6.24) ; l'effet des émissions de NO sur la production d'O_3 est interprété à partir des régimes chimiques "NO_x-limité" et "NO_x-saturé". Les résultats obtenus avec l'approche CHERIF sont considérés comme les plus réalistes, car prenant en compte le plus précisement les facteurs qui déterminent les émissions de NO des terres arables.

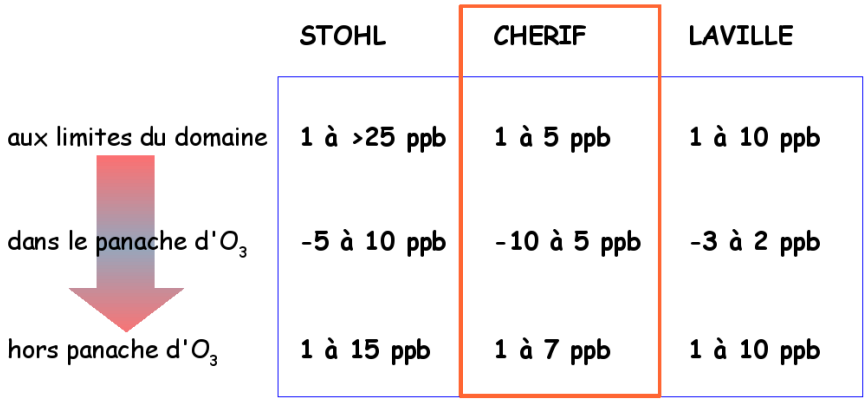


FIG. 6.24 : *Synthèse des surplus d'O_x sur la dizaine d'épisodes photochimiques étudiés d'avril à juin 2001 et pour les approches STOHL, CHERIF et LAVILLE.*

Les résultats sont dépendants à la fois des cycles photochimiques troposphériques locaux et continentaux, puisque d'un côté, les conditions climatiques et les pratiques culturales effectuées perturbent l'intensité du processus d'émission de NO (selon la saison), et d'un autre côté, l'état des masses d'air (plus ou moins d'ozone) va influencer l'impact des émissions de NO sur la production locale de l'ozone. En plus, nous avons pris en compte l'effet des émissions du NO des terres arables sur la production photochimique de l'ozone à plus large échelle et l'advection de l'ozone vers l'Ile de France.

Ces premiers résultats sont encourageants, puisqu'ils montrent le rôle crucial des sols agricoles dans le bilan de l'ozone à l'échelle régionale. Ils montrent la nécessité d'une prise en compte très détaillée, et spatialement et temporellement résolue des phénomènes afin de pouvoir prendre en compte l'interaction entre émissions de type urbain/industriel et des sols. Des tests complémentaires seraient nécessaires comme évaluer l'influence des émissions de NO sur la production d'ozone pour des périodes exceptionnelles comme août 2003, ou évaluer cet impact pour des périodes plus longues, de l'ordre de la saison, afin d'asseoir la représentativité statistique des résultats obtenus.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire se situe bien dans l'une des problématiques scientifiques actuelles visant à mieux comprendre les processus d'interface, et plus précisément les échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère ainsi que les intéractions entre zone rurale et zone urbaine. Il avait pour but de proposer des solutions et des orientations sur la description des émissions de NO par les sols agricoles à l'échelle régionale, en mettant en évidence l'influence des conditions du milieu sur la dynamique spatio-temporelle des émissions de NO par les sols agricoles, et ses conséquences pour la prévision de qualité de l'air. Nous reprenons ci-dessous les conclusions par partie et proposons ensuite quelques pistes d'amélioration au travail entrepris.

Dans le chapitre 4, nous présentons l'implémentation de l'algorithme d'émission de NO de Laville et al. (2005) dans le modèle agro-environnemental CERES-EGC (Gabrielle et al., 2006a), qui a fait l'objet d'une publication dans la revue *Nutrient Cycling in Agroecosystems* (Rolland et al., 2008). L'algorithme de production de NO par la micro-flore du sol est fonction d'une vitesse de nitrification dépendante des variables environnementales : la température du sol, l'humidité du sol et la concentration en ammonium, que le modèle CERES-EGC est capable de simuler. Le modèle a permis de simuler des émissions de NO journalières pour différents scénarios (pratiques culturales, sols et climats), de modéliser la croissance et la récolte de la culture ainsi que d'autres composantes environnementales (flux azotés, lessivage des nitrates). Nous avons introduit une couche de quelques centimètres d'épaisseur en surface de sol du modèle afin d'améliorer la prévision du déclenchement et de l'amplitude des pics d'émissions de NO, en réponse à des conditions climatiques extrêmes, comme la réhumectation d'un sol asséchée. Nous avons testé le modèle CERES-EGC sur 4 jeux de données couvrant différents jeux de pratiques culturales, types de sol, et climats, et sur 4 années différentes. Nous avons obtenu un accord satisfaisant entre les simulations et les observations de flux de NO, démontrant a posteriori l'intérêt d'introduire une couche fine en surface. Sur toute la période de croissance (de 6 à 11 mois selon la culture), les émissions de NO cumulées varient entre 0.5 et 4.5 kgN ha^{-1} pour les cultures de maïs et de blé, correspondant à des facteurs d'émission de 1 à 2% de l'azote total épandu.

Le chapitre 5 présente le travail de spatialisation des émissions de NO sur la région Ile de France, à l'aide du modèle CERES-EGC, sous la forme d'un article qui sera soumis très prochainement à la revue *Environmental Pollution*. Ce travail a nécessité de mettre en oeuvre diverses compétences : agronomique, météorologique, pédologique, géomatique, informatique et atmosphérique, qui existent entre l'unité INRA EGC et le LISA, et s'est appuyé sur des méthodes de systèmes d'informations géographiques et un ensemble de bases de données. Les émissions de NO ont été calculées avec le modèle CERES-EGC, à un pas de temps journalier, pour chaque unité de simulation qui est représentative d'un pédopaysage. L'utilisation de données météorologiques issues d'un modèle méso-échelle sur un maillage régulier a contribué à améliorer la spatialisation des émissions de NO, et a abouti à la construction d'un cadastre à haute résolution (CHERIF) potentiellement compatible avec CHIMERE.
Ces travaux ont montré une forte variabilité spatio-temporelle des émissions de NO à l'échelle d'une région. Les émissions sont notamment intenses des mois de mars à juin en raison des pratiques culturales effectuées et des conditions climatiques. Les plus forts pics ont notamment lieu en mai mais le mois d'avril reste le mois le plus émetteur en cumulant les émissions. Le reste de l'année, un niveau de fond varie entre 1 et 5 g N-NO ha^{-1} j^{-1}selon la saison. De plus, les régions fortement émettrices en Ile de France sont l'est et l'ouest de Paris, en raison de la présence de sols limoneux favorables à la production de NO. En Ile de France, les émissions ont représenté 2761 t N-NO et 5.1 kg N ha^{-1} sur 14 mois, ce qui correspond à un facteur d'émission de 3.4% pour une fertilisation moyenne de 150 $kgNha^{-1}$.

Dans le chapitre 6, nous fournissons une première tentative d'application du cadastre biophysique CHERIF, obtenu au chapitre 5 dans un modèle de qualité de l'air, CHIMERE. Nous avons évalué le rôle des émissions de NO spatialisées avec CERES-EGC sur la pollution photochimique modélisée avec CHIMERE, et comparé à des méthodologies d'émissions de NO existantes ('STOHL' et 'LAVILLE'), basées sur des modules climatiques et statistiques, et non biophysiques. Ce travail d'application a demandé de spatialiser les émissions de NO sur un maillage régulier (SIG) et d'estimer les émissions de NO journalières sur un pas de temps horaire. Pour illustrer l'influence des émissions de NO sur la production d'ozone, nous nous sommes intéressés à des périodes photochimiques intenses (mai et juin) ou de production d'ozone exceptionnelle pour la saison, mais plus proche des apports d'engrais (avril). Les résultats ont montré des contributions positives et négatives des émissions de NO sur la production d'ozone, selon l'état des masses d'air et selon la saison. Les pics photooxydants apparaissent le plus souvent quand les concentrations de fond d'ozone interagissent avec le panache urbain riche en précurseurs (Solmon, 2004). Nous avons essayé d'estimer la contribution des émissions de NO lors de ces évènements photochimiques. Dans le panache d'ozone, la contribution est le plus souvent négative à cause d'un régime "COV-limité" comme des travaux antérieurs le laissaient prévoir (Dérognat, 2002; Sillman, 1999). Les émissions de NO ont tendance à favoriser une destruction d'O_x (O_x= NO_2 + O_3) comprise entre 1 et 9 ppb, et les plus fortes pertes d'O_x apparaissent le plus souvent durant les journées les plus chaudes (situations en mai et juin). En dehors du panache, une contribution est en revanche le plus souvent positive au fur et à mesure que l'on

s'éloigne de l'agglomération (régime "NO_x-limité") comme nombre de travaux l'on déjà montré dans des modèles de chimie transport (Sillman and Samson, 1993). Cet apport peut atteindre jusqu'à 7 ppb d'O_x supplémentaire en période chaude (résultat basé sur les prévisions du cadastre biophysique CHERIF), et jusqu'1 ppb en pleine période de fertilisation (mois d'avril).

Intérêt de l'approche :

Jusqu'à présent, l'estimation des sources de NO agricoles dans les modèles de chimie-transport était basée sur celle de facteurs d'émission, donnant un effet moyen sur une région ou un pays à partir de statistiques sur l'utilisation des engrais. L'intérêt de l'approche développée ici est de fournir une représentation beaucoup plus fine de la variabilité dans le temps et dans l'espace de ces émissions, et de leur influence sur la qualité de l'air. Elle produit également des flux plus réalistes, dans la mesure où elle prend en compte de façon explicite les processus biogéochimiques à l'origine des émissions, de même que de leur régulation via la gestion des agro-écosystèmes. La méthodologie sous-jacente pour le cadastre apparaît réalisable en terme de coûts pour une utilisation opérationnelle, étant donné que la plupart des bases sont disponibles et diffusées par des organismes publics (au niveau Français ou Européen). Une mise à jour des données pourrait d'ores et déjà être envisagée puisqu'un recensement général agricole (surfaces et pratiques culturales) est disponible pour l'année 2006.

L'approche développée pourrait être appliquée aux échelles plus larges : nationale, européenne ou globale, comme les travaux de Kesik et al. (2005) l'ont initié. Ce travail demanderait de simuler les émissions de NO sur des unités de simulation plus larges afin de limiter le nombre de calculs. A l'échelle nationale ou européenne, on envisagerait par exemple une à deux unité(s) de simulation par région, qui seraient représentatives des types de sol majoritaires rencontrés à l'échelle régionale. De nombreuses bases de données sont disponibles à l'échelle européenne (types de sol, (King et al., 1994) ; occupation des sols, (UE-Ifen CLC, 2000)). L'utilisation de données météorologiques issues d'un modèle méso-échelle comme le modèle MM5, serait également idéale pour une telle application.

L'approche développée pourrait aussi participer à mettre en place des stratégies de réduction des émissions de NO par les sols agricoles, en vue de réduire l'impact de l'agriculture sur la composition atmosphérique - éventuellement en se basant sur des scénarios de changement climatique.

Pour diminuer les émissions de NO, nous pouvons jouer sur 2 paramètres : les périodes d'apport d'engrais (via l'effet de la température) et les quantités d'engrais apportées. La généralisation de la 'méthode du bilan' pour optimiser l'efficience d'utilisation des engrais azotés par les cultures permettrait certainement de réduire les émissions. Cette mesure pourrait être testée avec le modèle CERES-EGC, qui peut appliquer une telle règle de décision dans ses simulations (plutôt qu'une dose fixe prescrite d'avance). Le fractionnement des apports d'engrais (par rapport

à un apport unique et important en début de culture), basé sur le principe "l'azoté apporté = l'azote exporté", réduirait également les émissions de NO plutôt que la fertilisation actuelle. Pallius (2004) a réalisé ce test sur une année, ce qui a permis de diminuer de 4.2% les émissions de NO. La diminution de la surface agricole utile (SAU) des cultures les plus consommatrices d'azote, comme le blé ou le maïs pourrait également être bénéfique en terme de réduction d'émissions. Il faudrait alors privilégier des cultures non fertilisées comme les pois - tout en sachant que la marge de manoeuvre est réduite du fait de contraintes agronomiques et économiques.

Au-delà des mesures de réduction à appliquer de façon uniforme sur les parcelles, l'intérêt d'une approche spatialement explicite est de fournir un levier supplémentaire en ciblant des zones géographiques dont l'impact sur la formation d'ozone est particulièrement fort. Cette notion de différenciation spatiale des impacts agricoles en fonction du positionnement géographique de la parcelle 'source' est en train d'émerger fortement dans la problématique de l'évaluation environnementale des activités agricoles, et trouve par exemple une expression concrète dans la définition des zones de protection des captages d'eau en application de la directive-cadre Européenne sur l'eau. Une approche similaire pourrait donc être envisagée par rapport à la pollution atmosphérique, à partir de notre travail. Une stratégie de réduction des émissions pourrait ainsi consister à réduire les doses d'engrais dans les zones les plus émettrices (de par leur potentiel climatique et pédologique), comme l'Est du bassin Parisien, ou favoriser des cultures moins consommatrices d'azote (comme le pois), ou à cycle d'hivernal plutôt qu'estival.

Concernant l'application dans le modèle de chimie transport, l'évaluation du cadastre biophysique CHERIF sur une plus longue durée permettrait d'évaluer une tendance saisonnière (mars à août) en terme d'impact sur la production d'O_3. Il serait intéressant d'étudier des périodes plus exceptionnelles comme août 2003, car au mois d'août les émissions de NO_x peuvent augmenter après la récolte lorsque les résidus sont laissés au sol ou enfouis. Il faudrait alors estimer les émissions de NO_x pour cette période et évaluer leur impact sur la formation photochimique.

De plus, l'application de CHERIF sur des scénarios de changement climatique apporterait des éléments de réponse dans l'effort actuel visant à maîtriser le changement climatique. Nous avons utilisé le cadastre d'émission de NO pour réaliser un test simplifié sur les flux de NO de l'impact d'une augmentation de température de l'air de 2°C. Ce test a montré une diminution des émissions de NO par les cultures de maïs au mois de mai, en raison du manque d'humidité dans le sol (hausse de l'évaporation), et une augmentation des émissions pour le blé (qui ont lieu plutôt en avril) en raison de conditions climatiques favorables à la production de NO (hausse de la température).

Une autre application consisterait enfin à faire un calcul du forçage radiatif régional lié à l'augmentation de la concentration en ozone (c'est-à-dire le réchauffement produit par l'ozone) en intégrant les autres précurseurs. A l'échelle globale, la contribution des émissions de NO_x

au forçage radiatif, depuis le siècle dernier jusqu'à nos jours, a été évalué à 0.6 W m^{-2}. Notre cadastre permettrait d'évaluer la contribution régionale au forçage radiatif de l'O_3 sur une année, voir plusieurs années si l'on recalcule les émissions à partir de données météorologiques disponibles et un historique des pratiques culturales. De plus, il serait intéressant d'utiliser un modèle de chimie-transport intégrant les autres précurseurs, qui pourrait être couplé à un modèle de transfert radiatif prenant en compte l'évolution verticale du forçage radiatif de l'ozone dans la colonne troposphérique en fonction de l'évolution verticale de la température de l'air.

Amélioration de notre contribution :

Concernant le processus d'émission de NO, de récents travaux d'incubations (en conditions contrôlées), réalisés par Patricia Laville (INRA EGC) ont récemment permis de montrer qu'il n'existait pas de relation linéaire entre la production de NO et la vitesse de nitrification ($NO = a \times N_i$). Les optimums de nitrification et de production de NO en humidité n'auraient pas les mêmes ordres de grandeur, puisque la nitrification est maximale pour des NFS proche de 60% (Linn and Doran, 1984), et la production de NO serait plutôt optimisée pour des gammes de WFPS plus faibles (10-20%). Il serait intéressant de voir l'impact des paramétrisations d'un sol à l'autre. En changeant l'algorithme d'émission de NO dans CERES-EGC, on pourrait diminuer la sensibilité des pics d'émission à des réhumectations soudaines, qui ont lieu après un passage pluvieux sur des sols secs. Ces travaux représentent une perspective d'amélioration de prise en compte des émissions.

Des mesures au champ à Grignon (site Nitro-Europe par Patricia Laville) ont montré que pour un air ambiant fortement chargé de NO et de NO_2, des inversions de flux de NO pouvaient avoir lieu sur le sol, dépourvu de culture,. ce processus pourrait s'expliquer par une différence de concentrations entre le sol et l'atmosphère. De même, de faibles flux de NO inférieurs à 1 gN ha^{-1} d^{-1} peuvent être mesurés après le dégel du sol, mettant en évidence une production de NO par la dénitrification. Ces phénomènes favoriseraient une diminution des émissions de NO en hiver, aussi nos résultats en hiver ont tendance à surestimer la production de NO.

Un des objectifs à l'origine de cette thèse était d'aller vers une prise en compte des échanges gazeux au sein du couvert, et pas seulement des émissions depuis le sol. Rappelons qu'une fois émis par le sol, le NO se recombine avec l'ozone pour former du NO_2, celui ci étant soit capté par la végétation, soit émis vers l'atmosphère. Cette conversion peut réduire les émissions de NO_x issues du sol, de quelques % à 25% près des zones polluées et selon la hauteur de végétation. Davidson and Kingerlee (1997) ont montré à l'échelle globale que 40% des émissions de NO étaient captées par la végétation. Aussi, un modèle de type SVAT (Surface Vegetation Atmospheric Transfert), comme le modèle SurfAtm (Cortinovis, 2004) simulant ces processus au sein du couvert pourrait être couplé à un modèle biophysique afin de déterminer les émissions de NO des sols et le terme net après diffusion/capture dans le couvert. Ces travaux seraient alors basés

sur des expérimentations au champ.

De plus, le modèle "CERES-EGC ozone" basé sur CERES-EGC permet de simuler l'impact de l'ozone sur le développement d'une culture via la photosynthèse, et ainsi simuler une rétroaction potentielle sur la dynamique temporelle des émissions de NO par le sol. Le couplage [modèle de culture, de canopée végétative] $\times$ [modèle de chimie-transport] tendrait vers un système de modélisation assez complet, des échanges gazeux à l'interface sol-atmosphère.

Annexe A

Méthodologie : Cadastre national à approche régionale

Régions	Occupation des sols Sélect. (ha)	Flux anth NO sol (tN yr^{-1})	Surface Chimere (ha)	Flux anth NO combustion (tN yr^{-1})	NO_s/NO_c (%)
Alsace	251 869	109,64	690000	6338,38	1,73
Aquitaine	976825	414,53	3150000	9935,65	4,17
Auvergne	326978	111,79	2010000	4915,98	2,27
Bourgogne	955011	604,5	1450000	6377,44	9,48
Bretagne	1025740	537,34	2550000	9855,23	5,45
Centre	1969075	1487,63	2170000	9435,6	15,77
Champagne Ard.	1253628	816,87	3050000	5409,39	15,10
Corse	23389	2,23	2140000	991,74	0,22
Franche Comté	218989	74,4	630000	4363	1,71
Ile de France	565117	391,73	1270000	38211,43	1,03
Languedoc Rous.	555353	132,99	1030000	8244,25	1,61
Limousin	125699	36,61	960000	2561,08	1,43
Lorraine	636075	277,14	2180000	10293,9	2,69
Midi Pyrénées	1338110	714	1360000	9014,16	7,92
Nord Pas de Calais	653586	459,24	1900000	13756,61	3,34
Basse-Normandie	542062	241,41	3240000	5736,76	4,21
Hte Normandie	566258	308,05	1090000	7459,13	4,13
Pays de Loire	1181327	985,39	2700000	12069,6	8,16
Picardie	1173828	831,62	1610000	7338,51	11,33
Poitou Charente	1324325	1124,19	2020000	5511,68	20,40
PACA	358409	92,03	2390000	13478,81	0,68
Rhone Alpes	645453	202,42	3380000	21514,77	0,94
	Données Agreste 2000				
Sum	16667106	9955,76	42970000	212813,13	
Mean		452,53		9673,32	5,63

FIG. A.1 : *Cumuls des émissions de NO anthropiques liées aux terres arables et aux combustions par région (t N-NO an^{-1}).*

Annexe B

Cadastre biophysique d’émission de NO : cartes mensuelles

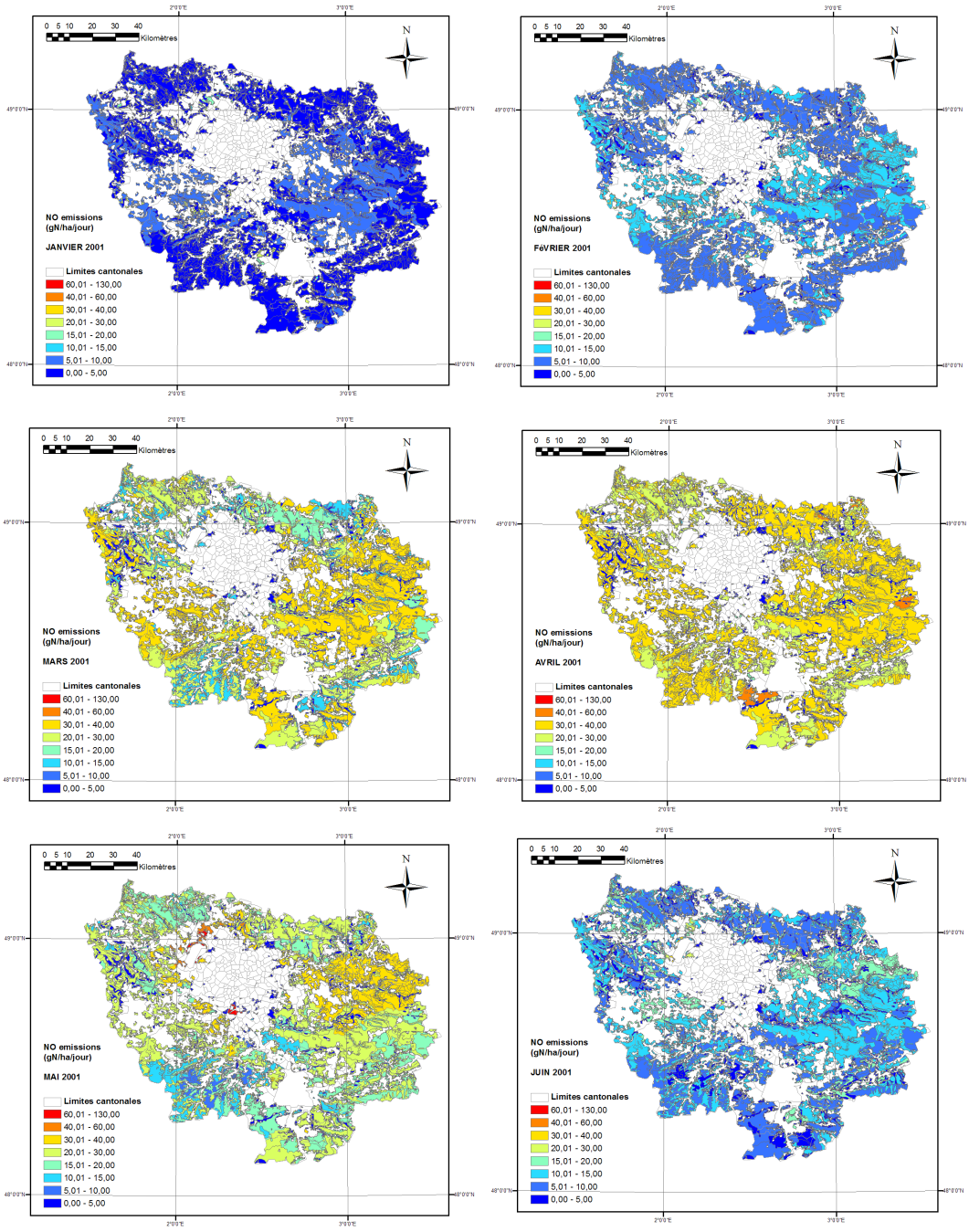


FIG. B.1 : *Emissions de NO (gN ha^{-1} d^{-1} moyennes mensuelles de janvier à juin 2001.*

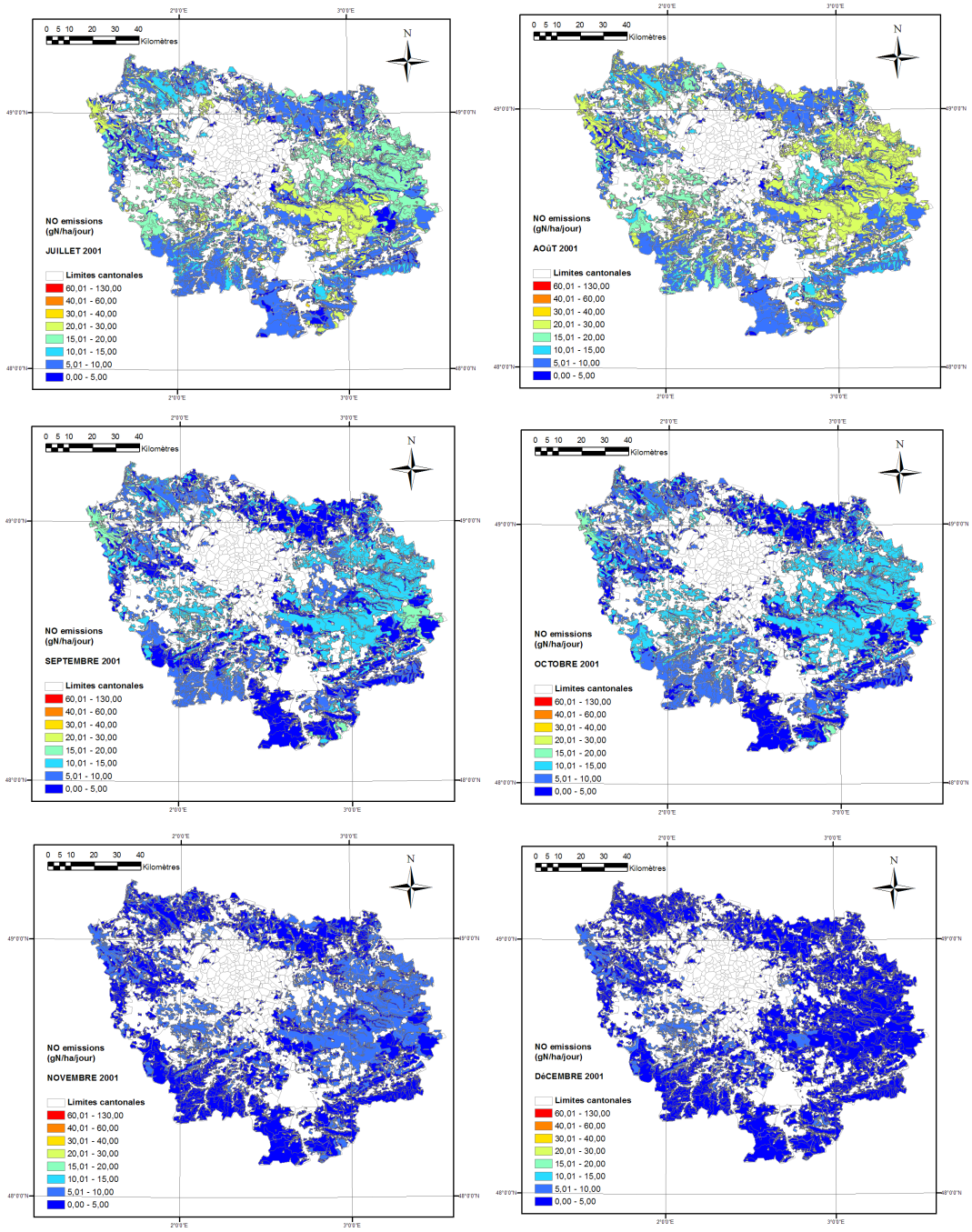


FIG. B.2 : *Emissions de NO (gN ha^{-1} d^{-1} moyennes mensuelles de juillet à décembre 2001.*

Annexe C

Mise en évidence du rôle des émissions de NO agricoles sur la chimie troposphérique, aux échelles continentale et nationale, avec le modèle CHIMERE.

Nous présentons ici des travaux réalisés avec le modèle CHIMERE afin d'estimer l'impact des émissions de NO sur la chimie troposphérique aux échelles continentale et nationale, respectivement les parties C.1 et C.2.
Pour cela, nous avons comparé différentes méthodologies de prise en compte des émissions de NO qui sont disponibles dans CHIMERE. La méthodologie standard dans CHIMERE est le modèle de Stohl et al. (1996) décrit dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.4). L'approche de Laville et al. (2005), détaillée dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.4), a été récemment implémentée dans le modèle CHIMERE. Dans la version continentale de CHIMERE CONT3), la version LAVILLE a été testée et dans la version nationale de CHIMERE (FRA10), les versions LAVILLE et "LAVILLE-régional" ont été évaluées.
Dans les 2 parties qui suivent, nous avons regardé la variabilité spatio-temporelle des émissions de NO simulées en lien avec les facteurs environnementaux considérés. Nous avons également estimé l'impact des émissions de NO par les sols sur les concentrations de NO_2 et d'O_3. Ces parties ont fait l'objet de valorisations lors de conférences, aussi la première partie, qui est plus approfondie que la suivante, figure en anglais.

C.1 Impact à l'échelle européenne

Croplands cover about 35% of Europe. The exchanges of NO_2, volatile organic compounds and ozone at the cropland-atmosphere interface must then be estimated because of their important role on the tropospheric chemistry. Regional scale chemistry transport models like CHIMERE (Schmidt et al., 2001) have been designed for analysis of various air pollution related issues. In this work, CHIMERE is forced with the MM5 meso-scale model using NCEP reanalysis data as boundary conditions. Biogenic NO emissions are parametrized according to Stohl et al. (1996). A new parametrization of soil NO emission derived from laboratory and field studies (Laville et al., 2005) was established in CHIMERE. By including information on the timing and the amount of nitrogen application to land, it allows to account for seasonal variations of NO emissions.

To this purpose, CHIMERE includes a continental (Western European) domain with 0.5° horizontal resolution. A particular attention is given to the end of spring and the summer periods of 2001 when soil NO emissions and photochemical pollution are more significant. The ability of the model to reproduce the seasonal variability of biogenic NO emissions and NO_2 and O_3 concentrations is evaluated. The two NO emission algorithms indicate a significant increase of NO_2 and O_3 concentrations due to the biogenic NO emitted. In June, a strong event of biogenic NO emissions with maximum values of 5 10^{11}molecules cm^{-2} s^{-1} has contributed to produce a relatively large amount of ozone : at maximum, 25 ppb with the STOHL version and 8 ppb with the new one. We also compare NO_2 and O_3 concentrations outputs with the measurements from EMEP and AASQA/ADEME air quality stations and show an improvement for correlation coefficients when using the more detailed NO emission module.

C.1.1 Methods and Material

Options of simulation

For this evaluation, the CHIMERE model (Schmidt et al., 2001) was used at a continental scale with the 'Western Europe' domain, of which the horizontal resolution is : ($\triangle$x=$\triangle$y=0.5°). CHIMERE requires several meteorological variables as input data, as wind, 2-m air temperature, precipitations, surface heat and moisture fluxes. Hourly meteorological fields were generated using the NCAR meso scale model MM5 (Dudhia, 1993), forced by AVN/NCEP global analyses. CHIMERE required anthropogenic emissions for NO_X, CO, SO_2, NMVOC and NH_3 gas-phase speciesderived from the EMEP inventory (Vestreng , 2003). EMEP annual totals and their variation were given in 10 anthropogenic activity sectors Boundary conditions of gaseous species were required as input data, they were issued from the global scale model, LMDz-INCA (Hauglustaine et al., 2004) which used monthly averages of a 5 year simulation with varying meteorology and biomass burning emissions Finally, the land-use of the domain was derived from the Global Land Cover Facility data base. In this study, runs of CHIMERE were launched from February to September 2001 for both the STOHL and LAVILLE parametrizations of NO emissions from crops.

Comparison of simulations versus observations

Based-ground measurements : The modelling work was compared with ground-based measurements of O_3 and NO_2 from 91 and 40 EMEP rural stations, which are listed in the Tables C.1 and mapped on the figure C.1.1. We also used NO_2 measurements from 14 rural regional stations of the french air quality monitoring network (AASQA/ADEME), which are mapped on the figure C.1.1.

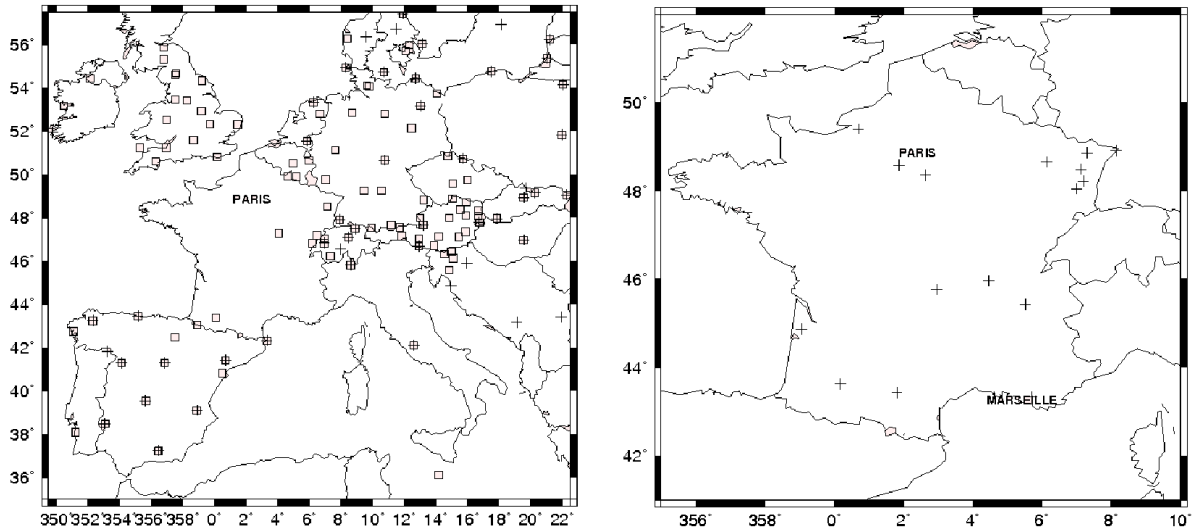


FIG. C.1 : *Cartographie des stations rurales régionales issues du réseau européen EMEP[a] (à gauche), et du réseau national de surveillance de qualité de l'air (AASQA/ADEME[b]) (à droite). Les carrés représentent la localisation des stations mesurant de l'ozone et les croix du NO_2.*

[a] : Les données sont disponibles sur le site de **EMEP**.
[b] : La base de données de qualité de l'air (BDQA) est disponible sur le site **atmonet.org**, pour la consulter il suffit de disposer d'un accès à la base après une demande écrite.

Evaluation with statistics : Model simulations were compared to observations using graphics to capture dynamic trends and using statistical methods to evaluate the model's mean error. We used two standard criteria (Smith et al., 1996) : the mean deviation (MD), the root mean squared error (RMSE) and the correlation (R^2). Here, they are defined as : $MD = E(S_i - O_i)$, $RMSE = (E[(S_i - O_i)^2])^{1/2}$ and $R^2 = \frac{<(S_i - <S_i>)(O_i - <O_i>)>}{<(S_i - <S_i>)^2><(O_i - <O_i>)^2>}$, where S_i and O_i are the time series of the simulated and observed data, and E denotes the expectancy. MD indicates an overall bias with the predicted variable, while RMSE quantifies the scatter between observed and predicted data, which is readily comparable with the error on the observed data. The significance levels of both statistical methods were also evaluated based on the standard deviations of the observed data (Smith et al., 1996).

C.1.2 Results

Seasonal and spatial variability of emissions and their factors

Firstly, throughout the year 2001, we noted a seasonal variability of simulated NO emissions from soils, due to crop practices and to climatic conditions, whereas simulated NO emissions from comubustion were still constant.

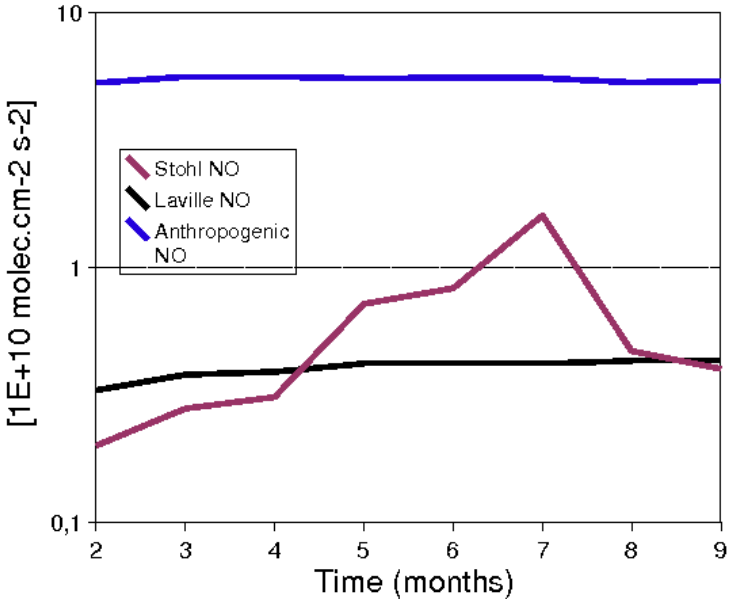


FIG. C.2 : *Time series of monthly NO emissions from combustion (black line) and from soils, using the STOHL approach (blue line) and using the LAVILLE approach (red line) over Europe. 2001.*

Figure C.2 showed that NO emissions from crops were generally lower than NO emissions from combustion. However, in summer months, such as in June, NO emissions from crops, simulated with the STOHL parametrization, are comparable with NO emissions from combustion. Actually, the STOHL approach simulated high NO emissions fom May to July, due to their dependance to the high and constant fertilization used for this period. The LAVILLE approach simulated an homogeneous temporal variation fo NO emissions, due to the combination of the three environmental factors : soil moisture, soil temperature and concentration of NH_4^+, and to the period of fertilization from March to May. Quantitatively, between monthly NO emissions from combustion, it exists a maximal factor 20 with NO emissions calculated with the LAVILLE approach, and a factor of 4 with the ones from the STOHL approach (Fig. C.2).

Secondly, runs of CHIMERE with the two approachs in June (when emissions from STOHL are higher than from LAVILLE) allowed to localize sources of NO emissions in Europe (Fig. C.4). Results are strongly different between the two approachs (STOHL and LAVILLE). With the STOHL approach, important sources of NO emissions were mostly localized in the Netherlands, in Italy and in the South-West of France. Results with the LAVILLE approach showed

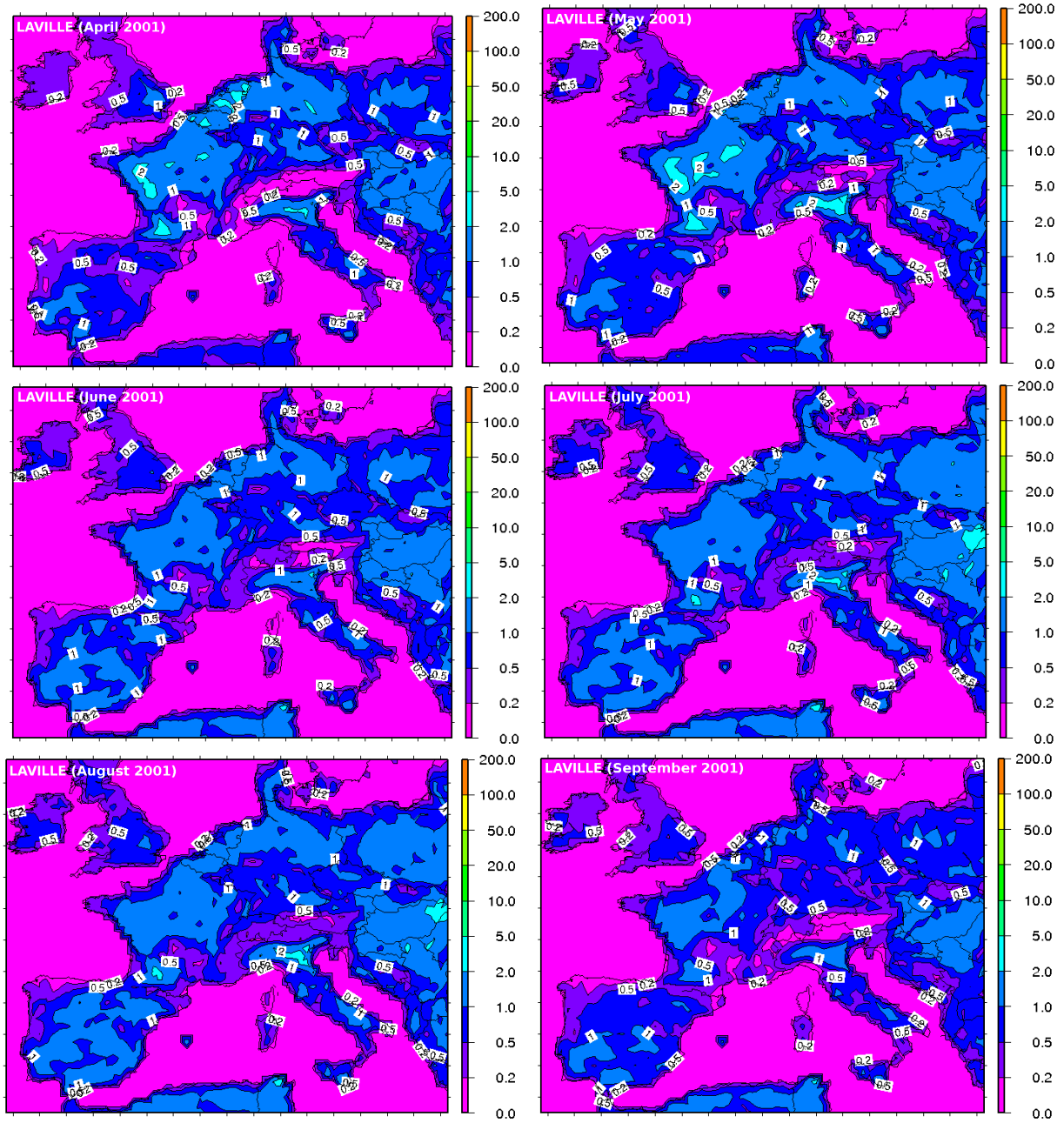


FIG. C.3 : *Monthly NO emissions ($\times$ 10^{10} molécules cm^{-2} s^{-1}) from soils, with the LAVILLE approach from March to September 2001.*

that the spatial distribution of sources was more homogeneous and no predominant source was enhanced. Maps in the figure C.3 revealed a seasonal variability of NO emissions with the LAVILLE approach, the months of April and May were higher emitter than the month of June, due to the fertilization in that period. During these months, the presence of NO sources was then

detected in the West and the Center of France, in the Netherlands and in the North of Italy.

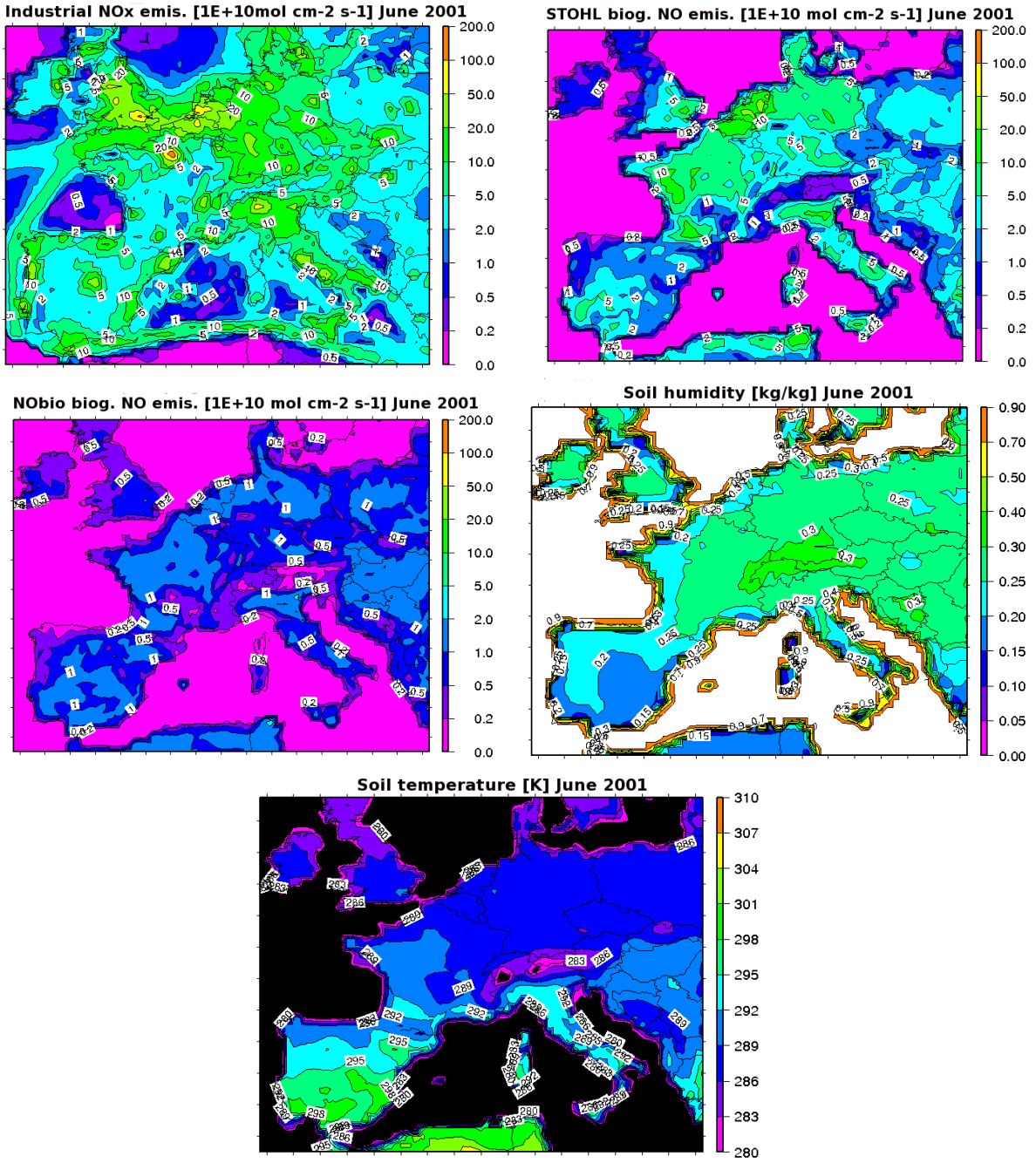


FIG. C.4 : *Maps of 1) NO emissions from combustion (a), from soils with the STOHL approach (b) and with the LAVILLE approach (c) ; and, 2) emission factors : soil moisture (d) and soil temperature (e). June 2001.*

Effects of emission factors (moisture, temperature and N contents) : In the figure C.4 b-c, simulated NO emissions, following the STOHL method were maximum in June with 50 10^{10} molécules cm^{-2} s^{-1} (about 100 gN ha^{-1} d^{-1}) due to elevated air temperatures and to the period of fertilization. At the same period, CHIMEREwith the LAVILLE method simulated lower NO emissions with a maximum value of 2 10^{10} molécules cm^{-2} s^{-1} (about 4 gN ha^{-1} d^{-1}). This parametrization includes the soil moisture, which is a limitant factor of NO emissions in summer. In winter, both the two methods simulated lower NO emissions due to lower temperatures and no fertilization.

Additionnal NO_2 and O_3 concentrations due to NO emissions from agricultural soils

The following analysis of the impact of soil NO emissions on European NO_x and ozone levels and the comparison with observations will be conducted for three different periods : (i) a whole summer season (April to August 2001), to get average results, (ii) a particular month (June 2001), for which the average impact is largest, and (iii) a particular photochemical pollution episode. Maps (Fig. C.5) give on the coordinates of each station, statistical comparisons between measurements and simulations from the two approachs and the two chemical especies.

From April to August 2001 : On the whole, figure C.5 shows high correlations in O_3 over urbanized and high-fertilized regions (UK, Germany and Benelux), mainly due to the photochemical processes rather than the long-range transport of O_3.
Lower correlations in NO2 result from the difficulty of measurements due to its short life time. There are several reasons for a lower correlation : problems in the representativity of measurements due to local sources, problems in the measurements due to chemical interference (a large part of PAN and a part of HNO_3 are also measured as NO_2, problems in modelling of a short life time species of primary character, especially uncertainties is transport (for exemple slightly wrong position of a pollution plume) can cause big errors.

In the Table C.1, we can also note significant differences between simulations and observations, as well as betwwen the two models. Regarding O_3, we found a correlation coefficient higher than 70%, for 34 out of 91 sites with the LAVILLE method with an average value of 66%, and 38 for the STOHL method with an average value of 68%. For NO_2, we obtained an average correlation of 30% for both approachs. This lowest result may be due to the dependence of simulations on the boundary conditions. In France, we obtained a satisfactory with basedground measurements from the AASQA/ADEME network : 5 out of 14 sites, for the LAVILLE approach, had a correlation higher than 60%.

The figure C.6 gives times series of O_3 concentrations that compare simulations of the two approachs (STOHL and LAVILLE) with observations from 6 rural regional stations during April-August 2001. They allowed to scrutinize temporal differencies between the approachs and the

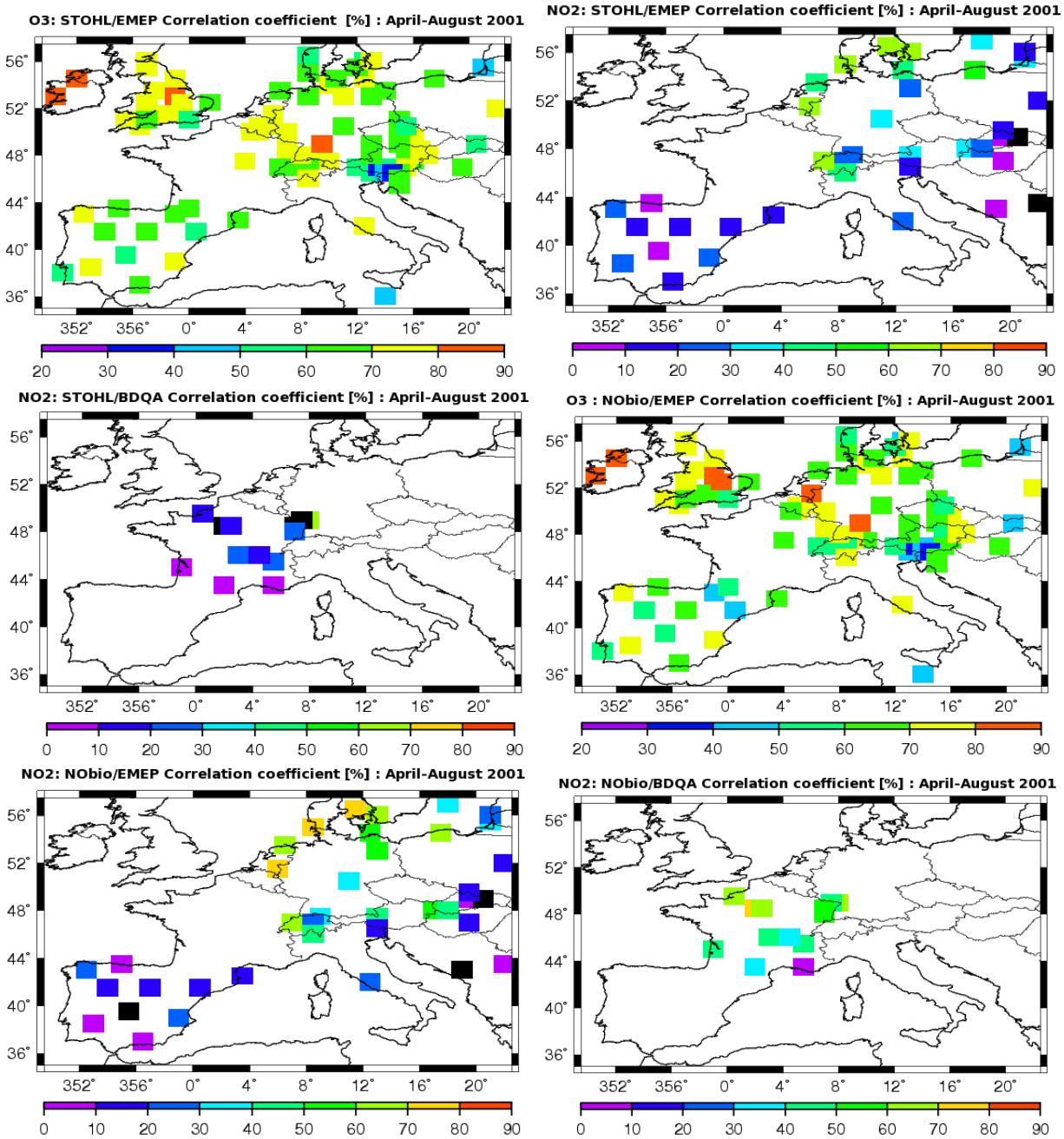


FIG. C.5 : *Comparison correlation [%] for daily max. of surface [O_3] and daily mean of surface [NO_2] between CHIMERE simulations with the STOHL and the LAVILLE soil emissions and ground based observations at EMEP and French air quality network sites (April-August 2001)*

measurements. On the whole, time series showed that the two approachs gave close results, such for the Leba, the Preila and the Mace Head stations, but the STOHL approach mot often simulated higher O_3 concentrations than the LAVILLE approach. For the french stations (Peyrusse and Morvan), the STOHL approach simulated higher O_3 concentrations than the LAVILLE ap-

Station	Lon[°N]	Lat[°E]	LAVILLE		STOHL	
			R^2	RMSE [ppb]	R^2	RMSE [ppb]
Illmitz (AT)	16.77	47.77	79.8	15.2	74.7	17.0
St. Koloman (AT)	13.20	47.65	69.1	20.8	61.5	22.7
Vorhegg (AT)	12.97	46.68	62.0	24.5	54.2	26.8
Pillersdorf bei Retz (AT)	15.94	48.72	76.8	16.9	71.5	18.4
Sulzberg (AT)	9.93	47.53	77.3	24.5	70.2	26.4
Stolzalpe bei Murau (AT)	14.20	47.13	63.9	21.1	51.6	23.4
Masenberg (AT)	15.88	47.35	73.9	21.3	65.3	23.4
Haunsberg (AT)	13.02	47.97	73.6	20.7	69.1	22.4
Heidenreichstein (AT)	15.05	48.88	71.1	21.6	64.5	23.2
Forsthof (AT)	15.92	48.11	74.1	18.6	67.8	20.2
Graz Platte (AT)	15.47	47.11	79.2	23.9	71.6	26.2
Dunkelsteinerwald (AT)	15.47	47.11	64.5	25.7	60.5	26.9
Gänserndorf (AT)	16.73	48.33	76.0	17.7	72.8	18.7
Stixneusiedl (AT)	16.68	48.05	80.1	15.9	76.2	17.2
Offagne (BE)	5.20	49.88	84.0	16.1	74.0	20.2
Eupen (BE)	6.00	50.63	82.4	17.0	73.0	21.6
Vezin (BE)	4.99	50.50	83.1	17.4	72.0	22.2
Payerne (CH)	6.95	46.82	75.8	20.2	64.8	22.6
Tänikon (CH)	8.90	47.48	84.3	17.6	77.4	20.2
Chaumont (CH)	6.98	47.05	77.5	21.7	65.2	24.5
Rigi (CH)	8.47	47.07	77.2	24.6	64.6	27.2
Svratouch (CZ)	16.03	49.73	78.8	14.8	72.4	16.5
Kosetice (CZ)	15.08	49.58	71.0	16.9	64.7	18.5
Westerland (DE)	8.31	54.93	72.0	14.9	63.3	15.0
Langenbrügge (DE)	10.76	52.80	84.8	14.6	73.4	18.6
Schauinsland (DE)	7.91	47.91	85.7	20.3	77.6	23.1
Deuselbach (DE)	7.05	49.76	89.3	13.8	78.6	18.6
Brotjacklriegel (DE)	13.22	48.82	73.3	21.0	67.8	22.8
Neuglobsow (DE)	13.03	53.17	79.6	14.7	67.9	16.9
Schmücke (DE)	10.77	50.65	79.1	19.2	69.4	22.0
Zingst (DE)	12.73	54.43	77.9	17.9	74.2	16.1
Bassum (DE)	8.70	52.85	80.0	19.6	69.6	20.0
Ueckermünde (DE)	14.07	53.75	80.5	14.6	67.2	16.1
Lückendorf (DE)	14.77	50.83	73.5	20.4	67.2	20.3
Aukrug (DE)	9.79	54.07	83.3	18.5	76.0	17.7
Öhringen (DE)	9.45	49.24	89.0	15.1	84.5	16.8
Keldsnor (DK)	10.73	54.73	72.9	28.2	64.3	25.5
Ulborg (DK)	8.43	56.28	74.0	18.6	58.1	19.0
Frederiksborg (DK)	12.33	55.97	60.0	39.5	50.3	37.5
Lille Valby (DK)	12.13	55.69	67.6	29.3	60.8	27.4
Víznar (ES)	-3.53	37.23	73.4	17.8	66.0	20.0
Niembro (ES)	-4.85	43.44	69.4	31.1	65.1	29.2
Campisabalos (ES)	-3.14	41.28	75.9	28.0	64.4	30.2
Cablo de Creus (ES)	3.32	42.32	76.1	15.0	64.8	18.9
Barcarrola (ES)	-6.92	38.48	78.3	16.1	70.3	17.0
Zarra (ES)	-1.10	39.09	81.2	12.9	71.4	16.4
Penausende (ES)	-5.87	41.28	71.1	21.2	62.9	23.4
Els Torms (ES)	0.72	41.40	71.2	12.1	51.4	14.9
Risco Llamo (ES)	-4.35	39.52	72.9	19.9	59.7	22.0
O Saviñao (ES)	-7.70	43.23	78.9	14.6	74.7	16.2
Donon (FR)	7.13	48.50	85.7	19.5	78.2	22.7
Revin (FR)	4.63	49.90	82.8	17.3	70.5	21.8
Morvan (FR)	4.08	47.27	77.8	15.8	71.6	17.2
Iraty (FR)	-1.08	43.03	58.0	23.3	63.2	23.2
Peyrusse Vieille (FR)	0.10	43.37	70.9	16.0	67.0	17.0
Montandon (FR)	6.50	47.18	71.3	21.5	63.5	22.9

proach, due to the dependance of NO emissions to the temperature in the STOHL approach, but a lower biais was evaluated between simulations from the LAVILLE approach and observations. In the Netherlands, at the station of Vredepeel, the LAVILLE approach simulated higher

Station	Lon[°N]	Lat[°E]	LAVILLE		STOHL	
			R^2	RMSE [ppb]	R^2	RMSE [ppb]
Eskdalemuir (GB)	-3.20	55.31	79.4	26.6	79.9	24.9
Lough Navar (GB)	-7.87	54.44	84.4	19.2	86.0	18.2
Yarner Wood (GB)	-3.71	50.60	83.3	18.3	74.5	19.6
High Muffles (GB)	-0.81	54.33	81.0	16.1	78.4	16.7
Aston Hill (GB)	-3.03	52.50	83.4	14.6	74.8	17.0
Bottesford (GB)	-0.82	52.93	83.9	15.4	80.9	16.8
Bush (GB)	-3.20	55.86	81.4	15.2	78.3	15.1
Glazebury (GB)	-2.47	53.46	82.7	19.7	77.0	19.6
Harwell (GB)	-1.32	51.57	84.4	15.8	70.0	20.7
Lullington Heath (GB)	0.18	50.79	71.4	20.3	58.5	24.4
Sibton (GB)	1.46	52.29	75.8	24.5	62.6	23.9
Narberth (GB)	-4.70	51.23	83.4	21.6	77.6	21.0
Somerton (GB)	-3.05	51.23	71.3	18.0	63.8	19.8
Wicken Fen (GB)	-0.29	52.30	86.2	15.3	79.2	17.9
K-puszta (HU)	19.58	46.97	75.3	19.0	69.8	20.4
Mace Head (IE)	-9.50	53.17	84.1	13.0	84.0	13.1
Montelibretti (IT)	12.63	42.10	79.1	24.0	72.3	26.9
Ispra (IT)	8.63	45.80	75.3	25.2	72.1	28.3
Preila (IT)	21.07	55.35	51.9	15.9	43.9	15.7
Giordan lighthouse (MT)	14.20	36.10	47.4	15.7	46.5	17.4
Kollumerwaard (NL)	6.28	53.33	74.1	31.3	65.4	28.0
Vredepeel (NL)	5.85	51.54	88.8	15.5	79.2	19.9
Jarczew (PL)	21.98	51.82	72.6	15.8	70.8	16.0
Leba (PL)	17.53	54.75	66.5	11.8	63.9	11.8
Monte Velho (PT)	-8.80	38.08	66.6	20.5	59.8	21.2
Vavihill (SE)	13.15	56.02	76.9	11.4	76.0	11.3
Iskrba (SI)	14.87	45.57	78.3	19.1	66.8	22.0
Zarodnje (SI)	15.00	46.43	75.2	16.3	65.0	18.9
Kovk (SI)	15.11	46.13	76.3	17.6	69.8	20.0
Stará Lesná (SK)	20.28	49.15	44.9	22.9	50.4	23.1
Mean			**75.8**	**19.2**	**68.5**	**20.7**

TAB. C.1 : *Statistical comparisons between simulations and ground-based measurements of O_3 concentrations from the EMEP network.*

O_3 concentrations than the STOHL approach, however NO emissions were higher with the last approach.

Focus on the June period : The figure C.7 showed maps that illustrate the impact of NO emissions on NO_2 and O_3 concentrations at regional scale and in June, results are contrasted between the STOHL and the LAVILLE approachs. For STOHL, NO emissions contributed to 3-5 ppb of NO_2 concentrations in the South-West of France, in the Netherlands and in the North of Italy, and the LAVILLE approach simulated a lower contribution than STOHL, with a contribution of 0.3-0.5 ppb in a large part of the domain. The high contributions are localized in the South-West of the France (0.5-0.7 ppb), in the South of Spain and the North of Italy (0.7-1 ppb). This lower effect is due to the combination of the three environmental factors, and the low NO emissions in this period.

As regards to O_3 concentrations, NO emissions from the STOHL approach induced a moderate contribution of 2-5 ppb of O_3 over the France, in the South of Spain, in the North of Italy and

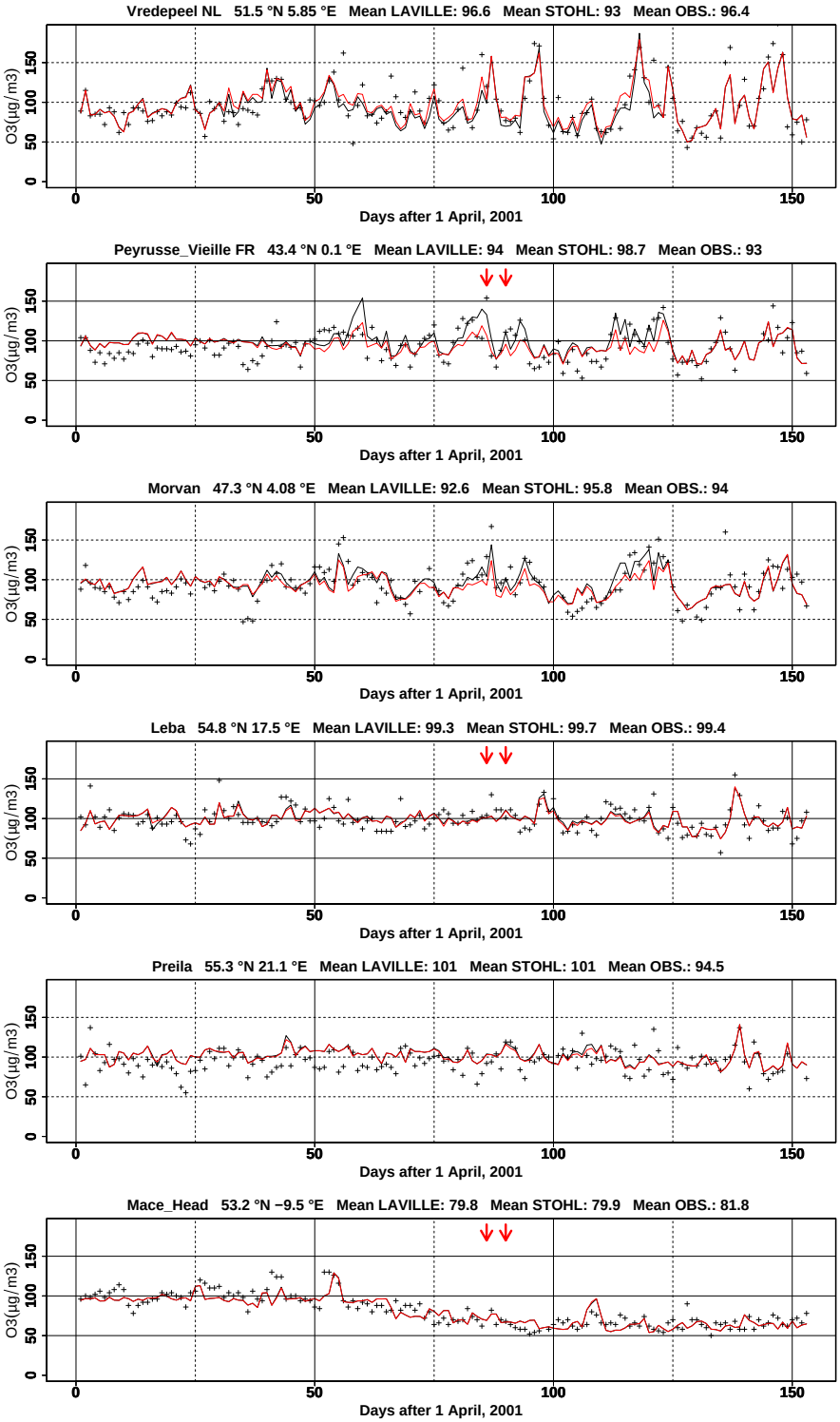


FIG. C.6 : *Time series for O_3 : EMEP measurements "+", LAVILLE "|" and STOHL "|" simulations (April-August 2001). Red arrows indicate the period of 25-29 June 2001.*

in the North of Africa, a maximal contribution of 5-8 ppb in the South-West of the France and in the East of Tunise, and a destruction of O_3 around 1-5 ppb in the Netherlands. The LAVILLE approach simulated lower impacts of NO emissions on O_3 concentrations, with contributions of 0-1 ppb in majority and of 1-2 ppb in the South-West of France and the South of Spain.

The contribution of NO emissions on the production of O_3 may be explained by chemical regimes : an additionnal production of O_3 was mostly localized near the rural areas (South West of France, South of Spain...), this process corresponded to a "limited NO_x"regime, and a destruction of O_3 appeared close to the urban areas, as in the Netherlands, that is (linked with a "limited VOC" chemical regime.

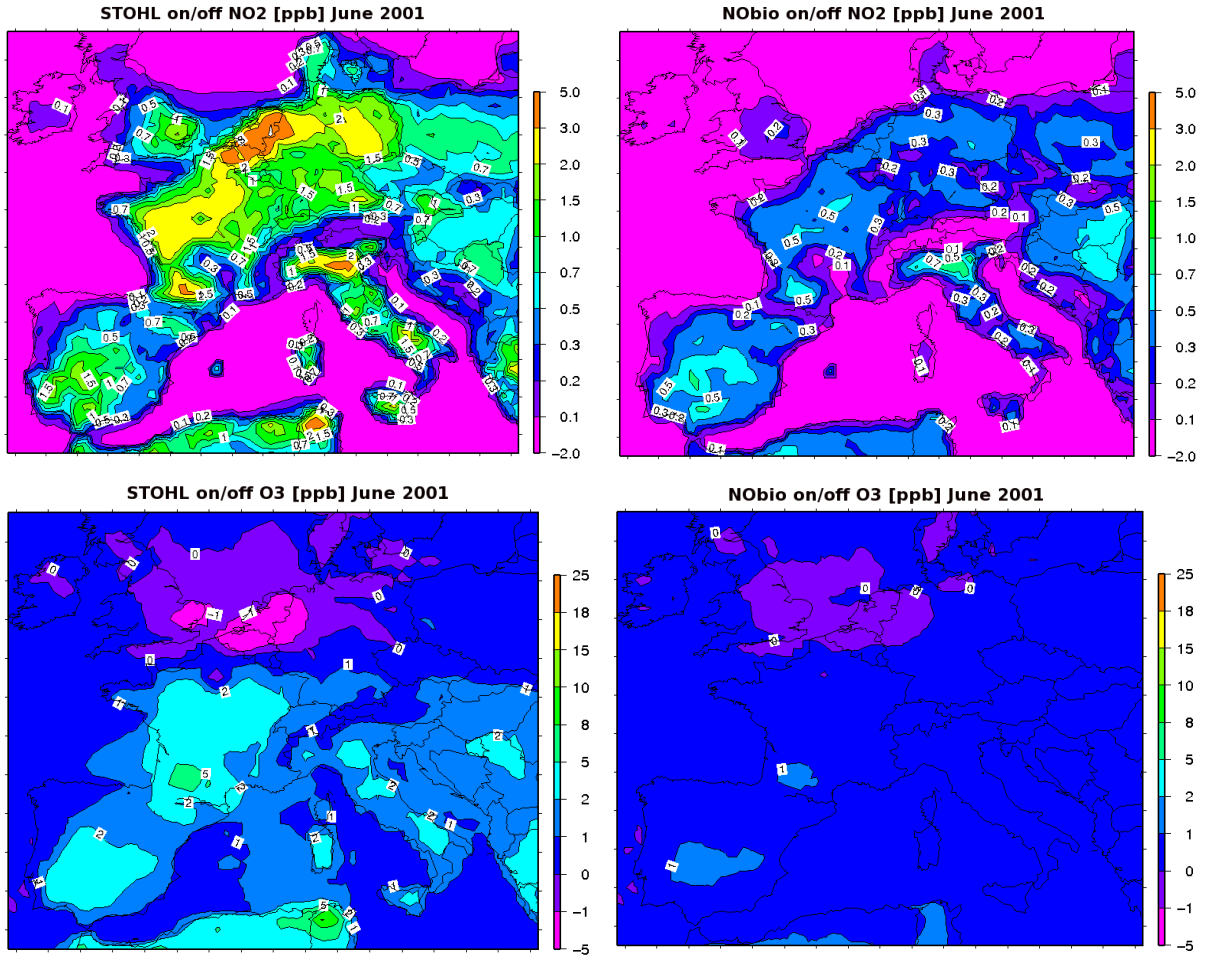


FIG. C.7 : *Additionnal NO_2 and O_3 concentrations due to NO emissions from agricultural soils in June according the STOHL method (left) and the LAVILLE method (right).*

Focus on a photochemical event : During the year 2001, the french air quality networks (AASQA/ADEME) detected 10 photochemical events (that concerns 68 days) with peak con-

centrations above the information threshold (180 μg m^{-3}). In order to illustrate the impact of NO emissions from soils on the photochemical processes, we chose one of these events : from 25 to 30 June.

From 25 to 29 June 2001, high levels of NO emissions were simulated with maximum values of 50 10^{10} molécules cm^{-2} s^{-1}, their impact on the photochemical formation was then higher. By comparison of simulation versus observation for each station using time series (Fig. C.6) and statistics, we can note that the intensity of NO emissions may induce a production of O_3 or a titration of O_3. At the station of Vredepeel, localized in the Netherlands (Fig. C.6), the comparison of simulated O_3 concentrations using the STOHL approach and measured O_3 concentrations gave scores of 79% in correlation and a bias of -3.3 ppb. These scores were probably resulted from simulated high NO emissions, which induced a titration of O_3 and then a production of NO_2. The LAVILLE approach simulated lower NO emissions during this period on the same figure. The comparison between simulated and observated O_3 concentrations was more satisfaisant than the previous results, estimated with the STOHL approach : scores were 81% in correlation and 0.4 ppb in biais.
At the station of Peyrusse (Fig. C.6), which is situated in an agricultural area of the South of France, CHIMEREwith the LAVILLE method simulated well concentrations of O_3 with a bias of 1.3 ppb and a coeeficient correlation of 54.9%. CHIMEREwith the STOHL method produced higher concentrations of O_3, due to the parametrization sensitive to the high air temperatures and the fertiliser quantities. The scores were satisfaisant with a coefficient correlation of 67% and a bias of 6.5 ppb.

The comparison of NO emission maps and O_3 time series also showed that the STOHL approach may simulate high NO emissions from soils and a production of O_3, such as in the case of in the South of France (Fig. C.6 b-d). Measurements of O_3 at Peyrusse, also validated this hypothesis ; there was a positive response of the STOHL approach. However, the simulation of high NO emissions uwing the STOHL method, was overestimated in the Netherlands at Vredepeel, we can note that the Vredepeel station measured higher concentrations of O_3 than simulated concentrations by CHIMERE, with the STOHL method. The comparison simulation versus observation of O_3 was more satisfaisant with the LAVILLE approach. We can note in the figure C.6 d, that CHIMEREsimulated lower NO emissions during this period and in this zone, which involved a production of O_3 (Fig. C.6 a). CHIMERE with the LAVILLE approach tended to simulate homogeneous dynamics of NO emissions which induced satifaisant simulations of O_3 concentrations.

We can note the impact of NO emissions on the production of O_3 was higher during a photochemical event than a large period (month) : until 25 ppb of additionnal O_3 concentrations was due to NO emissions from soils with the STOHL method, and we obtained 8 ppb with the LAVILLE method.

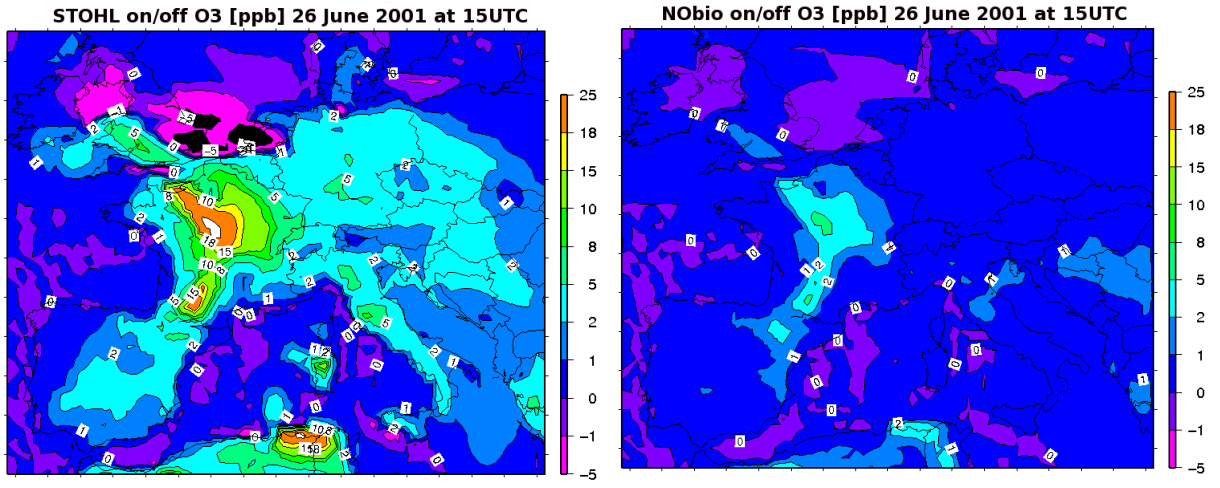


FIG. C.8 : *Additionnal O_3 concentrations due to NO emissions from agricultural soils during a photochemical event (25-29 June 2001), according the STOHL method (left) and the LAVILLE method (right).*

C.1.3 Discussion and conclusion

In this section, we compared the STOHL and the LAVILLE approaches. The last approach is more realistic than the first one, concerning crop practices. For STOHL, we obtained an over estimation of NO_x emissions due to the fertilisation applied during a short period (3 months).
The more detailed model (LAVILLE) allowed to simulate a lower temporal variability of NO emissions than STOHL, due to the parametrization which includes 3 factors (temperature, moisture and quantity of ammonium). The soil moisture represents a limiting factor for soil NO emissions during the dryer summer months, and then, is responsible for a limited impact of NO emissions on the O_3 production. The impact of NO emissions from agricultural soils on O_3 and NO_2 concentrations represented respectively 1-2 ppb and 0.5 ppb in June with the STOHL and LAVILLE approaches. However, during a photochemical event, NO emissions had a much higher impact on the O_3 production, up tp 18-25 ppb for the daily maximas of O_3 concentrations, according to the STOHL approach and 5-8 ppb, according to the LAVILLE approach.
The comparison of simulations versus measurements was very satisfactory for O_3, and still acceptable for NO_2 due to the difficulties in measuring and simulating this compound. Results did not show large differences between the 2 approaches, and did not unambiguously allow to determine which approach was better than the other one. We obtained lower biaises for two stations (Peyrusse and Vredepeel) with the LAVILLE approach, which gives an indication that the more physically sound LAVILLE approach gives better results at places where the impact of soil NO emissions is large.

C.2 Impact à l'échelle nationale

Dans le paragraphe suivant, nous illustrons l'intégration de l'inventaire national d'émission de NO (Serça et al., 2001), exposé dans le chapitre 3, dans CHIMERE ("LAVILLE-régional"). Pour rappel, l'inventaire "LAVILLE-régional" test est construit selon l'algorithme de Laville et al. (2005). Il tient compte de l'influence de la température et de l'humidité du sol, ainsi que des pratiques culturales et en particulier des dates d'apports d'engrais, région par région. Nous utilisons cet inventaire afin d'estimer la variabilité spatio-temporelle des émissions de NO par les sols incluant les terres arables (source majoritaire de NO) pour trois périodes de l'année 2001 déjà considérées dans le chapitre 6 : 16-21 avril, 21-25 mai et 25-29 juin 2001. Les émissions selon "LAVILLE régional" sont comparées à celles déduites des inventaires STOHL et LAVILLE (le dernier faisant l'hypothèse d'un profil temporel d'épandage d'engrais moyen pour chaque pays). De plus, nous avons estimé l'impact des émissions de NO par les sols estimées par les 3 inventaires sur la production d'ozone durant la période qui a été la plus propice à la formation photochimique (fin juin). A cette période, les conditions climatiques sont favorables à la production d'ozone (faible vent, température caniculaire), d'après les analyses météorologiques en annexe D. Un évènement photochimique long a notamment eu lieu fin juin, durant lequel le seuil d'information a été atteint (Elichegaray et al., 2002).

Options de simulation :

Nous avons utilisé la version nationale de CHIMERE : FRA10 qui couvre un domaine de 41°N à 52°N et de -5°E à 10°E avec une résolution de 10 km. Rappelons que les aspects techniques et physiques de CHIMERE sont détaillés dans le chapitre 3. La version nationale nécessite des conditions aux limites calculées à partir des simulations continentales sur le domaine CONT3 (de -10.5°E à 22.5°E et de 35°N à 57.5°N, 0.5°de résolution). Les simulations continentales sont effectuées avec les mêmes inventaires que les simulations nationales (STOHL - STOHL, LAVILLE - LAVILLE), sauf pour le cas "LAVILLE-régional" pour lequel l'inventaire LAVILLE a été utilisé à l'échelle continentale.

Concernant l'occupation des sols, la base de données *Global Land Cover Facility* (GLCF) avec une résolution de 1 km est utilisée. Enfin, les données météorologiques ont été calculées avec la version européenne du modèle méso-échelle MM5/EUR2 (résolution 36 km) (Dudhia, 1993).

Afin de mettre en évidence l'impact des émissions de NO sur la production d'ozone, nous avons réalisé des simulations avec CHIMERE, pour chacune des 3 versions (STOHL, LAVILLE et CHERIF) en activant et désactivant les sources biogéniques. L'apport en concentrations d'O_3 par les émissions de NO par les sols est estimé avec la relation suivante :

$$\mathbf{\Delta}[\mathbf{X}] = [\mathbf{X}_{\text{(avec émissions biogéniques)}}] - [\mathbf{X}_{\text{(sans émission biogénique)}}] \qquad \text{(C.1)}$$

avec $[X]$ la concentration d'O_3 en surface, à 15h UTC. L'heure de visualisation des concentrations d'ozone est choisie à 15h UTC, puisque cette heure correspond à peu près au pic journalier des concentrations d'ozone et à la hauteur maximale de la couche limite permettant une dispersion maximale des émissions de NO par les terres arables.

Synthèse des travaux :

Nous présentons sur les figures C.9, C.10 et C.11, des cartographies d'émissions de NO pour les 3 périodes choisies. Ces cartes permettent de mettre en évidence une variabilité spatio-temporelle des émissions de NO par les sols.

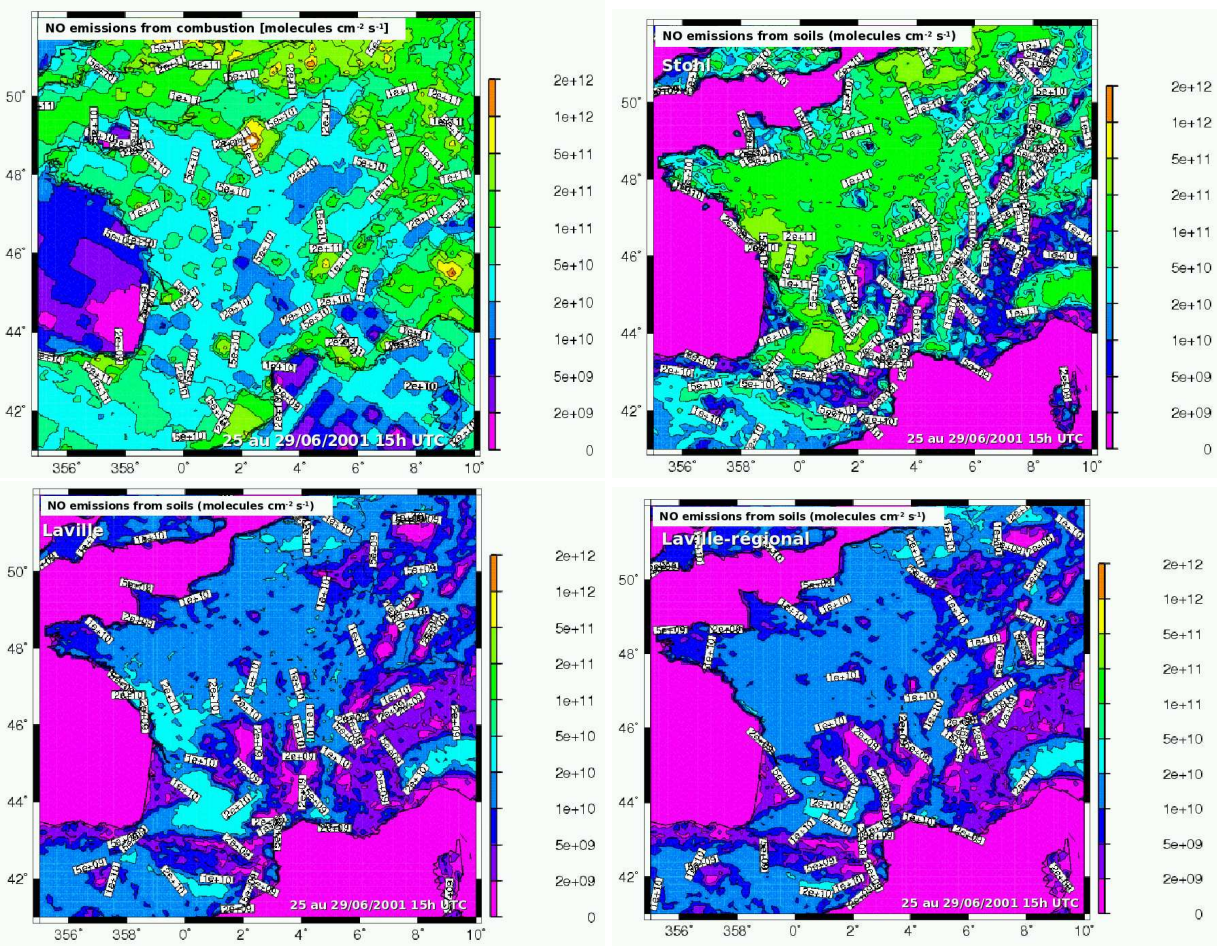


FIG. C.9 : *Cartes d'émissions de NO_x par combustion (en haut à gauche) et par les sols selon l'approche STOHL (en haut à droite), selon l'approche LAVILLE (en bas à gauche) et selon l'approche LAVILLE-régional (en bas à droite). Période du 25-29 juin 2001.*

Concernant la dynamique temporelle des émissions de NO, la version STOHL simule de fortes émissions de NO (510^{10} molécules cm^{-2} s^{-1}, soit 10 gN ha^{-1} j^{-1}) sur les périodes de mai

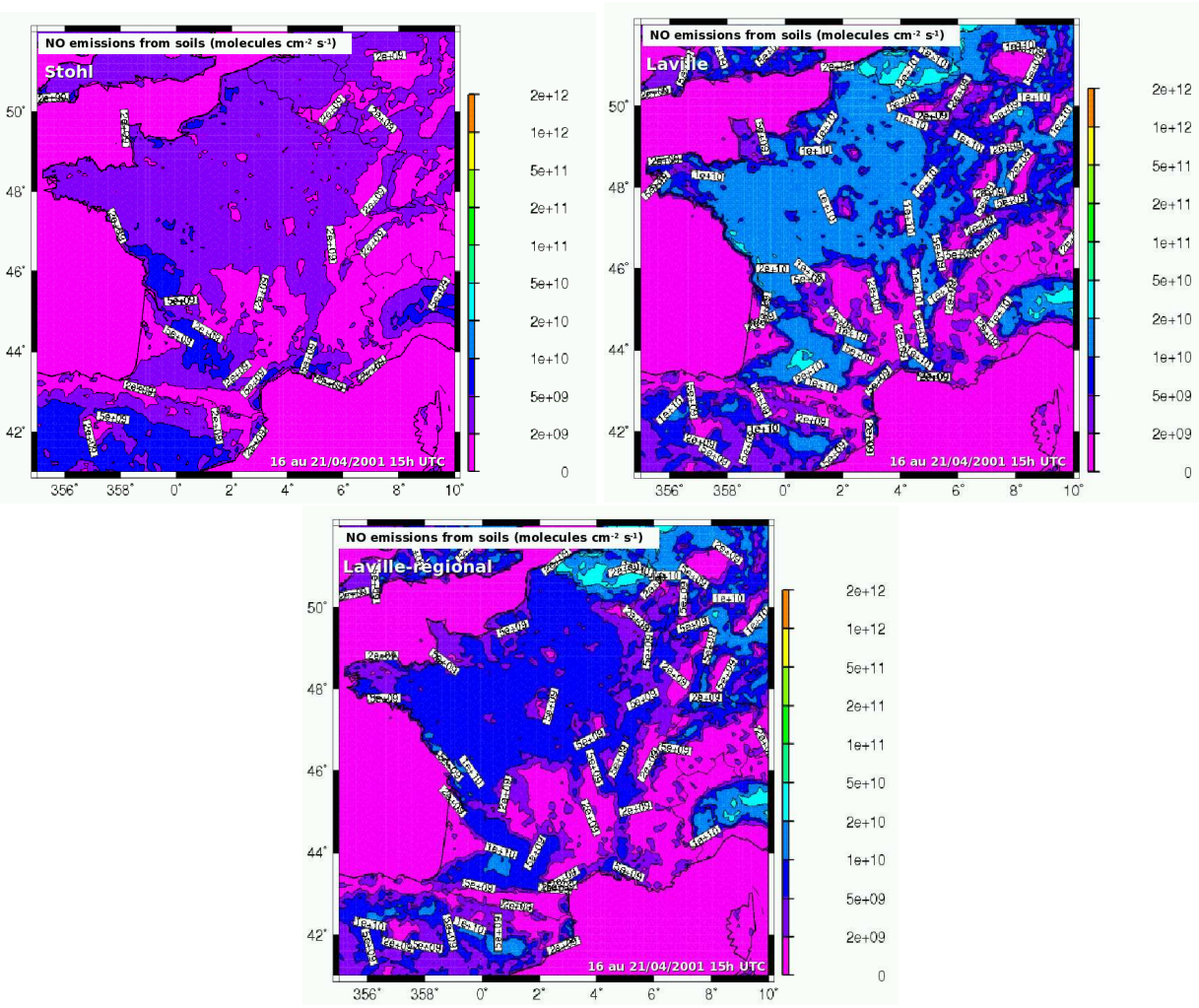


FIG. C.10 : *Cartes d'émissions de NO_x par les sols selon l'approche STOHL (en haut à gauche), selon l'approche LAVILLE (en haut à droite) et selon l'approche LAVILLE-régional (en bas). Période du 16-21 avril 2001.*

et de juin, en raison des importants apports d'engrais qui sont répartis de mai à juillet, aussi en avril les émissions atteignent un niveau de fond de 510^9 molécules cm^{-2} s^{-1} (soit 1 gN ha^{-1} j^{-1}) qui est dépendant de la température. De leur côté, les versions LAVILLE et "LAVILLE-régional" simulent une variabilité temporelle plus homogène des émissions de NO par les sols, en raison de la combinaison des 3 facteurs environnementaux (température, humidité et teneur en ammonium). L'évolution temporelle de la teneur en ammonium est modélisée selon les courbes régionales décrites dans le chapitre 3), elle traduit une fertilisation répartie de février à mai. Au mois de juin (Fig. C.9), les émissions simulées avec STOHL sont les plus fortes parmi les 3 périodes (Fig. C.9, C.10 et C.11), les sources émettent 10 fois plus de NO qu'avec les versions LAVILLE et "LAVILLE-régional". Cependant, les émissions selon STOHL restent inférieures aux émissions de NO liées à la combustion (industries et véhicules) près des agglomérations

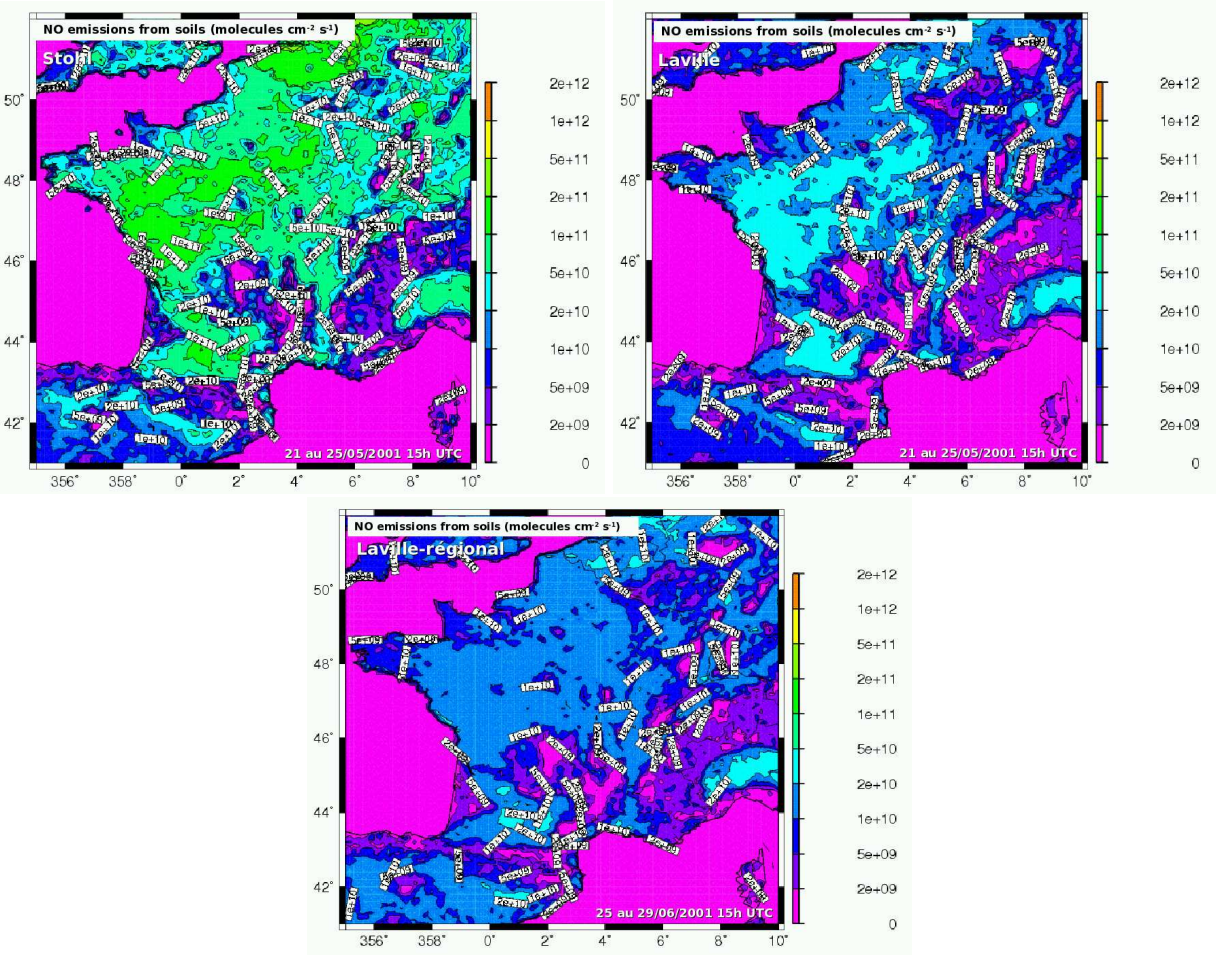


FIG. C.11 : *Cartes d'émissions de NO_x par les sols selon l'approche STOHL (en haut à gauche), selon l'approche LAVILLE (en haut à droite) et selon l'approche LAVILLE-régional (en bas). Période du 21-25 mai 2001.*

mais elles peuvent être équivalentes voir supérieures en zone rurale. On remarque notamment sur la figure C.9 des émissions biogéniques de NO plus importantes que celles issues de la combustion dans les Pays de la Loire ou dans le Sud Ouest de la France.

Sur le domaine FRA10, on peut voir, en comparant les figures C.10, C.11 et C.9, que les principales sources de NO se trouvent dans le Sud Ouest, l'Ouest et le Centre de la France, ainsi qu'en Belgique et au Nord de l'Italie. Les sources sont plus ou moins activées selon les 3 périodes et les 3 versions. Au mois d'avril, on remarque que les versions LAVILLE et LAVILLE-régional favorisent des émissions maximales de NO de l'ordre de 510^{10} molécules cm^{-2} s^{-1} (soit 10 gN ha^{-1} j^{-1}) en Belgique, dans le Sud Ouest de la France et au Nord de l'Italie, alors que STOHL simule des émissions de fond de quelques gN ha^{-1} j^{-1}. Sur la période considérée ici, l'inventaire "LAVILLE-régional" montre une structure de la variabilité spatiale similaire à LAVILLE, mais

des valeurs globalement plus faibles.

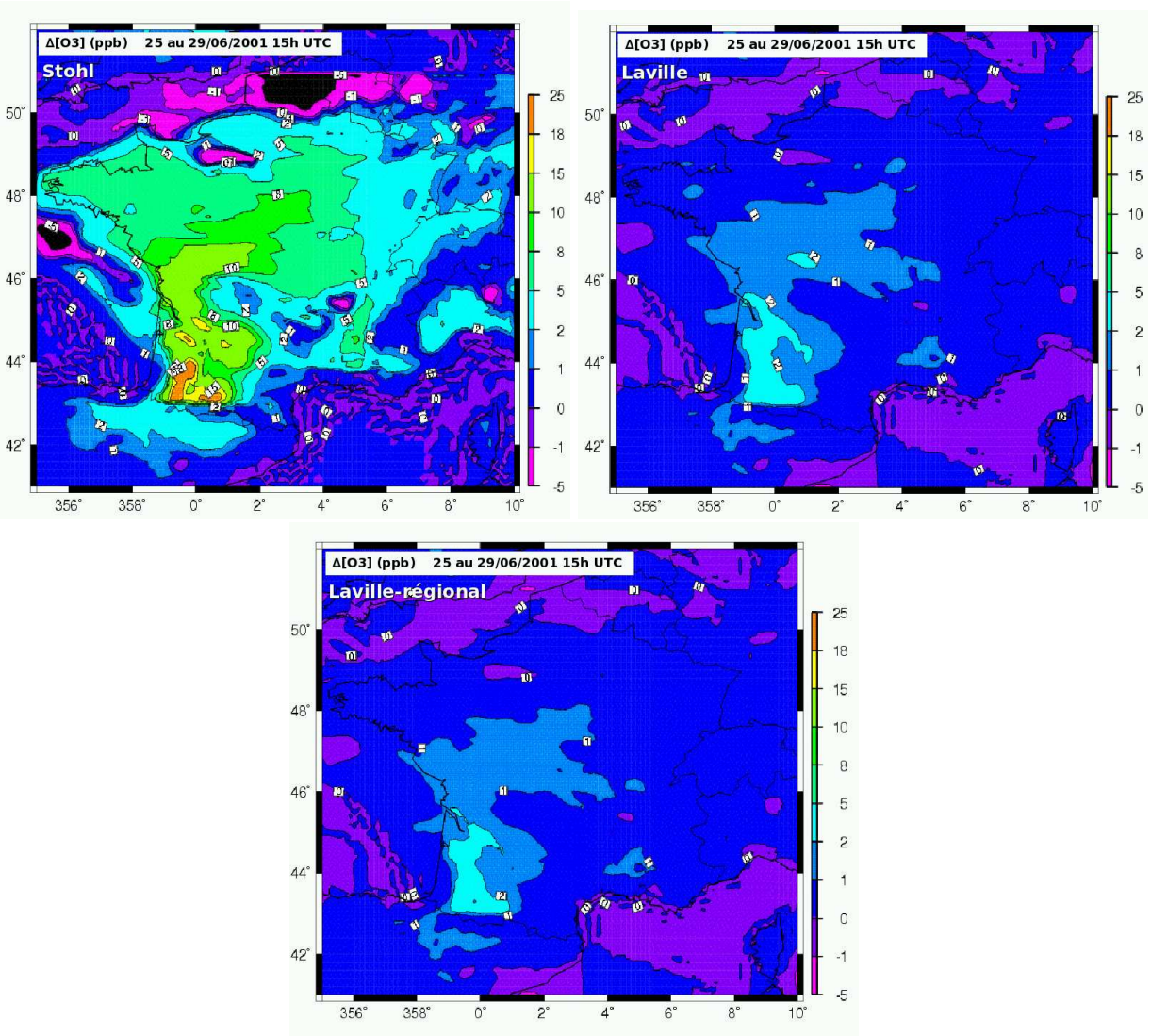


FIG. C.12 : *Différences absolues d'O_3 en surface avec les approches STOHL (en haut à gauche), LAVILLE (en haut à droite) et LAVILLE-régional (en bas). Période du 25-29 juin 2001.*

Impact sur la production d'ozone : La figure C.12 représente les différences absolues d'ozone avec et sans les émissions par les sols pour la période du 25 au 29 juin 2001. On remarque globalement un impact des émissions de NO sur le Sud Ouest de la France pour les 3 versions. Pour la version STOHL, la zone d'impact est plus étendue et l'intensité de l'impact est plus forte que pour les 2 autres versions, en raison de la dépendance à la température et à la forte fertilisation à cette période. Les émissions de NO contribuent entre 18 et 25 ppb d'O_3 supplémentaires dans le Sud Ouest de la France, qui est la région avec les émissions de NO les plus importantes. Sur la majorité du pays, l'impact des émissions de NO sur la production d'O_3 varie entre 2 et

10 ppb supplémentaires. Cela traduit un régime chimique "NO_x-limité". Aux abords des zones urbaines (Paris, Lyon, Marseille et le Bénélux), on remarque le plus souvent une perte d'O_3 allant jusqu'à 5 ppb. Ce phénomène traduit un régime "NO_x-saturé". Les versions "LAVILLE" et "LAVILLE-régional" fournissent des résultats sensiblement similaires, on note une contribution des émissions de NO par les sols positive sur la majorité du pays, qui est comprise entre 0 et 5 ppb d'O_3 supplémentaires ("NO_x-limité") et une contribution négative de 1 ppb près des agglomérations (Paris, Lyon, Marseille et les villes européennes) qui traduit un régime "COV-limité".

Annexe D

Analyses météorologiques

Ici, nous présentons les analyses météorologiques issues du bulletin hebdomadaire d'études et de renseignements *Météo Hebdo,* pour les journées du 25, 28 et 29 mai (Météo.Hebdo n°21, 2001; Météo.Hebdo n°22, 2001) ainsi que la journée du 25 juin (Météo.Hebdo n°26, 2001).

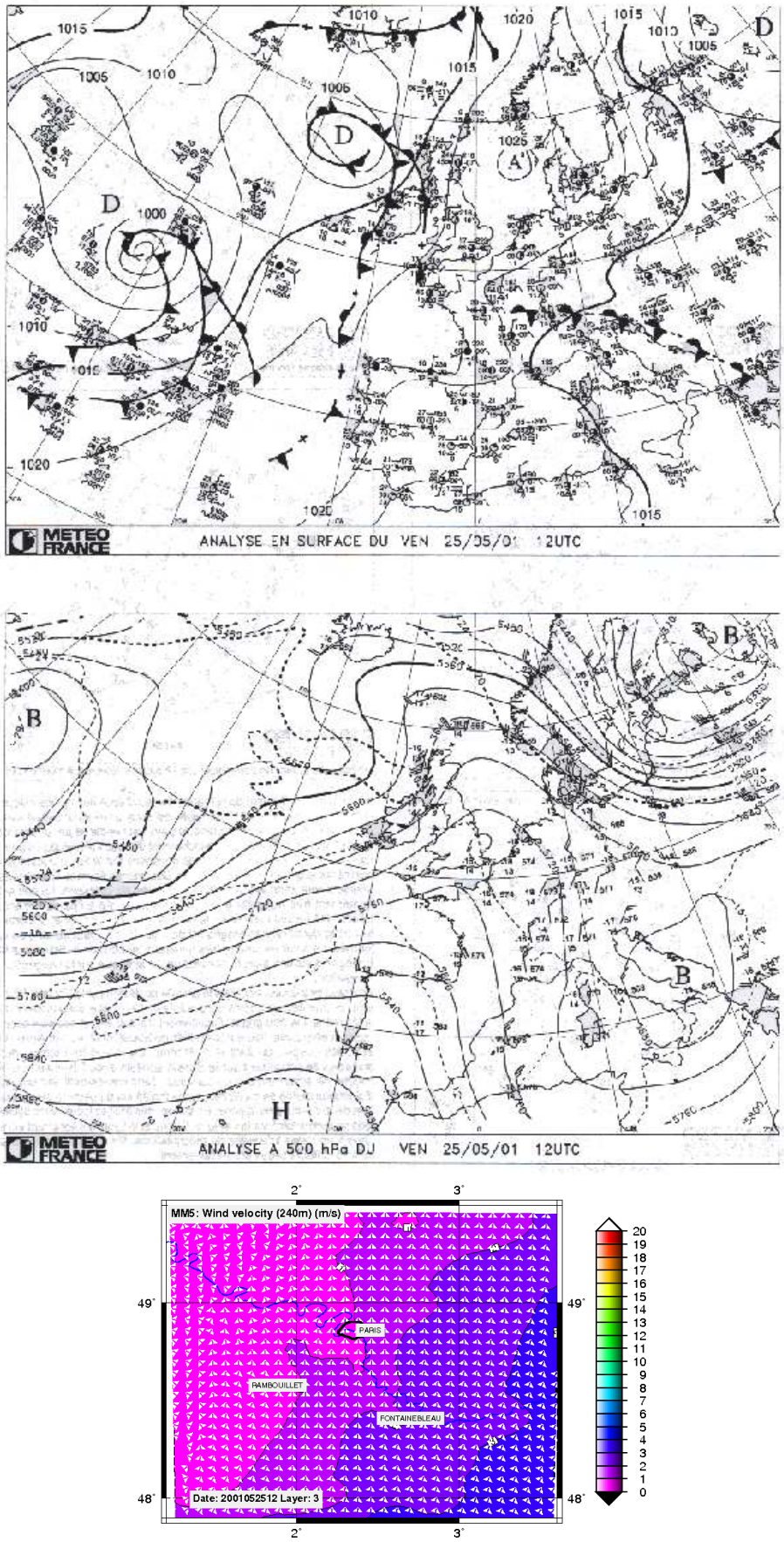
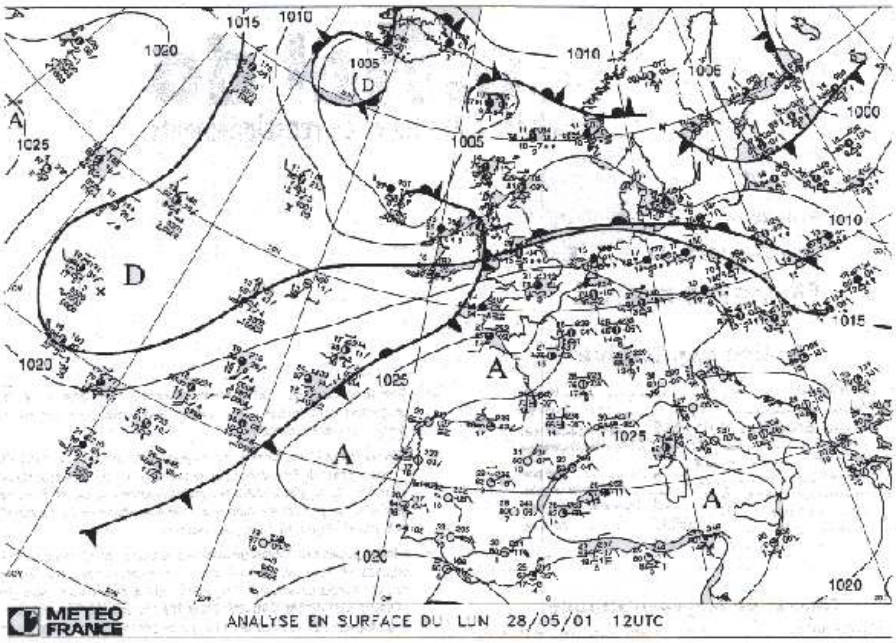
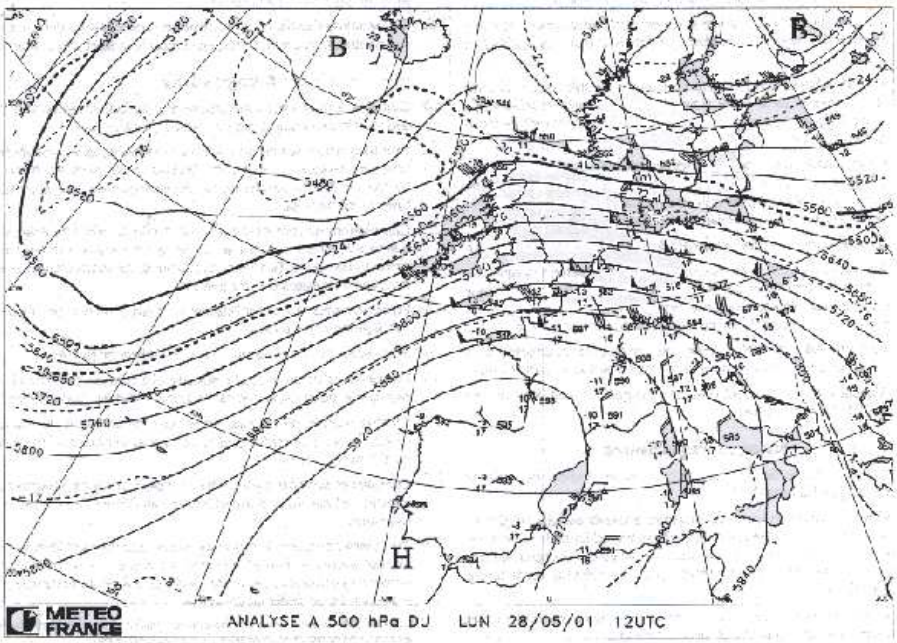


FIG. D.1 : *Analyses météorologiques en surface et à 500hPa. Les champs de vitesse du vent représentent la vitesse moyenne du vent calculée à partir des composantes zonale et méridionale du vent, et les flèches représentent la direction du vent moyen. Le 25 mai 2001, 12h UTC.*





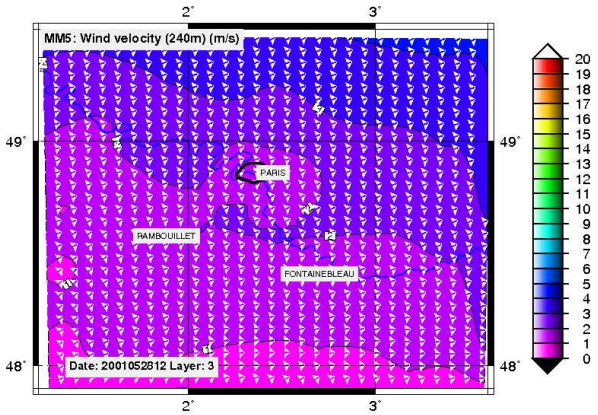
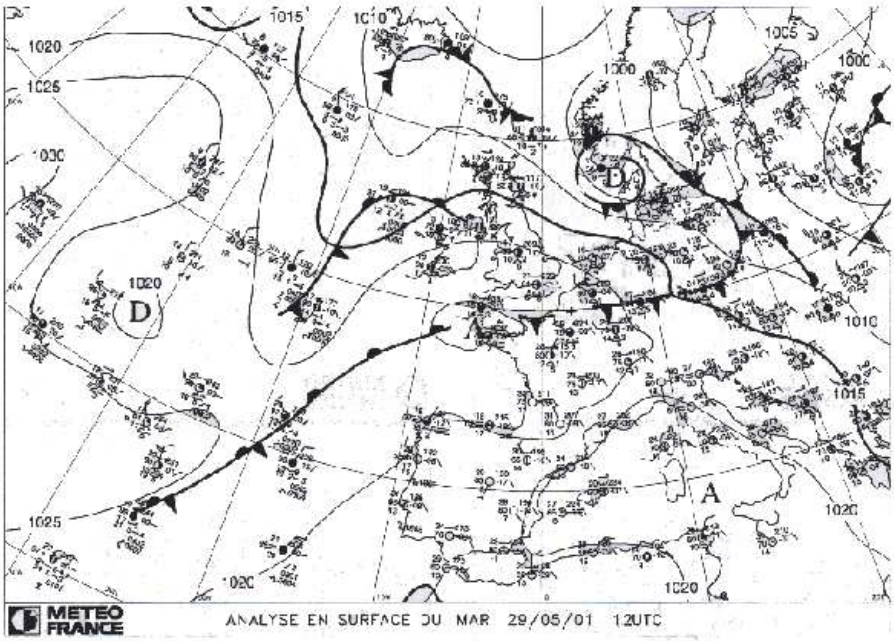
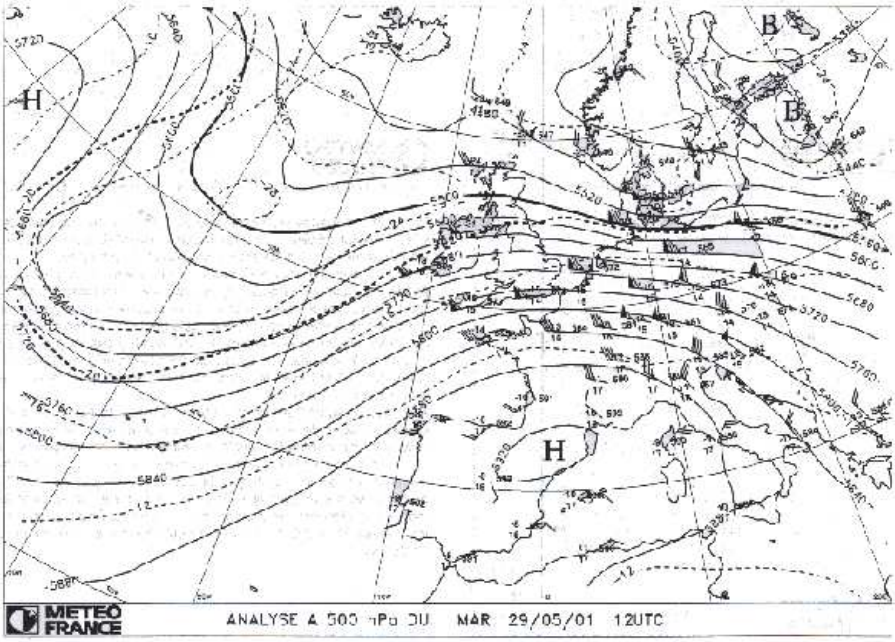


FIG. D.2 : *Analyses météorologiques en surface et à 500hPa et champs de vent moyen et direction du vent à 300m. Le 28 mai 2001, 12h UTC.*





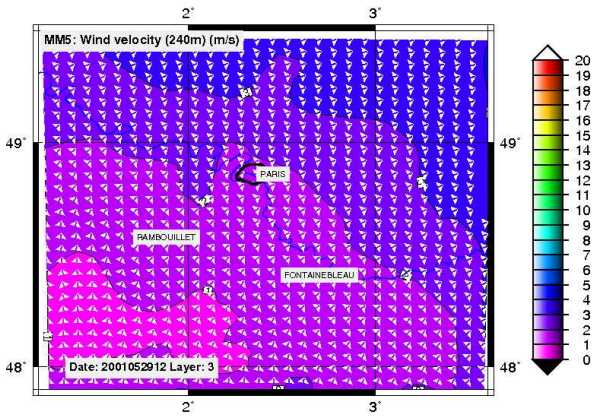
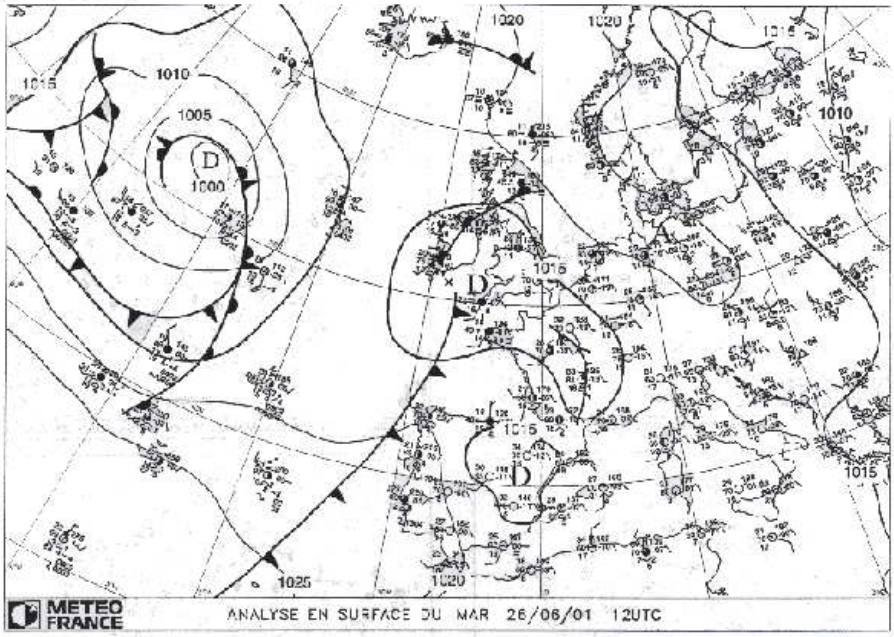
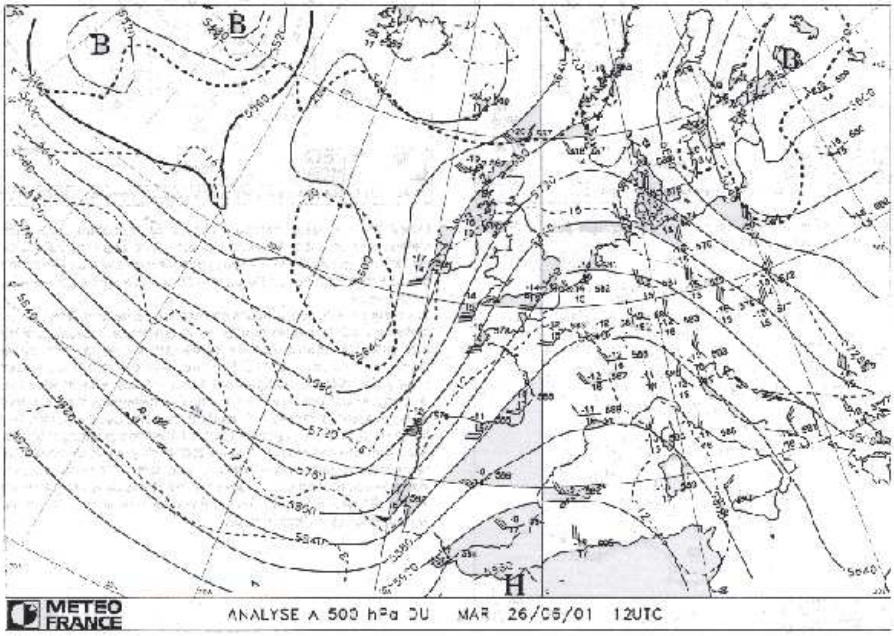


FIG. D.3 : *Analyses météorologiques en surface et à 500hPa et champs de vent moyen et direction du vent à 300m. Le 29 mai 2001, 12h UTC.*





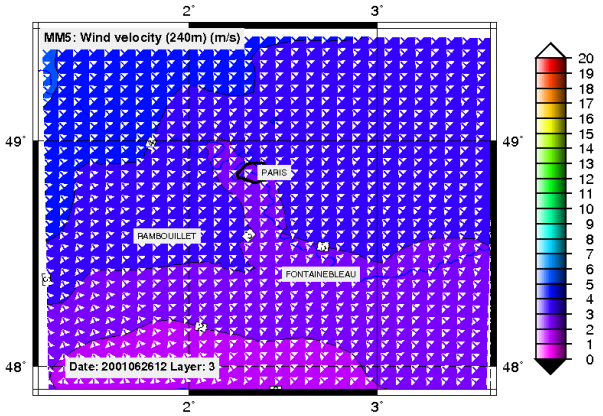
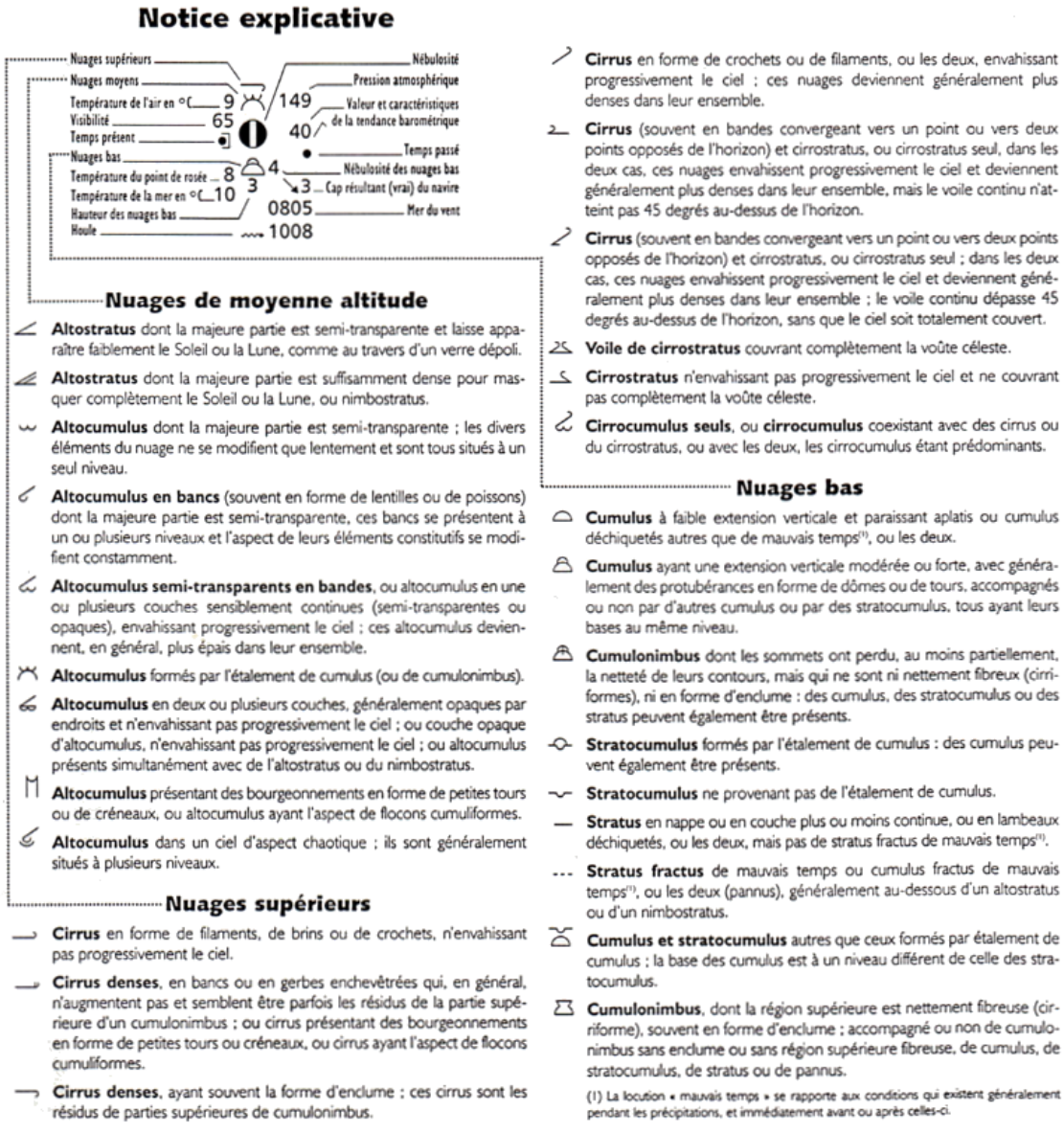


FIG. D.4 : *Analyses météorologiques en surface et à 500hPa et champs de vent moyen et direction du vent à 300m. Le 26 juin 2001, 12h UTC.*



Notice explicative

Nuages supérieurs — Nébulosité
Nuages moyens — Pression atmosphérique
Température de l'air en °C — 9 — 149 — Valeur et caractéristiques de la tendance barométrique
Visibilité — 65 — 40
Temps présent — Temps passé
Nuages bas — 4 — Nébulosité des nuages bas
Température du point de rosée — 8 — 3 — 3 — Cap résultant (vrai) du navire
Température de la mer en °C — 10 — 0805 — Mer du vent
Hauteur des nuages bas
Houle — 1008

Nuages de moyenne altitude

Altostratus dont la majeure partie est semi-transparente et laisse apparaître faiblement le Soleil ou la Lune, comme au travers d'un verre dépoli.

Altostratus dont la majeure partie est suffisamment dense pour masquer complètement le Soleil ou la Lune, ou nimbostratus.

Altocumulus dont la majeure partie est semi-transparente ; les divers éléments du nuage ne se modifient que lentement et sont tous situés à un seul niveau.

Altocumulus en bancs (souvent en forme de lentilles ou de poissons) dont la majeure partie est semi-transparente, ces bancs se présentent à un ou plusieurs niveaux et l'aspect de leurs éléments constitutifs se modifient constamment.

Altocumulus semi-transparents en bandes, ou altocumulus en une ou plusieurs couches sensiblement continues (semi-transparentes ou opaques), envahissant progressivement le ciel ; ces altocumulus deviennent, en général, plus épais dans leur ensemble.

Altocumulus formés par l'étalement de cumulus (ou de cumulonimbus).

Altocumulus en deux ou plusieurs couches, généralement opaques par endroits et n'envahissant pas progressivement le ciel ; ou couche opaque d'altocumulus, n'envahissant pas progressivement le ciel ; ou altocumulus présents simultanément avec de l'altostratus ou du nimbostratus.

Altocumulus présentant des bourgeonnements en forme de petites tours ou de créneaux, ou altocumulus ayant l'aspect de flocons cumuliformes.

Altocumulus dans un ciel d'aspect chaotique ; ils sont généralement situés à plusieurs niveaux.

Nuages supérieurs

Cirrus en forme de filaments, de brins ou de crochets, n'envahissant pas progressivement le ciel.

Cirrus denses, en bancs ou en gerbes enchevêtrées qui, en général, n'augmentent pas et semblent être parfois les résidus de la partie supérieure d'un cumulonimbus ; ou cirrus présentant des bourgeonnements en forme de petites tours ou créneaux, ou cirrus ayant l'aspect de flocons cumuliformes.

Cirrus denses, ayant souvent la forme d'enclume ; ces cirrus sont les résidus de parties supérieures de cumulonimbus.

Cirrus en forme de crochets ou de filaments, ou les deux, envahissant progressivement le ciel ; ces nuages deviennent généralement plus denses dans leur ensemble.

Cirrus (souvent en bandes convergeant vers un point ou vers deux points opposés de l'horizon) et cirrostratus, ou cirrostratus seul, dans les deux cas, ces nuages envahissent progressivement le ciel et deviennent généralement plus denses dans leur ensemble, mais le voile continu n'atteint pas 45 degrés au-dessus de l'horizon.

Cirrus (souvent en bandes convergeant vers un point ou vers deux points opposés de l'horizon) et cirrostratus, ou cirrostratus seul ; dans les deux cas, ces nuages envahissent progressivement le ciel et deviennent généralement plus denses dans leur ensemble ; le voile continu dépasse 45 degrés au-dessus de l'horizon, sans que le ciel soit totalement couvert.

Voile de cirrostratus couvrant complètement la voûte céleste.

Cirrostratus n'envahissant pas progressivement le ciel et ne couvrant pas complètement la voûte céleste.

Cirrocumulus seuls, ou **cirrocumulus** coexistant avec des cirrus ou du cirrostratus, ou avec les deux, les cirrocumulus étant prédominants.

Nuages bas

Cumulus à faible extension verticale et paraissant aplatis ou cumulus déchiquetés autres que de mauvais temps(1), ou les deux.

Cumulus ayant une extension verticale modérée ou forte, avec généralement des protubérances en forme de dômes ou de tours, accompagnés ou non par d'autres cumulus ou par des stratocumulus, tous ayant leurs bases au même niveau.

Cumulonimbus dont les sommets ont perdu, au moins partiellement, la netteté de leurs contours, mais qui ne sont ni nettement fibreux (cirriformes), ni en forme d'enclume : des cumulus, des stratocumulus ou des stratus peuvent également être présents.

Stratocumulus formés par l'étalement de cumulus : des cumulus peuvent également être présents.

Stratocumulus ne provenant pas de l'étalement de cumulus.

Stratus en nappe ou en couche plus ou moins continue, ou en lambeaux déchiquetés, ou les deux, mais pas de stratus fractus de mauvais temps(1).

Stratus fractus de mauvais temps ou cumulus fractus de mauvais temps(1), ou les deux (pannus), généralement au-dessous d'un altostratus ou d'un nimbostratus.

Cumulus et stratocumulus autres que ceux formés par étalement de cumulus ; la base des cumulus est à un niveau différent de celle des stratocumulus.

Cumulonimbus, dont la région supérieure est nettement fibreuse (cirriforme), souvent en forme d'enclume ; accompagné ou non de cumulonimbus sans enclume ou sans région supérieure fibreuse, de cumulus, de stratocumulus, de stratus ou de pannus.

(1) La locution « mauvais temps » se rapporte aux conditions qui existent généralement pendant les précipitations, et immédiatement avant ou après celles-ci.

FIG. D.5 : *Notice explicative.*

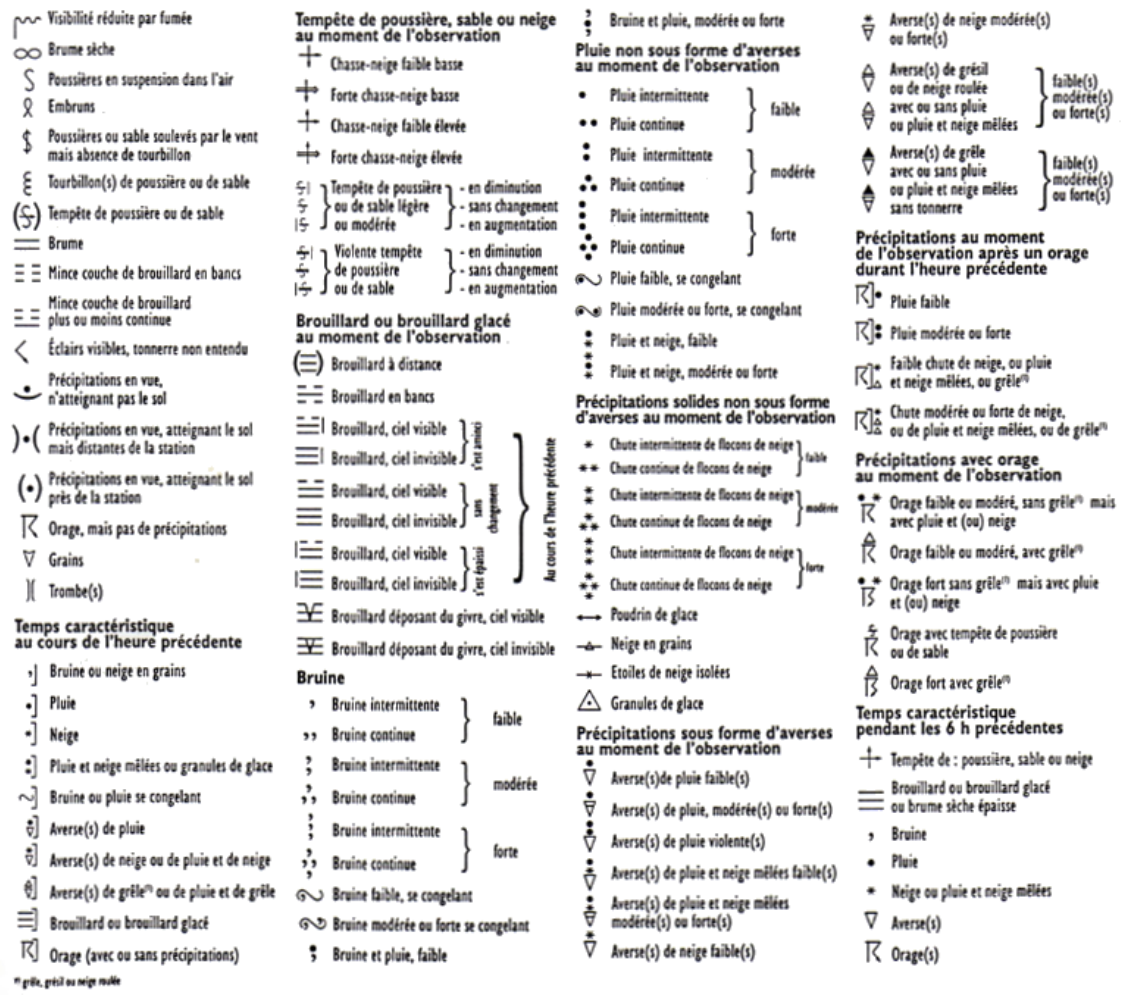


FIG. D.6 : *Notice explicative.*

Bibliographie

Agreste. Service Central d'Enquêtes et d'Etudes Statistiques. 2000. Recensement général agricole.

Agreste. Service Central d'Enquêtes et d'Etudes Statistiques. 2001. Enquête sur les Pratiques Culturales en 2001. Chiffres et données - Série Agriculture - n○159. 286 p.

Allen S. E., Hunt C. M. and Terman G. L. 1971. Nitrogen release from sulfur-coatedurea, as affected by coating weight, placement and temperature. *Agronomy Journal*, 63 :529–533.

Aneja V. P., Roelle P. A. and Li Y. 2001. Effect of environmental variables on NO emissions from agricultural soils Phyton (Austria) Special issue : "Nitrogen emissions", 41

Angas. 2000. titre Mémoire de thèse, Univ

Intergovernmental Panel on Climate Change's (IPCC) Fourth Assessment Report (AR4). 2007. Climate Change 2007 : The Physical Science Basis Contribution of the Working Group I, IPCC, Cambridge

Arrouays D., Deslais W., Daroussin J., Balesdent J., Gaillard J., Dupouey J. L., Nys C., Badeau V. and Belkacem S. 1999. Stocks de carbone dans les sols de France : quelles estimations ? *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 85 :6 278–292.

Bengough A. G. 1997. Modelling rooting depth and soil strength in a drying soil profile. *J. Theor. Biol.*, 186 :327–338.

Bardossy A. and Plate E. J. 1992. Space time model for daily rainfall using atmospheric circulation patterns. *Water Resour. Res.*, 28 :1247–1259.

Bertram T. H., Heckel A., Richter A., Burrows J. P. and Cohen R. C. 2005. Satellite Measurements of Daily Variations in Soil NO_x Emissions *Geophysical Research Letters*, 32 : L24812.1–L24812.4. doi :10.1029 :2005GLO246240

Blagodatskii S. A., Kesik M., Papen H., and Butterbach-Bahl K. 2004. Nitrogen oxide and nitrous oxide production by the alcaligenes faecalis parafaecalis culture : The influence of ph and aeration. *Eurasian Soil Science*, 37 :S107–S110.

Baize D. and Girard M.C. 1995. Référentiel Pédologique Français. *INRA Editions*, ISBN 2-7380-0633-7, 332 p.

Bosatta E., Iskandar I. K., Juma N. G., Kruh G., Reuss J. O., Tanji K. K. and Van Veen J. A. 1981. Status report on modelling of the processes. soil microbiology. In M.J. Frissel and J.A. Van Veen, editors, *Simulation of nitrogen behaviour of soil-plant systems*, pages 38–44. Pudoc, Wageningen.

Bouthier J. 1999. Rapport technique *INRA Editions*.

Bouwman A.F. and Boumans L.J.M. and Batjes N.H. 2002. Emissions of N_2O and NO from fertilized fields : Summary of available measurement data. *Global Biogeochemical Cycles*, 16 :4, 1058 DOI :10.1029/2001GB001811.

Bouwman A.F. and Boumans L.J.M. 2002. Modeling global annual N_2O and NO emissions from fertilized fields. *Global Biogeochemical Cycles*, 16 :4 :1080 DOI :10.1029/2001GB001812.

Météo-France. 2001 Bulletin Climatique, mai 2001

Butterbach-Bahl K., Strange F., Papen H. and Li C. 2001. Regional inventory of nitric oxide and nitrous oxide emissions for forest soils of southeast germany using the biogeochemical model PnET-N-DNDC. *Journal of Geophysical Research*, 106 :34,155–34,166.

Butterbach-Bahl K., Kesik M., Mielhe P., Papen H. and Li C. 2004. Quantifying the regional source strength of N-trace gases across agricultural and forest ecosystems with process-based models. *Plant Soil*, 260 :225–243.

Chapman L. and Thornes J. E. 2003. The use of geographical information systems in climatology and meteorology. *Progress in Physical Geography*, 27 :3 :313–330.

Chen F. and Dudhia J. 2001. Coupling an Advanced Land Surface-Hydrology Model with the Penn State-NCAR MM5 Modeling System. Part I : Model Implementation and Sensitivity. *American Meteorological Society*, 129 :569–585.

CITEPA. 2005. Inventaire dans l'air en France : Emissions dans l'air en France : Régions de la métropole février 2005.

UE-Ifen Corine Land Cover. 2000 Base de données d'occupation des sols, format vectoriel, échelle 1 :250 000.

Cortinovis J. 2004. *Etude expérimentale et modélisation des émissions biogéniques d'oxydes d'azote et d'isoprène depuis les écosystèmes naturels et aménagés : impact sur l'ozone.* Mémoire de thèse, Université Paul Sabatier.

Cortinovis J., Moreto F., Yahyaoui A., Sauvage A., and Letinois L. 2007. Elaboration d'un cadastre d'émissions inter-régional pour la plate-forme de modélisation de prévisions cartographiques ESMERALDA.

Institut Pierre-simon Laplace (CNRS), INERIS, LISA (CNRS). 2005. Documentation of the chemistry-transport model CHIMERE 2005

Davidson E. A., Vitousek P. M., Matson P. A., Riley R., Garcia-Méndez G. and Maass J. M. 1991. Soil emissions of nitric oxide in a seasonnally dry tropical forest of Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 96(D8) :15439–15445.

Davidson E. A. 1992. Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil. *Soil Science Society of America Journal*, 56(1) :95–102.

Davidson E. A. 1993. Soil water content and the ratio of nitrous oxide to nitric oxide emitted from soil. In R. S. Oremland, editor, *The Biogeochemistry of Global Change : Radiative Trace Gases*, pages 369–386. Chapman and Hall, New-York.

Davidson E. A. and Kingerlee W. 1997. A global inventory of nitric oxide emissions from soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 :37–50.

Davidson E. A., Potter C. S., Schlesinger P. and Klooster S. A. 1998. Model estimates of regional nitric oxide emissions from soils of the Southeastern United States. *Ecological Applications*, 8 :748–759.

Davidson E. A., Keller M., Erickson H. E., Verchot L. V. and Veldkamp E. 2000. Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides. *BioScience*, 50(8) :667–680.

Deguillaume L., Beekmann M. and Dérognat C. 2008. Uncertainty evaluation of ozone production and its sensitivity to emission changes over the Ile-de-France region during summer periods *Journal of Geophysical Research*, 113(D02304) doi :10.1029/2007JD009081.

Delmas R., Serça D. and Jambert C. 1997. Global inventory of NO_x sources. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 :51–60.

Delmas R., Mégie G. and Peuch V. 2005. Physique et Chimie de l'Atmosphère. *Belin*, Collection *Echelles*, 640 p.

Delon C., Serça D., Boissard C., Dupont R., Dutot A., Laville P., De Rosnay P. and Delmas R. 2007. Soil NO emissions modelling using artificial neural network. *Tellus*, 59B :502–513. DOI :10.1111/j.1600-0889.2007.00254.x

Del Grosso S. J., Ojima D., Parton W.J., Mosier A.R., Peterson G. and Schimel D. 2002. Simulated effects of dryland cropping intensification on soil organic matter and greenhouse gas exchanges using the DAYCENT ecosystem model. *Environmental Pollution*, 35 :1451–1460.

Del Grosso S. J., Parton W.J., Mosier A.R., Walsh M.K., Ojima D.S. and Thornton P.E. 2006. DAYCENT national scale simulations of N2O emissions from cropped soils in the USA. *Journal of Environmental Quality*, 35 :1451–1460.

Dérognat C. 2002. *Pollution photo-oxydante à l'échelle urbaine et intéraction avec l'échelle régionale.* Mémoire de thèse, Université de Paris 6

Driessen P. M. 1986. The water balance of soil. In H. van Keulen and J. Wolf, editors, *Modeling of agricultural production : weather, soils and crops*, pages 76–116. Pudoc, Wageningen.

Ducharne A., Baubion C., Beaudoin N., Benoit M., Billen G., Brisson N., Garnier J., Kieken H., Lebonvallet S., Ledoux E., Mary B., Mignolet C., Poux X., Sauboua E., Schott C., Théry S., and Viennot P. 1999. Long term prospective of the Seine River system : Confronting climatic and direct anthropogenic changes. *Science of the Total Environment*, 375 :292–311. doi :10.1016/j.scitotenv.2006.12.011

Dudhia J. 1993. A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model : Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front. *Monthly Weather Review*, 121 : 1493–1513.

Dunfield P. F. and Knowles R. 1999. Nitrogen monoxide production and consumption in an organic soil. *Biology and Fertility of Soils*, 30 :153–159.

Dupont R. 2007. *Emissions biogéniques de NO par les sols. Impact sur la chimie atmosphérique.* Mémoire de thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Elichegaray C., Colosio J. and Fangeat E. 2002. La pollution photochimique en France : le climat de l'ozone en 2001 et sur la période 1991/2001 - bilan des dépassements du seuil d'information réglementaire. *ADEME, Département Air, Paris*.

EFMA. 2004. Annual report. *http ://www.efma.org/publications/index.asp*.

Faivre R., Leenhardt D., Voltz M., Benoît M., Papy F., Dedieu G. and Wallach D. 2004. Spatialising crop models. *Agronomie*, 24 :205–217. doi :10.1051/agro :2004016

Food and Organizing Agriculture (FAO). 1993. Fertilizer yearbook Rome, Italy.

Food and Organizing Agriculture (FAO). 2000. Fertilizer yearbook Rome, Italy.

Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations / International Fertilizer Industry Association. 2001. Global estimates of gaseous emissions of NH_3, NO and N_2O from agricultural land. Rome, Italy / Paris, France.

Falloon P. and Smith P. 2002. Simulating SOC changes in long term experiments with RothC and CENTURY : model evaluation for a regional scale application. *Soil use Management*, 18 : 101–111. DOI :10.1111/j.1475-2743.2002.tb00227.x

Focht D. D., Verstraete W. and Payne W. J. 1978. Methods for analysis of denitrification in soils. In D.R. Nielsen and J.G. Mc Donald, editors, *Nitrogen in the Environment*, volume 2, pages 433–523. Soil-Plant-Nitrogen Relationships, Academic Press, New-York.

Fortuna A., Harwood R. R., Robertson G. P., Fisk J. W. and Paul E. A. 2003. Seasonal changes in nitrification potentiel associated with application of n fertilizer and compost in maize systems of southwest michigan. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 97 :285–293. DOI : 10.1016/S0167-8809(02)00232-3.

Fowler D., Cape J. N., Coyle M., Smith R. I., Hjellbrekke A.-G., Simpson D., Derwent R. G. and Johnson C. E. 1999. Modelling photochemical oxidant formation, tarnsport, deposition and eposure of terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100 :43–55. PII :S0269-7491(99)00087-1

François S. 2004. *Méthodologie d'établissement de cadastres d'émissions à l'échelle régionale : application au cadastre Escompte et à son extension à la région PACA.* Mémoire de thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1

Freibauer A. 2003. Regionalised inventory of biogenic greenhouse gas emissions from European agriculture. *European Journal of Agronomy*, 19 :135–160. PII : S1161-0301(02)00020-5

Frere M. and Popov G. F. 1979. Agrometeorological crop monitoring and forecasting. FAO Plant production and protection paper 17. *Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)* Rome, IT. 64 p.

Galbally I. E. and Johansson C. 1989. A model relating laboratory measurements of rates of nitric oxide production and field measurements of nitric oxide emission from soils. *Journal of Geophysical Research*, 94 :6473–6480.

Gabrielle B., Menasseri S. and Houot S. 1995. Analysis and field-evaluation of the ceres models' water balance component. *Soil Science Society of America Journal*, 59 :1402–1411.

Gabrielle B. and Kengni L. 1996. Analysis and field-evaluation of the CERES models' soil components : Nitrogen transfer and transformation. *Soil Science Society of America Journal*, 60 :142–149.

Gabrielle B., Denoroy P., Gosse G., Justes E. and Andersen M. N. 1998. A model of leaf area development and senescence for winter oilseed rape. *Field Crops Research*, 57 :209–222.

Gabrielle B., Roche R., Angas P., Cantero-Martinez C., Cosentino L., Mantineo M., Langensiepen M., Hénault C., Laville P., Nicoullaud B. and Gosse G. 2002. A priori parametrisation of the CERES soil-crop models and tests against several european data sets. *Agronomie*, 22 : 25–38. DOI : 10.1051/agro : 2002003.

Gabrielle B., Laville P., Hénault C., Nicoullaud B. and Germon J.C. 2006. Simulation of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils using CERES. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 74 :133–146. DOI : 10.1007/s10705-005-5771-5.

Gabrielle B., Laville P., Duval O., Nicoullaud B., Germon J. C. and Hénault C. 2006. Process-based modelling of nitrous oxide emissions from wheat-cropped soils at the sub-regional scale. *Global Biogeochemical Cycles*, 20 :GB4018. DOI : 10.1029/2006GB002686 *https ://hal.ccsd.cnrs.fr/ccsd-00017134*

Galloway J. N., Dentener F. J., Capone D. G., Boyer E. W., Howarth R. W., Seitzinger S. P., Asner G. P., Cleveland C. C., Green P. A., Holland E. A., Karl D. M., Michaels A. F., Porter J. H., Townsend A. R. and Vorosmarty C. J. 2004. Nitrogen cycles : past, present and future. *Biogeochemistry*, 70 :153–226.

Garrido F., Hénault C., Gaillard H., Perez S. and Germon J. C. 2002. N_2O and NO emissions by agricultural soils with low hydraulic potentials. *Soil Biology Biochemistry*, 34 :559–575.

Génermont S. and Cellier P. 1997. A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology*, 88 :145–167.

Godde M. and Conrad R. 2000. Influence of soil properties on the turnover of nitric oxide and nitrous oxide by nitrification and denitrification at constant temperature and moisture. *Biology and Fertility of Soils*, 32 :120–128.

Godwin D. C. and Jones C. A. 1991. N dynamics in soil-plant systems. *Modeling plant and soil systems, Agronomy Monograph*, 31 :287–321.

Guenther A. 1997. Seasonal and spatial variations in the natural volatile organic compound emissions. *Ecol Appl*, 7 :34–45.

Hall S. J., Matson P. A. and Roth P. M. 1996. NO_x emissions from soil : Implications for air quality modeling in agricultural regions. *Annual review of energy and the environment*, 21 : 311–346.

Hauglustaine D. A., Hourdin F., Jourdain L., Filiberti M. A., Walters S., Lamarque J. F. and Holland E. A. 2004. Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation. *Journal of Geophysical Research*, 109

Hénault C., Bizouard F., Laville P., Gabrielle B., Nicoullaud B., Germon J. C. and Cellier P. 2005. Predicting "in situ" soil N_2O emission using a NOE algorithm and soil database. *Global Change Biology*, 11 :115–127. DOI : 10.1111/j.1365-2486.00879.x.

Hermel K. 2001. *Comparaison des bilans environnementaux entre différents systèmes d'agriculture* Mémoire de fin d'études d'Ingénieur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Hoffmann F., Beinhauer R., and Dadoun F. 1993. Soil temperature model for CERES and similar crop models. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 170 :56–65.

Holland E. A. and Lamarque J. F. 1997. Modeling bio-atmospheric coupling of the nitrogen cycle through NO_x emissions and NO_y deposition *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 : 7–24.

Hutchinson G. L. and Brams E. A. 1992. NO versus N_2O emissions from an NH_4^+ amended bermuda grass pasture. *Journal of Geophysical Research*, 97 :9889–9896.

Hutchinson G. L., Vigil M. F., Doran J. W. and Kessavalou A. 1997. Coarse-scale soil-atmosphere NO_x exchange modeling : status and limitations. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* , 48 :25–35.

ISSS/ISRIC/FAO. 1998. *World Reference Base for soil resources*, volume 84 of *World Soil Resources Rep.* FAO, Rome.

IPCC/OECD/IGES. 1997. Guidelines for national greenhouse gas inventories : greenhouse gas inventory reference manual, revised 1996 Bracknell, UK.

Jambert C., Serça D. and Delmas R. 1997. Quantification of N-losses as NH_3, NO, and N_2O and N_2 from fertilized maize fields in southwestern France. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 :91–104.

Jaeglé L., Martin R. V., Chance K., Steinberger L., Kurosu T. P., Jacob D. J., Modi A. I., Yoboué V., Sigha-Nkamdjou L. and Galy-Lacaux C. 2004. Satellite mapping of rain-induced nitric oxide emissions from soils *Journal of Geophysical Research*, 109 :D21310. doi :10.1029/2004JD004787

Jamagne M., Bétrémieux R., Bégon J. C., and Mori A. 1977. Quelques données sur la variabilité dans le milieu naturel de la réserve en eau des sols. *Bulletin Technique d'Information*, 324–325, 627–641

Jones C. and Kiniry J. 1986. *CERES-N Maize : a simulation model of maize growth and development*. Texas A&M University Press, College station.

Kesik M., Ambus P., Baritz R., Brüggemann N., Butterbach-Bahl K., Damm M., Duyser J., Horvath L., Kiese R., Kitzler B., Leip A., Li C., Pihlatie M., Pilegaard K., Seufert G., Simpson D., Skiba U., Smiatek G., Vesala T. and Zechmeister-Boltensterm S. 2005. Inventories of N_2O and NO emissions from European forest soils. *Biogeosciences*, 2 :353–375. SRef-ID : 1726-4189/bg/2005-2-353

Kesik M., Bruggemann N., Forkel R., Kiese R., Knoche R., Li C., Seufert G., Simspon D., and Butterbach-Bahl K. 2006. Future scenarios of N_2O and NO emissions from European forest soils. *Journal of Geophysical Research*, 111 :G02018. doi : 10.1029/2005JG000115

Kiese R., Li C., Hilbert D. W., Papen H. and Butterbach-Bahl K. 2005. Regional application of PnET-N-DNDC for estimating the N_2O source strength of tropical rainforests in wet tropics of Australia. *Global Change Biology*, 11(1) :128–144. DOI : 10.1111/j.1365-2486.2004.00873.x.

King D., Daroussin J., and Jamagne M. 1994. Proposal for a spatial organization model in soil science (the example of the European Communities soil map). Journal of American Society for Information Science, 45(1) :705–717.

Lattuati M. 1997. *Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et l'Atlantique Nord : Modélisation Lagrangienne et mesures en altitude.* Mémoire de thèse, Université de Paris 6

Laville P., Hénault C., Gabrielle B. and Serça D. 2005. Measurement and modelling of NO fluxes on maize and wheat crops during their growing seasons : effect of crop management. *Nutrient Cycling in Agroecosystems,* 72 :159–171. DOI 10. 1007/s10705-005-0510-5.

Ledoux E., Gomez E., Monget J. M., Viavattene C., Viennot P., Ducharne A., Benoit M., Mignolet C., Schott C. and Mary B. 2007. Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *Science of the Total Environment,* 375 : 33–47. doi :10.1016/j.scitotenv.2006.12.002

Le Cadre E. 2004. *Modélisation de la volatilisation d'ammoniac en interaction avec les processus chimiques et biologiques du sol*. Mémoire de thèse, Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Li C. S., Frolking S., and Frolking T.A. 1992. A model of nitrous oxide evolutioin from soil driven by rainfall events : 2. Model applications. *Journal of Geophysical Research,* 97 :9777-9783.

Li C. S. 2000. Modeling trace gas emissions from agricultural ecosystems. *Nutrient Cycling in Agroecosystems,* 58 :258–276.

Li C. S, Mosier A., Wassmann R., Cai Z., Zheng X., Huang Y., Tsuruta H., Boonjawat J., and Lantin R. 2004. Modeling greenhouse gas emissions from rice-based production systems : Sensitivity and upscaling. *global Biogeochemical Cycles,* 18 :GB1043. doi :10.1029/2003GB002045

Linn D. M. and Doran J. W. 1984. Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Science Society of America Journal,* 48 : 1667–1672.

Littlemore J., Ferguson K. H. and Saffigna P. G. 1992. Recovery of ^{15}N labelled ammonium nitrate by fluecured tobacco growing on a sandy loam. *Communications in Soil Science and Plant Analysis,* 23 :1605–1615.

Ludwig J., Meixner F. X., Vogel B. and Forstner J. 2001. Soil-air exchange of nitric oxide : An overview of processes, environmental factors, and modeling studies. *Biogeochemistry,* 52 : 225–257.

Mahrt L. and Pan H. 1984. A two-layer model of soil hydrology. *Boundary-Layer Meteorology*, 29 :1–20.

Mary B. and Recous S. 1995. Calcul des flux d'azote dans les sols par traçage isotopique $^{1}5N$. In P. Maillard and R. Bonhomme, editors, *Utilisation des isotopes stables pour l'étude du fonctionnement des plantes*, (70) :277–297. INRA Editions, Les Colloques, 16-17 décembre 1993, Paris (France).

Martin R. E. and Asner G. P. 2005. Regional estimate of nitric oxide emissions following woody encroachment : linking imaging spectroscopy and field studies. *Ecosystems*, 8 :33–47.

Martinez J. E. and Duchon C. E. and Crosson W. L. 2001. Effect of the number of soil layers on a modeled surface water budget. *Water Resources Research*, 37 :367–377.

Matthews R. B., Wassmann R. and Arah J. 2000. Using a crop/soil simulation model and GIS techniques to assess methane emissions from rice fields in Asia. I. Model development. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58 :141–159.

Matthews R. B., Wassmann R., Buendia L. V and Knox J. W. 2000. Using a crop/soil simulation model and GIS techniques to assess methane emissions from rice fields in Asia. II. Model validation and sensitivity analysis. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58 :161–177.

Matthews R. B., Wassmann R. and Arah J. 2000. Using a crop/soil simulation model and GIS techniques to assess methane emissions from rice fields in Asia. III. Databases. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58 :179–199.

Matthews R. B., Wassmann R., Knox J. W. and Buendia L. V. 2000. Using a crop/soil simulation model and GIS techniques to assess methane emissions from rice fields in Asia. IV. Upscaling to national levels. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58 :201–217.

Menut L., Vautard R., Flamant C., Abonnel C., Beekmann M., Chazette P., Flamant P. H., Gombert D., Guédalia D., Kley D., Lefebvre M. P., Lossec B., Martin D., Mégie G., Perros P., Sicard M. and Toupance G. 2000. Measurements and Modeling of Atmospheric Pollution over the Paris area : An Overview of the ESQUIF project. *Annales Geophysicae*, 181467–1481.

Menut L. 2003. Adjoint modelling for atmospheric pollution process sensitivity at regional scale *Journal of Geophysical Research*, 108D178562 doi :10.1029/2002JD002549

McKenney D.J. and Drury C.F. 1997. Nitric oxide production in agricultural soils. *Global Change Biology*, 3317–326.

Météo.Hebdo. 2001 Bulletin Hebdomadaire d'études et de renseignements Météo France, n°21.

Météo.Hebdo. 2001 Bulletin Hebdomadaire d'études et de renseignements Météo France, n°22.

Météo.Hebdo. 2001. Bulletin Hebdomadaire d'études et de renseignements Météo France, n°26.

Miehle P., Livesley S. J., Li C., Feikema P. M., Adams M. A. and Arndt S. K. 2006. Quantifying uncertainty from large-scale model predictions of forest carbon dynamics. *Global Change Biology*, 121421–1434. doi :10.1111/j.1365-2486.2006.01176.x

Molina J.A.E., Clapp C.E., Shaffer M.J., Chichester F.W., and Larson W.E. 1983. NCSOIL, a model of nitrogen and carbon transformation in soil : description, calibration and behavior. *Soil Science Society of America Journal*, 4785–91.

Monestiez P., Courault D., Allard D. and Ruget F. 2001. Spatial interpolation of air temperature using environmental context : Application to a crop model. *Environmental and Ecological Statistics*, 8297–309.

Monod H., Naud C., and Makowski D. 2006. Uncertainty and sensitivity analysis for crop models. In D. Wallach, D. Makowski, and J. W. Jones, editors, *Working with Dynamic Crop Models*, pages 55–99. Elsevier.

Morari F., Lugato E. and Borin M. 2004. An integrated non-point source model-GIS system for selecting criteria of best management practices in the Po Valley, North Italy. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 101247–262. doi :10.1016/j.agee.2003.09.025

Morvan X., Bruand A., Cousin I., Roque J., Baran N. and Mouvet C. 2004. Prédiction des propriétés de rétention en eau des sols d'un bassin versant à l'aide de fonctions de pédotransfert : influence de la densité apparente et de la teneur en éléments grossiers. *Etude et Gestion des sols*.

Noilhan J. and Mahfouf J.-F. 1996. The ISBA land surface parametrisation scheme. *Global and Planetary Change*, 13 :145–159.

Pallius A.-L. 2004. *Cadastre des émissions d'oxydes d'azote par les sols agricoles. Impacts sur la concentration des NO_x et de l'ozone en France.* Rapport de stage de master, INRA EGC, Université de Perpignan

Parton W. J., Holland E. A., Del Grosso S. J., Hartman M. D., Martin R. E., Mosier A. R., Ojima D. S. and Schimel D. S. 2001. Generalized model for NO_x and N_2O emissions from soils. *Journal of Geophysical Research*, 106(D15) :17403–17419.

Payne R. W., Baird D. B., Gilmour A. R., Harding S. A., Lane P. W., Murray D. A., Soutar D. M., Thompson R., Todd A. D., Tunnicliffe Wilson G., Webster R. and Welham S. J. 2000. The guide to GenStat. Release 4.2. Reference manual Lawes Agricultural Trust (Rothamsted Experimental Station), Harpenden, Hertfordshire, UK.

Penman H. L. 1948. Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 193 :120–145.

Ponche J. L., Zaïdi N., Fayet S., and Mirabel Ph. 1998. L'inventaire spatialisé des émissions atmosphériques pour la Région de Strasbourg (Communauté Urbaine de Strasbourg étendue). *Pollution Atmosphérique*, 15964–72.

Potter C. S., Matson P. A., Vitousek P. M. and Davidson E. A. 1996. Processs modeling of controls on nitrogen trace gas emissions from soil worldwide. *Journal of Geophysical Research*, 101(D1) :1361–1377.

Potter C. S., Riley R. H. and Klooster S. A. 1997. Simulation modeling of nitrogen trace gas emissions along an age gradient of tropical forest soils. *Ecological Modeling*, 97 :179–196.

Roque J. 2003. Référentiel Régional Pédologique de l'Ile de France à 1/250 000 : régions naturelles, pédopaysages et sols. *INRA Editions*, ISBN 2-7380-1064-4, 244 p.

Remde A. and Conrad R. 1991. Role of nitrification and denitrification for no metabolism in soil. *Biogeochemistry*, 12 :189–205.

Remde A., Ludwig J., Meixner F. X. and Conrad R. 1993. A study to explain the Emission of Nitric Oxide from a Marsh Soil. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12 :189–205.

Riedo M., Grub A., Rosset M., and Fuhrer J. 1998. A pasture simulatioin model for dry matter production, and fluxes of carbon, nitrogen, water and energy. *Ecological Modelling*, 105 : 141–183.

Ritchie J. T., Gerakis A., and Suleiman A. 1999. Simple model to estimate field-measured soil water limits. *Transactions of the Amarican Society of Agricultural Engineers*, 42 :1609–1614.

Rodrigo A., Recous S., Neel C. and Mary B. 1997. Modelling temperature and moisture effects on C-N transformations in soils : comparison of nine models. *Ecological Modelling*, 102 : 325–339.

Rolland M.-N., Gabrielle B., Laville P., Serça D., Cortinovis J., Larmanou E., Lehuger S. and Cellier P. 2008. Modeling of nitric oxide emissions from temperate agricultural soils *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 80 :75–93. DOI : 10.1007/s10705-007-9122-6

Russell C. A., Fillery I. R. P., Bootsma N. and McInnes K. J. 2002. Effect of temperature and nitrogen source on nitrification in a sandy soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 :1975–1989.

Rukhovich D. I., Koroleva P. V., Vilchevskaya E. V., Romanenkov V. A. and Kolesnikova L. G. 2007. Constructing a spatially-resolved database for modelling soil organic carbon stocks of croplands in European Russia. *Reg Environ Change*, 7 :51–61. DOI : 10.1007/s10113-007-0029-1

Saggar S., Giltrap D. L., Li C. and Tate K. R. 2007. Modelling nitrous oxide emissions from grazed grasslands in New Zealand. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 119 :205–216.

Sanhueza E. 1997. Impact of human activity on NO soil fluxes. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 :61–68.

Schmidt H., Dérognat C., Vautard R., and Beekmann M. 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment*, 35 :2449–2461.

Schmidt E., Balkovic J., Moltchanova E., Skalsky R., Poltarska K., Müller B. and Bujnovsky R. 2006. Biophysical process modeling for EU25 : concept, data, methods, and results *INSEA*

Serça D., Delmas R., Jambert C. and Labroue L. 1994. Emissions of nitrogen oxides from equatorial rain forest in central africa : origin and regulation of NO emissions from soils. *Tellus*, 46B :243–254.

Serça D., Delmas R., Le Roux X., Parsons D. A. B., Scholes M. C., Abbadie L., Lensi R., Ronce O. and Labroue L. 1998. Comparison of nitrogen monoxide emissions from several african tropical ecosystems and influence of season and fire. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(4) : 637–651.

Serça D., Laville P., Beekmann M., Hénault C., Gabrielle B., Ravetta F. and Cortinovis J. 2001. Emissions d'oxydes d'azote par les sols. Mesures, modélisation, cadastre et inventaire. Impact sur la qualité de l'air, le changement climatique, et évaluation des gisements de réduction de ces émissions. *MEDD, programme GICC, phase 1*, Rapport final du projet, 48 p.

Sherlock R. R. and Goh K. M. 1985. Dynamics of ammonia volatilization from simulated urine patches and aqueous urea applied to pasture. 2 theoretical derivation of a simplified model. *Fertilizer Research*, 6 :3–22.

Sillman S. and Samson P. J. 1993. Nitrogen oxides, regional transport, and ozone air quality : results of a regional-scale model for the midwestern United States. *Water, Air, and Soil Pollution*, 67 :117–132.

Sillman S. 1999. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, 33 :1821–1845.

Simpson D. 1995. Biogenic emissions in Europe 2. Implications for ozone control strategies. *Journal of Geophysical Research*, 100D11 :22,891–22,906.

Simpson D. 1999. Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 1048113–8152

Skiba U., Smith K. A., and Fowler D. 1997. Nitrification and denitrification as sources of nitric oxide and nitrous oxide in a sandy loam soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 25 :1527–1536.

Skiba U., Fowler D. and Smith K. A. 1997. Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates : sources, controls and mitigation options. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 :139–153.

Skiba U. and Ball B. 2002. The effect of soil texture and soil drainage on emissions of nitric oxide and nitrous oxide. *Soil Use and Management*, 18 :56–60. DOI : 10.1079/SUM2001101.

Skiba U., Sozanska M., Metcalfe S. and Fowler D. 2001. Spatially disaggregated inventories of soil NO and N_2O emissions for Great Britain. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1 :109–118.

Skiba U., van Dijk S. and Ball B. C. 2002. The influence of tillage on NO and N_2O fluxes under spring and winter barley. *Soil Use and Management*, 18 :340–345. DOI : 10.1079/SUM2002141.

Slemr F. and Seiler W. 1984. Field measurements of NO and NO_2 emissions from fertilized and unfertilized soils. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2 :1–24.

Smith J. U., Smith P. and Addiscott T. M. 1996. Quantitative methods to evaluate and compare soil organic matter (SOM) models. In D. Powlson, J. U. Smith, and P. Smith, editors, *Evaluation of Soil Organic Matter Models*, pages 181–199. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Solmon F. 2001. *Modélisation méso-échelle des émissions biogéniques d'hydrocarbures volatils en France.* Mémoire de thèse, Institut National Agronomique Paris-Grignon.

Solmon F., Sarrat C., Serça D., Tulet P. and Rosset R. 2004. *Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France : modeling and impact during a regional pollution episode. Atmospheric Environment*, 38 :3853–3865.

Stehfest E. and Bouwman L. 2006. N_2O and NO emissions from agricultural fields and soils under natural vegetation : summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 74 :207–228. DOI 10.1007/s10705-006-9000-7.

Stohl A., Williams E. and Kromp-Kolb G. W. H. 1996. An european inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone. *Atmospheric Environment*, 30 :3741–3755.

Suleiman A. A., and Ritchie J. T. 2001. Estimating saturated hydraulic conductivity from soil porosity. *Transactions of the Amarican Society of Agricultural Engineers*, 42 :235–239.

Thompson A. M. 1992. The oxidizing capacity of the earth's atmosphere : Probable past and future changes. *Science*, 256 :1157–1165.

Tiktak A., De Nie D., van der Linden T. and Kruijne R. 2002. Modelling the leaching and the drainage of pesticides in the Netherlands : the GeoPEARL model. *Agronomie*, 22 :373–387. doi :10.1051/agro :2005022

Thornton F. C. and Valente R. J. 1996. Soil emissions of nitric oxide and nitrous oxide from no-till corn. *Soil Science Society of America Journal*, 60 :1127–1133.

Tukey J. W. 1977. Exploratory Data Analysis. *EDA, Reading, MA*, Addison-Wesley.

Tulet P., Maalej A., Crassier V. and Rosset R. 1999. An episode of photooxidant plume pollution over the Paris region. *Atmospheric Environment*, 33 :1651–1662.

Tuovinen J. -P. Ashmore M. R., Emberson L. D., and Simpson D. 2004. Testing and improving the EMEP ozone deposition module. *Atmospheric Environment*, 38 :2373–2385.

UNIFA. 2002. Les livraisons de fertilisants minéraux en France : exercice 2001-2002.

Vautard R., Beekmann M., Roux J. and Gombert D. 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment*, 35 :2449–2461.

Vautard R., Honoré C., Beekmann M. and Rouil L. 2004. Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios. *Atmospheric Environment*, nř :p1–p2.

Veldkamp E. and Keller M. 1997. Fertilizer-induced nitric oxide emissions from agricultural soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48 :69–77.

Ventera R. T. and Rolston D. E. 2000. Mechanistic modeling of nitrite accumulation and nitrogen oxide gas emissions during nitrification. *Journal of Environmental Quality*, 29(6) :1741–1751.

Ventera R. T., Groffman P. M., Castro M. S., Verchot L. V., Fernandez I. J. and Adams M. B. 2004. Soil emissions of nitric oxide in two forest watersheds subjected to elevated n inputs. *Forest Ecology and Management*, 196 :335–349. DOI : 10.1016/j.foreco.2004.03.028.

Vestreng V. 2003. EMEP/MSC-W Technical report. Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP. MSC-W Status Report 2003. EMEP/MSC-W Note 1/2003. ISSN 0804-2446.

Verwer J. G. 1994. Gauss-Seidel iteration for stiff ODEs from chemical kinetics *SIAM Journal on Scientific Computing*, 15 :1243–1250.

Vogel B., Fiedler F., and Vogel H. 1995. Influence of topography and biogenic volatile organic couponds emission in the state of Baden-Württemberg on ozone concentrations during episodes of highair temperatures. *Journal of Geophysical Research*, 100(D11) :22,907–22,928.

Wesely M. L. 1989. Parametrization of surface resistance to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment*, 231293–1304.

Wesely M. L and Hicks B. B. 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, 342261–2282.

Williams J. R., Jones C. A. and Dyke P. T. 1984. A Modeling Approach to Determining the Relationship between Erosion and Soil Productivity. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 271 :129–144.

Williams E. and Fehsenfeld F. 1991. Measurement of soil nitrogen oxide emissions at three north american ecosystems. *Journal of Geophysical Research*, 96(D1) :1033–1042.

Williams E. J., Guenther A. and Fehsenfeld F. C. 1992. An inventory of nitric oxide emissions from soils in the united states. *Journal of Geophysical Research*, 97(D7) :7511–7519.

Wolf J., Rötter R. and Oenema O. 2005. Nutrient emission models in environmental policy evaluation at different scales - experience from the Netherlands. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 105291–306. doi :10.1016/j.agee.2004.02.005

Yamulki S., Goulding K. W., Webster C. P. and Harrisson R. M. 1995. Studies on NO and N_2O fluxes from a wheat field. *Atmospheric Environment*, 29(14) :1627–1635.

Yan X., Shimizu K., Akimoto H. and Ohara T. 2003. Determining fertilizer-induced NO emission ratio from soils by a statistical distribution model. *Biology and Fertility Soils*, 39 :45–50. DOI 10.1007/s00374-003-0665-7.

Yienger J. J. and Levy H. 1995. Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100(D6) :11.447–11.464.

Zheng X., Han S., Huang Y., Wang Y. and Wang M. 2004 Re-quantifying the emission factors based on field measurements and estimating the direct N2O emission from Chinese croplands. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(GB2018) :1–19. DOI 10.1029/2003GB002167