

# Emission d'ammoniac après épandage de lisier : quantification et maîtrise

José Martinez, Jean-François Moal, Marie-Christine Caudal  
et Fabrice Guiziou

**D**ans tous les écosystèmes, qu'ils soient naturels ou qu'ils résultent d'une gestion agricole intense, le transfert d'azote (N) de la surface du sol vers l'atmosphère est l'un des processus qui contribue avant tout à la continuité du cycle biogéochimique de l'azote.

Le processus de volatilisation de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et les conditions et facteurs qui le régissent sont donc d'une extrême importance puisqu'il représente avec la dénitrification, l'un des principaux mécanismes de transfert d'azote vers l'atmosphère.

Dans le domaine de l'élevage, des problèmes de pollution diffuse d'origine agricole se posent, aussi bien en termes d'impact des effluents d'élevage épandus sur la qualité des eaux, *via* la migration et l'entraînement des nitrates et des phosphates, qu'en termes d'impact sur la qualité de l'air à travers le rejet d'émissions gazeuses : ammoniac, méthane, acides gras volatils...

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

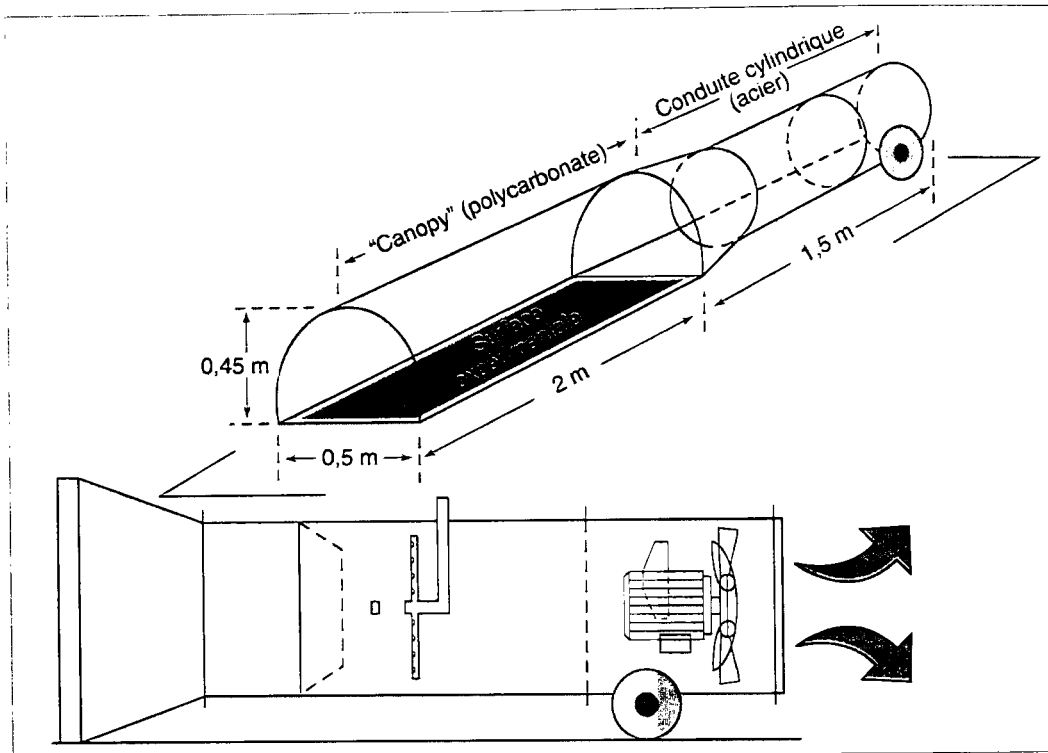
Ces fuites gazeuses, qu'elles soient polluantes ou non, demeurent peu connues et mal identifiées, notamment en France. Un programme de travail a débuté en 1992 au sein de la division Produc-

tion et Economie Agricoles (PEA) de Rennes (Moal, 1995) pour mettre en évidence et quantifier cette voie de fuites azotées gazeuses vers l'atmosphère. La méthodologie choisie pour la mesure de ces émissions d'ammoniac, consécutives aux épandages, est celle dite du tunnel de ventilation ou « wind tunnel » de Lockyer (du nom de son concepteur). Cet équipement présente l'avantage d'être mobile et permet donc de multiplier les essais et de comparer ainsi différents contextes et situations climatiques et culturales.

Une partie importante des déjections animales, notamment celle qui concerne l'élevage industriel porcin, est produite et stockée sous forme liquide : le lisier. L'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), provenant de l'hydrolyse de l'urée en milieu aqueux, y représente la principale forme azotée. Ces sous-produits de l'élevage sont en général valorisés comme fertilisants sur les terres de l'exploitation. Les pertes d'azote, par volatilisation de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) après épandage, diminuent ainsi la valeur fertilisante du produit épandu. Ces émissions azotées contribuent également à augmenter la charge polluante atmosphérique et à acidifier l'environnement. En effet, l'ammoniac est en partie transformé en ammonium dans les gouttelettes (nuages, brouillards, pluies), permettant notamment la continuation des processus d'oxydation des composés soufrés qui conduisent à la formation puis aux dépôts de sulfates. La majeure partie de l'ammonium atmosphérique est susceptible d'être adsorbée par l'environnement de proximité (feuillages, sols, eaux de surface). La fraction ammoniacale, transformée en ammonium, et qui atteint le sol, peut alors être localement responsable d'acidification, notamment lors de la transformation en ni-

**J. Martinez,  
J.-F. Moal,  
M.-C. Caudal  
et F. Guiziou**  
Cemagref  
17, avenue de Cucillé  
35044 Rennes Cedex

Figure 1 :  
Schéma du tunnel  
de ventilation utili-  
sés pour la mesure  
de la volatilisation  
d'ammoniac. ►



trates (Meeus-Verdinne *et al.*, 1985). Pour toutes ces raisons, l'ammoniac est considéré de plus en plus comme un agent polluant participant plus ou moins directement à l'acidification de notre environnement, à côté des oxydes de soufre et d'azote. D'après Buijsman (1987), les émissions d'ammoniac issues des lisiers et fumiers représentent la plus grande source d'ammoniac atmosphérique en Europe (80 %). De nombreux pays européens ont engagé des recherches dans ce domaine depuis quelques années : Sommer *et al.*, (1991) (Danemark) - Van Der Molen *et al.*, (1988) (Pays-Bas) - Dobbelaere (1992) (Belgique) - Bless, *et al.*, (1991) (Allemagne). L'ensemble de tous ces travaux a mis en évidence des pourcentages de volatilisation d'ammoniac allant de quelques pourcents (5-10 %) à plus de 80 et même 90 % de l'azote ammoniacal apporté au sol, et ceci dans les deux à cinq jours qui suivent l'épandage. En France, mis à part les quelques travaux appliqués aux engrais azotés, le processus de volatilisation d'ammoniac lié aux épandages de lisiers n'a jamais été identifié expérimentalement au champ. Cet article présente la méthode de mesure adoptée pour l'identification et la quantification du processus de volatilisation d'ammoniac, après épandage de lisiers au champ, ainsi que

les résultats obtenus lors de campagnes d'essais qui se sont poursuivies tout au long de l'année 1993 dans les quatre départements bretons. Les travaux préliminaires engagés en laboratoire pour la recherche de voies de réduction des émissions sont également présentés dans cet article.

### Comment mesurer les émissions d'ammoniac ?

#### ■ Le tunnel de ventilation

La mesure des émissions d'ammoniac est réalisée au moyen d'un tunnel de ventilation mis au point d'après le modèle de Lockyer et décrit en détail précédemment (Moal, 1995). Ce type d'appareil a pour but de faire circuler l'air en surface du lisier épandu au sol et d'échantillonner l'air en vue d'analyser l'ammoniac qu'il renferme. Le tunnel de ventilation (figure 1) est constitué d'un tunnel transparent en plastique (polycarbonate type Makrolon) en forme de U inversé et couvrant la surface expérimentale (2 m de long sur 0,5 m de large, soit 1 m<sup>2</sup>). Cette partie est reliée à une conduite cylindrique métallique au sein de laquelle est disposé un motoventilateur électrique dont le rôle est d'assurer la circulation de l'air en surface

de la partie expérimentale. Il s'agit donc d'un système ouvert. Un anémomètre à moulinet, situé à l'intérieur de la partie métallique, permet de connaître à tout moment la vitesse de l'air ( $V$  en m/s) et donc son débit ( $Q$  en  $m^3/s$ ). En sortie de la partie cylindrique, l'échantillonnage de l'air est effectué au moyen d'une pompe à membrane, extérieure au tunnel, aspirant avec un débit de 4 l/min. Le prélèvement est effectué tangentiellement au flux d'air grâce à un croisillon disposé verticalement et dont chacune des trois branches est percée de petits orifices (2,5 et 1,5 mm de diamètre) permettant l'entrée d'air. Cet échantillonnage est réalisé en continu durant la totalité de l'essai. Après prélèvement, l'air vient barboter dans un flacon laveur contenant 50 ml d'une solution d'acide borique à 4 %. Ces solutions acides, dont le rôle est de piéger l'ammoniac, sont renouvelées à intervalles de temps variables. On mesure ainsi des pertes cumulées en fonction du temps. Les quantités d'azote ammoniacal contenues dans les solutions d'acide borique sont déterminées par simple « titration » à l'aide d'une solution standard d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  0,1N ou 0,02N). Parallèlement à la mesure de l'ammoniac, un ensemble de capteurs permet de mesurer en continu certains paramètres climatiques : température et humidité relative de l'air et température du sol à 3-5 cm de profondeur. Les données sont recueillies et stockées sur une centrale de mesure et sont directement accessibles par un micro-ordinateur. La circulation permanente d'air sous le tunnel évite un réchauffement de l'air sous celui-ci (effet de serre). Nous disposons actuellement de trois appareils de ce type permettant d'obtenir trois répétitions expérimentales de chaque traitement.

#### ■ Calcul des quantités à l'entrée et à la sortie du tunnel

Les émissions d'ammoniac, issues de la surface expérimentale sur laquelle est épandu le lisier, sont obtenues en multipliant la différence entre les quantités d'ammoniac mesurées en sortie et en entrée (blanc) du tunnel par le rapport entre le volume total d'air passé au travers du tunnel sur le volume d'air échantillonné :

$$QN - NH_3 = [(N - NH_3)_s - (N - NH_3)_e] \times RA$$

$QN - NH_3$  : quantité d'azote ammoniacal volatilisé (mgN) de la surface expérimentale pendant la période d'analyse considérée.

$(N - NH_3)_s$  : mg N- $NH_3$  piégés en sortie de tunnel

$(N - NH_3)_e$  : mg N- $NH_3$  piégés en entrée de tunnel (blanc)

RA : Rapport d'Air = [Volume total d'air passé dans le tunnel] / [Volume total d'air échantillonné]

#### ■ Mise en place des essais

Le lisier (porc ou bovin), prélevé en préfosse ou en fosse de stockage, est soigneusement homogénéisé par agitation manuelle avant d'être appliqué sur le sol. Parallèlement, des échantillons de 500 ml sont réalisés en vue de leur analyse au laboratoire. L'azote ammoniacal total constitué essentiellement de la fraction ionique ( $NH_4^+$ ) et aussi de la fraction gazeuse dissoute en solution ( $NH_3$ ), est déterminé par distillation en présence de magnésie (MgO) (Dimmock et Martinez, 1994). L'ammoniac contenu dans le distillat est piégé dans une solution d'acide borique à 4 % et déterminé par titration directe ( $H_2SO_4$  0,2N) à l'aide d'une électrode pH standard (Tacussel). Le taux de matières sèches est déterminé par séchage à l'étuve (24h, 105°C). Enfin, la mesure du pH est effectuée directement sur le lisier brut sous agitation modérée, au moyen d'une électrode pH standard (Tacussel). Après application du lisier sur les trois micro-placettes expérimentales ( $3 \times 1 m^2$ ), la partie plastique du tunnel est immédiatement mise en place.

La mise en fonctionnement des trois moto-ventilateurs du système de pompage et d'enregistrement des données climatiques, constitue le temps  $t_0$  de l'expérience. La vitesse d'air sous chaque tunnel est fixée à 1 m/s pour l'ensemble des essais. Dix-sept expérimentations ont été réalisées au cours de l'année 1993 entre les mois de février et de novembre. Le tableau 1 résume les caractéristiques propres à chaque essai (lieu, couvert végétal, nature et doses de lisier épandu).

#### ■ Les essais en laboratoire de réduction des émissions d'ammoniac

Parallèlement aux suivis réalisés sur le terrain, des travaux préliminaires menés au laboratoire à l'aide de cellules de mesure ont été conduits afin d'envisager la réduction du processus de volatilisation après épandage. La cellule de mesure, enceinte fermée, reçoit l'échantillon de sol et de lisier. Un système de pompage (pompe et débitmètre) per-

\* Des études de calibration en laboratoire (calculs théoriques et mesures réelles) ont conduit à estimer qu'une vitesse d'air de 1 m/s sous le tunnel correspond à un débit d'air de 720  $m^3/h$ .

N° Expl	Date	Site (Département)	Couvert	Durée de l'essai (h)	N-NH <sub>4</sub> (%)	Matières sèches (%)	pH	Volume épandu (m <sup>3</sup> /ha)	N-NH <sub>4</sub> apporté (kg N/ha)	Lisier
1	02.93	Montauban (35)	Sol nu, blé jeune	24	0,21	1,80	8,00	40	86	Porc
2	02.93	Montauban (35)	Sol nu, blé jeune	24	0,21	1,80	8,00	40	86	Porc
3	03.93	St Aaron (22)	Chaume blé	45	0,33	3,20	7,65	60	204	Porc
4	03.93	Scaer (29)	Prairie (RG)	42	0,24	1,20	7,65	70	170	Porc
5	03.93	Plouvorn (29)	Sol nu	20	0,47	4,00	7,40	180	879	Porc
6	04.93	Plouvorn (29)	Sol nu	21	0,30	2,30	7,40	150	460	Porc
7	05.93	Bignan (56)	Prairie (RG)	74	0,60	6,90	7,25	40	256	Porc
8	05.93	Pacé (35)	Prairie (RG)	45	0,15	7,90	7,70	40	65	Bovin
9	05.93	Pacé (35)	Prairie (RG)	45	0,38	6,15	7,65	40	161	Porc
10	06.93	Caulnes (22)	Prairie (RG)	45	0,38	9,90	7,15	40	167	Porc
11	06.93	Caulnes (22)	Prairie (RG)	46	0,38	9,70	7,20	40	167	Porc
12	07.93	Plouvorn (29)	Prairie (RG)	45	0,26	4,90	7,70	10	270	Porc
13	08.93	Caulnes (22)	Chaumes blé	54	0,30	6,20	7,70	40	127	Porc
14	08.93	Caulnes (22)	Chaumes blé	63	0,30	6,00	7,75	40	127	Porc
15	08.93	Caulnes (22)	Chaumes blé	96	0,67	19,10	7,55	40	319	Porc
16	09.93	Plouvorn (29)	Prairie (RG)	46	0,33	6,60	7,70	150	528	Porc
17	11.93	Plouvorn (29)	Prairie broyée (RG)	21	0,34	2,60	7,60	200	697	Porc

▲ Tableau 1. - Conditions expérimentales : caractéristiques et taux d'application des lisiers utilisés

met la circulation de l'air (12 l/min.) à travers la partie supérieure de la cellule (couvercle), c'est-à-dire en surface de l'échantillon de sol et de lisier. En sortie de cellule, l'air vient barboter dans une solution d'acide borique (4 %) dans le but de piéger l'ammoniac volatilisé. Contrairement à l'appareillage utilisé sur le terrain, où seulement une fraction de l'air est prélevée et analysée (échantillonnage), le système utilisé en laboratoire (échelle réduite) permet l'analyse de l'ensemble du volume d'air passé dans la cellule de mesure.

Les essais menés dans le cadre de cette étude étaient de courte durée (4h). La réduction des émissions d'ammoniac a été entreprise par des méthodes chimiques : acidification du lisier à l'aide d'HCl 10 N ou ajout de sels au lisier avant apport (MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> et KNO<sub>3</sub>).

#### ■ Des quantités très variables

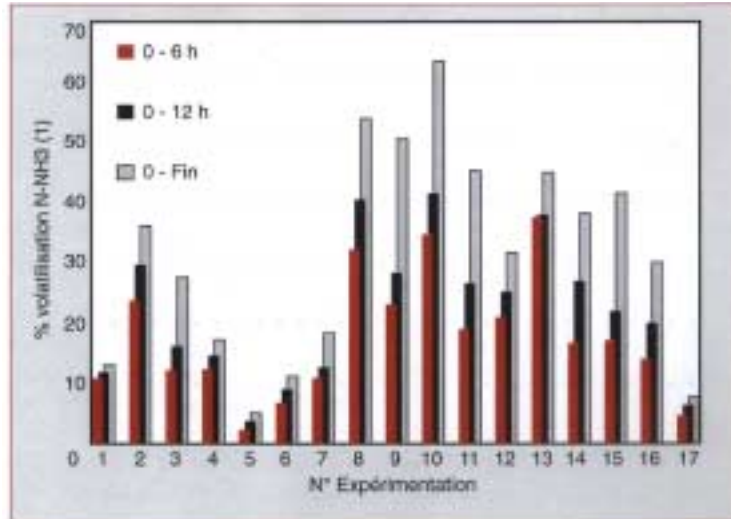
Les pertes cumulées d'azote ammoniacal (N-NH<sub>4</sub>) après épandage sont rassemblées dans la figure 2. Afin de comparer les résultats obtenus au cours des différents essais, les émissions d'ammoniac y sont exprimées en pourcentage de volatilisation de l'azote ammoniacal apporté par le lisier (cf. tableau 1). L'analyse des résultats obtenus montre une grande variabilité du phénomène, puisque des

pertes allant de 5 à 63 % du N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> apporté ont pu être mises en évidence lors de ces essais sur des suivis de 20 à 96 heures. En utilisant la même méthodologie, Lockyer *et al.*, (1989) rapportent des pertes d'ammoniac allant de 36,1 à 77,6 % de l'azote ammoniacal après 96 h. Malgré des durées de suivi variables d'un essai à l'autre, il apparaît que les pertes d'ammoniac sont rapides et importantes dans les premières heures qui suivent l'épandage. En moyenne, 57 % (CV = 24 %) et 72 % (CV=16 %) des pertes totales mesurées ont eu lieu respectivement au cours des six premières heures puis des douze premières heures. La plupart des travaux présentés dans la littérature sur ce domaine et ce, quelque soit la méthode de mesure employée (tunnels, méthodes micrométéorologiques), s'accordent sur l'importance de ces pertes au cours des premières heures (Bless *et al.*, 1991 ; Dohler, 1991).

L'observation des histogrammes, disposés dans l'ordre chronologique sur la figure 2, laisse apparaître une évolution des pourcentages de volatilisation d'ammoniac au cours de l'année. Les résultats obtenus lors des essais 1 à 7 et 17 (fin hiver - début printemps - automne) sont significativement inférieurs (moy. = 16,8 % de volatilisation) aux résultats des essais 8 à 16 (printemps - été) (moy. = 44 % de

volatilisation). Ces variations tendent à confirmer le rôle joué par les facteurs climatiques sur les émissions d'ammoniac. Plusieurs chercheurs ont souligné l'effet de la température et de l'hygrométrie de l'air sur le processus de volatilisation d' $\text{NH}_3$  (Sommer *et al.*, 1991 ; Brunke *et al.*, 1988). La figure 3a illustre l'influence de la température de l'air sur les émissions ammoniacales durant les douze premières heures (période commune à tous les essais). Ce paramètre environnemental intervient sur les constantes d'équilibre  $K_1 = [\text{NH}_3] \times [\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$  et  $K_H = [\text{NH}_3]/[\text{NH}_3(aq)]$  (constante de Henry) en favorisant la forme gazeuse moléculaire ( $\text{NH}_3$ ) dans le cas de températures élevées. D'autres travaux (Moal, 1994) présentent l'évolution conjointe, au cours d'un essai, des intensités de volatilisation ( $\text{kg N/ha/h}$ ) et de la température de l'air au cours du temps.

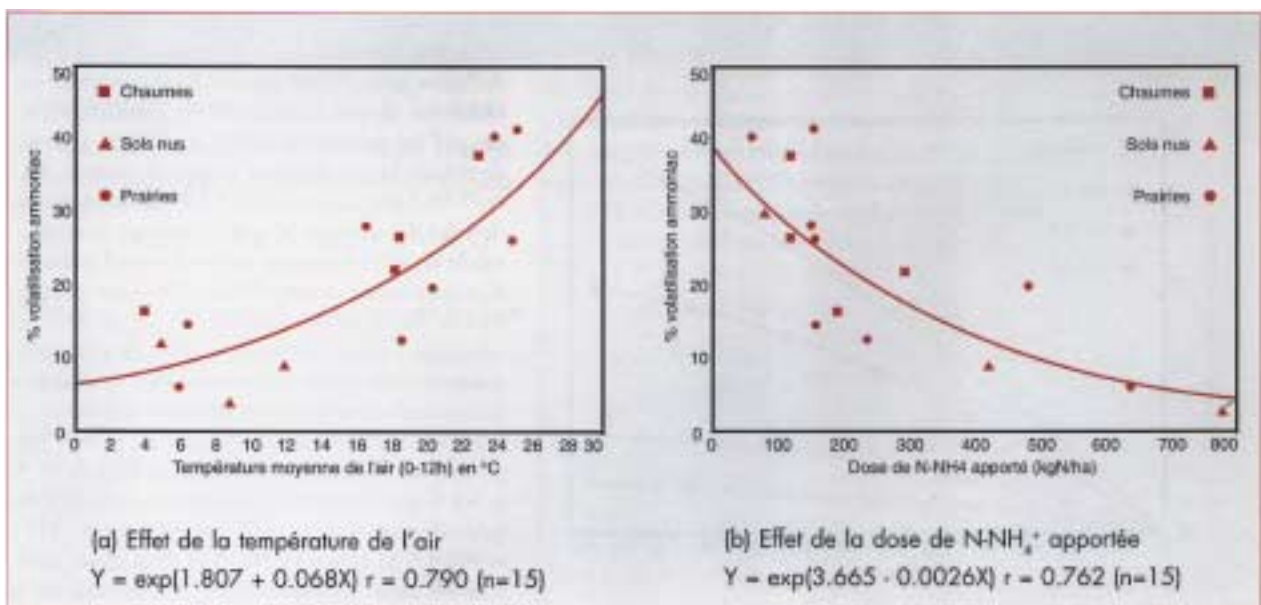
Il a également été possible de mettre en évidence une relation entre le pourcentage de volatilisation de l'ammoniac et la dose d'azote ammoniacal apportée au sol. La figure 3b montre une diminution du pourcentage de volatilisation lorsque la dose d'azote apportée augmente. Ce type de résultat est à prendre avec précaution car, bien qu'une diminution des pourcentages d' $\text{NH}_3$  volatilisé (% $\text{N-NH}_3$ ) soit observable, les quantités réelles d'ammoniac émises vers l'atmosphère augmentent avec la dose d'apport. Cette augmentation des



pertes n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la dose apportée et conduit donc à des pourcentages de volatilisation décroissants dans ce cas. Thompson *et al.*, (1990), en utilisant le même type de méthodologie (tunnels de ventilation), rapportent des pertes passant de 59 à 40 % de l'azote ammoniacal apporté après application d'un même lisier à des doses passant de 20 à 80  $\text{m}^3/\text{ha}$ . Des résultats similaires ont également été décrits par Lockyer *et al.*, (1989).

▲ Figure 2. - Pertes cumulées d'ammoniac<sup>(1)</sup> au cours des différentes expérimentations. (1) Volatilisation cumulée d'ammoniac exprimée en pourcentage de l'azote ammoniacal apporté par le lisier.

▼ Figure 3. - Paramètres influençant le processus de volatilisation d' $\text{NH}_3$ . Etude portant sur les 12 premières heures après épandage



Ce type de corrélations (figures 3a et 3b), basées sur des régressions simples (exponentielles dans notre cas), ont pour objet de montrer les tendances de tel facteur sur les émissions d'ammoniac vers l'atmosphère. Il paraît illusoire d'envisager l'estimation des pertes ammoniacales uniquement sur la connaissance des doses d'azote épandues ou des températures de l'air. De nombreux autres facteurs, liés à la nature du lisier (pH,  $[\text{NH}_4^+]$ , taux de matière sèche...) ou aux conditions climatiques, sont connus pour avoir une influence sur le processus de volatilisation. Des analyses statistiques basées cette fois-ci sur des régressions multiples ont permis de hiérarchiser quelques-uns de ces facteurs d'influence vis-à-vis des émissions d'ammoniac (Moal *et al.*, 1995). L'analyse de données selon ce modèle a été réalisée sur la période entière (durée totale de l'essai). La procédure de calcul en mode « pas à pas » a retenu deux variables affectées de coefficients statistiquement significatifs :

$$\text{kg NH}_3 \text{ volatilisés} \cdot \text{ha}^{-1} = 5,30 \times \% \text{ M.S.} + 2,29 \times \text{température du sol}$$

Ce modèle permet d'expliquer 89 % des variations d'ammoniac volatilisé. L'influence de la température peut avoir plusieurs explications théoriques :  
- action sur la constante de dissociation de l'ammonium ( $K_a$ ) qui régit l'équilibre  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ,  
- action sur la constante de Henry (H) qui conditionne le gradient de diffusion  $\text{NH}_3$  gazeux en solution/ $\text{NH}_3$  gazeux atmosphérique,  
- action sur l'évaporation de l'eau.

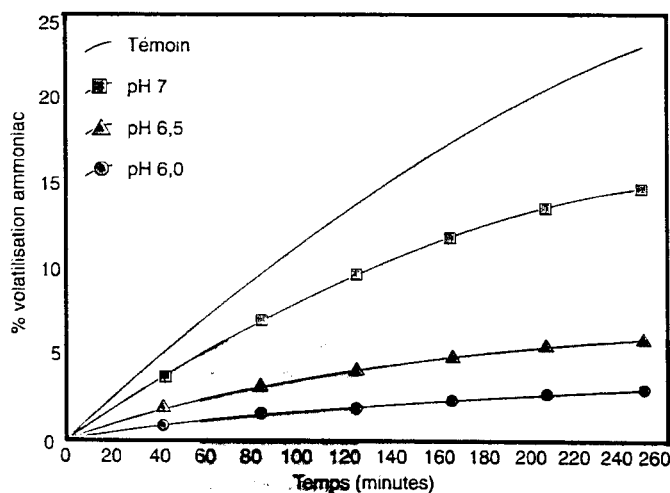
### ■ La réduction des pertes ammoniacales est possible au laboratoire

Les travaux présentés ici concernent l'addition de substances chimiques au lisier en vue de réduire les émissions d'ammoniac après épandage. Il s'agit d'essais menés au laboratoire sur des périodes de courte durée (4 heures) tendant à démontrer l'influence de l'acidification et de l'ajout de sels au lisier.

#### Acidifier le lisier

Depuis le début du siècle, il est reconnu que l'acidification des lisiers peut permettre de réduire les émissions d'ammoniac (Jensen, 1928 *in* Husted *et al.*, 1991). Le lisier est un produit fortement tamponné grâce, essentiellement, aux ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et ammoniacaux ( $\text{NH}_4^+$ ) provenant de l'hydrolyse de l'urée (Husted *et al.*, 1991). Son pH (cf. tableau 1) varie entre 7 et 8 selon son origine et son âge. L'acidification du lisier a une incidence sur l'équilibre ammonium/ammoniac ( $\text{p}K_a = 9,3$ ) en favorisant la forme ionique ( $\text{NH}_4^+$ ) au dépend de la forme moléculaire gazeuse ( $\text{NH}_3$ ) dans le milieu. Ceci se traduit par une plus grande stabilité de l'azote ammoniacal, dès lors moins sujet à la volatilisation. Au cours de ces travaux, le lisier de porc utilisé (pH = 7,8) a été acidifié à l'aide d'un acide fort concentré (HCl 10N). La figure 4 montre les résultats obtenus après acidification du lisier à pH 7 - pH 6,5 et pH 6. Ces résultats témoignent de l'efficacité de l'acidification : en abaissant le pH initial de 1,8 unité, la volatilisation chute de 23 % à 2,8 % de l'azote ammoniacal apporté. Cela représente une réduction du processus de 88 %. L'acidification à des pH intermédiaires (pH 7 et pH 6,5) a permis de réduire la volatilisation, respectivement de 36,5 et 75 %. Les quantités d'HCl 10N ajoutées étaient de 1,5 à 4,2 ml pour 50 g de lisier brut, soit l'équivalent de 30 à 85 litres par tonne de lisier. Un diacide d'usage courant comme l'acide sulfurique permettrait de diminuer approximativement par deux les quantités à ajouter au lisier et donc de réduire les coûts de traitement. D'autres études, réalisées en laboratoire et sur le terrain viennent confirmer ces résultats. Sur le terrain, Stevens *et al.*, (1989) rapportent des réductions d'émissions de  $\text{NH}_3$  de 81 % et 88 % par rapport au témoin, en acidifiant des lisiers de porcs ( $\text{pH}_{\text{initial}} = 7$ ) respectivement à pH 6 et pH 5,5 à l'aide d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M. Plus récemment, d'autres expérimentations ont été réalisées sur le

Figure 4 - Effet de l'acidification du lisier sur les pertes ammoniacales (1).  
(1) Volatilisation cumulée d'ammoniac exprimée en pourcentage de l'azote ammoniacal apporté par le lisier. ▼

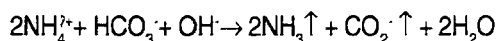


terrain par Klasink *et al.*, (1991) à l'aide de tunnels de ventilation. Les auteurs ont procédé à l'acidification de lisiers de bovins ( $pH_{initial} = 7,3$ ) à un pH de 4,4 en utilisant du  $HNO_3$  ( $10\text{ l/m}^3$ ). Ceci a permis de diminuer la volatilisation d'ammoniac de 67 et 92 % au cours de deux essais. Des résultats similaires sont également présentés par Pain *et al.*, (1990).

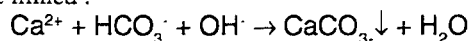
L'application de ces recherches chez l'agriculteur pose encore des problèmes pratiques, du fait de la formation importante de mousses, lors du mélange acide + lisier en fosse de stockage. Pour améliorer le protocole d'acidification, des recherches visant à réaliser le mélange juste avant épandage, directement dans la tonne à lisier, sont menées actuellement au centre de Teagasc (Irlande) (Lenehan *et al.*, 1993). L'optimisation de cette voie de réduction du processus de volatilisation d' $NH_3$  nécessite donc le développement d'outils technologiques adaptés. Les éventuelles conséquences, sur le plan agronomique, d'apports importants d'ions chlorures, sulfates ou encore nitrates provenant des acides ajoutés, devront également être étudiées.

#### Ajouter des sels au lisier

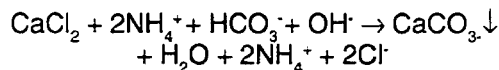
L'addition de sels ( $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  et  $KNO_3$ ) au lisier a pour but de créer de nouveaux équilibres mettant en jeu de nouvelles espèces ioniques. Ceci peut entraîner la précipitation de carbonates ( $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) et diminuer la concentration en carbonate d'ammonium  $(NH_4)_2CO_3$ , produit initialement présent, dont la décomposition entraîne la formation d' $NH_3$  et de  $CO_2$  :



Le départ d'ammoniac ( $NH_3$ ) est donc favorisé en conditions basiques. Si l'on apporte un sel dans le milieu :



L'alcalinité du milieu est diminuée (neutralisation des ions hydroxydes et bicarbonates). En présence de chlorure de calcium nous pouvons écrire :



Ceci est valable pour des pH < 8,5 car, pour des pH supérieurs, la réaction met en jeu les ions carbonates ( $CO_3^{2-}$ ) à la place des ions bicarbonates (Witter et Kirchmann, 1989). L'addition de ce type de sels à un lisier a donc pour double conséquence de (i) diminuer le pH (précipitation de carbonates) et (ii) de créer de nouveaux composés, plus stables, à partir de l'ammonium (ex. :  $NH_4Cl$ ). Tout ceci conduit logiquement à réduire le processus de volatilisation de l'ammoniac.

Les résultats obtenus avec ou sans ajout de sels figurent dans le tableau 2. Les trois sels testés ont été apportés dans des proportions (moles de N- $NH_4^+$ ) 1/1 ( $MgCl_2$  et  $CaCl_2$ ) 2/1 ( $KNO_3$ ) et 2,5/1 ( $MgCl_2$  et  $CaCl_2$ ). Ces composés sont mélangés au lisier avant que celui-ci ne soit appliqué sur un échantillon de sol dans les cellules de mesure. Une meilleure efficacité a été obtenue avec les sels de chlorure, notamment, avec  $CaCl_2$ . L'effet de ces sels de chlorure s'explique en partie par le caractère acide dû à la structure électronique de ces composés et à l'électronégativité du chlore. En présence de  $CaCl_2$  (2,5/1), il a été possible de réduire les émissions de 84 %. Les quantités nécessaires de  $CaCl_2$ ,  $2H_2O$  étaient de 9,2 g pour 100 g de lisier (soit 92 kg/tonne). Des expérimentations similaires, menées sur le terrain (tunnels de ventilation modifiés) à partir de lisier de bovin, ont été réalisées par Vlassak *et al.*, (1991). Ces auteurs ont mis en évidence une réduction de volatilisation de 20 et 48 % après ajout de  $MgCl_2$  et  $CaCl_2$ . Ces chiffres sont sensiblement inférieurs à ceux présentés dans le tableau 2 du fait princi-

▼ Tableau 2. - Influence de l'ajout de sels au lisier sur la volatilisation d'ammoniac après épandage

Composé X ajouté	Mole N- $NH_4^+$ / kg lisier départ (a)	Mole X / kg lisier (b)	r = b/a	% volatilisation N- $NH_3$ par rapport au N- $NH_4$ apporté	Taux de réduction de la volatilisation (%)
Lisier initial	0,252	-	-	23,0	-
$KNO_3$	0,252	0,500	2	19,0	17,4
$MgCl_2$	0,252	0,250	1	13,9	39,6
$MgCl_2$	0,252	0,625	2,5	11,9	48,2
$CaCl_2$	0,252	0,249	1,0	6,5	71,7
$CaCl_2$	0,252	0,626	2,5	3,7	83,9

palement du rapport  $r = \text{mole de sel/mole de N-NH}_3$ , plus faible dans leur cas :  $r(\text{CaCl}_2) = 0,7$  ;  $r(\text{MgCl}_2) = 1,2$ .

### Plus de voies que de solutions

Le travail décrit dans cet article constitue une première étude des émissions d'ammoniac consécutives aux épandages de déjections animales en France.

Sur le terrain, une grande variabilité du processus a été observée selon les conditions pédo-climatiques propres à chaque essai. La volatilisation de l'ammoniac après épandage de lisier est apparue comme un phénomène important. En moyenne, 31 % (sur les 17 essais réalisés) de l'azote ammoniacal apporté s'est volatilisé sous la forme d'ammoniac, après environ deux jours de suivi. Autour de cette moyenne existe une grande variabilité due notamment aux paramètres climatiques (saison d'épandage) et à la dose d'azote épandue. Compte tenu de ces doses (quelques dizaines, voire centaines de kilogrammes de N par hectare), la contribution de cette pratique agricole sur les émissions d'ammoniac vers l'atmosphère est donc importante.

L'analyse statistique des données enregistrées sur le terrain au cours d'une année complète d'essais, fait ressortir le rôle prépondérant de la température. Ainsi 60 % des variations de volatilisation de l'ammoniac ont pu être attribuées à des modifications de la température de l'air. Les conséquences de ces interactions sont visibles à l'échelle annuelle : les pertes d'azote par volatilisation de l'ammoniac sont environ deux fois supérieures au cours de la saison estivale (fin de printemps/été).

La réduction de ce processus, par injection du lisier ou enfouissement aussitôt après épandage, a été constatée par d'autres auteurs. Cette pratique, loin d'être généralisée, permet de lutter contre les odeurs et les problèmes de voisinage qui en découlent. Cependant, elle nécessite un surplus de travail pour l'agriculteur ou l'acquisition coûteuse de matériels spécifiques (systèmes d'injection du lisier dans le sol) nécessitant de fortes capacités de traction. Pour y remédier, l'ajout de composés chimiques « simples » (acide, sels), avant épandage, est une voie possible de réduction du processus de volatilisation d' $\text{NH}_3$ . Les essais menés au laboratoire se sont avérés convaincants et encourageants : il a été ainsi possible de réduire de 85 % les émissions d'ammoniac.

Le travail présenté dans cet article constitue la première partie d'une étude plus globale qui s'intéresse aux émissions gazeuses issues des déjections animales, et qui vise à neutraliser ces émissions ( $\text{NH}_3$ ). Nos voisins Néerlandais envisagent de réduire de 70 % les émissions d'ammoniac d'origine agricole à échéance de l'an 2000, par rapport à la situation des années 1980.

A la suite du travail présenté ici, il reste beaucoup à faire pour déterminer l'influence du mode de gestion des effluents (stockage, traitement), des pratiques d'épandage (enfouissement, injection, rampe d'épandage) et d'autres facteurs climatiques, sur la volatilisation de l'ammoniac.

D'autres voies, telles que l'acidification du lisier (ce qui permet un blocage de l'ammonium), sont restées et mises en place pour réduire ces fuites azotées gazeuses, avec pour objectif, soit d'empêcher la diffusion d'un polluant néfaste pour l'environnement (approche néerlandaise), soit d'optimiser l'utilisation de l'azote des lisiers par les prairies - et économiser ainsi l'azote des engrais chimiques (approche irlandaise).

### Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier du Programme Bretagne Eau Pure et du Conseil Régional de Bretagne. Les auteurs remercient Messieurs Bertrand et Coste pour leur soutien dans la mise en œuvre de ce programme de travail. Ces essais ont pu être réalisés grâce à la collaboration des responsables d'exploitations. Nous tenons ici à remercier Messieurs Kermeur (St Aaron), Crépel (Montauban), Le Gall (Scaër), Cueff (Plouvorn), Louazon (Pacé), Poisson (LPA Caulnes) et Boucher (ferme expérimentale de Kerguéhennec Bignan). □



### Résumé

Une étude sur le terrain de la volatilisation ammoniacale après épandage de lisiers, et une étude en laboratoire sur les voies de réduction de ce processus sont présentées. Les émissions d'ammoniac sont quantifiées avec des tunnels de ventilation qui permettent de mesurer les flux d'azote ammoniacal émis sur une micro-parcelle expérimentale (1m<sup>2</sup>). Les essais, réalisés dans quatre départements bretons en 1993, ont mis en évidence des pertes d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) allant de 5 % à 63 % de l'azote ammoniacal (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) apporté par le lisier ; dont 72 % durant les 12 premières heures. Ces pertes sont liées à la température et à la dose d'azote ammoniacal apportée. Des essais réalisés au laboratoire, en cellule de mesure, révèlent que l'acidification préalable du lisier et l'ajout de chlorure de calcium permettent de réduire le processus de volatilisation d'ammoniac de 85 % environ.

### Abstract

This paper describes a study carried out in Brittany (Western France) of ammonia losses from surface-applied animal slurries and a laboratory study of the ways of reducing these losses. The experiments were conducted on grass, stubble and arable land using wind tunnels to calculate the total ammoniacal nitrogen (TAN) lost from an experimental plot (1m<sup>2</sup>). The tests carried out in four départements in Brittany in 1993 revealed that the ammonia losses (NH<sub>3</sub>) varied between 5% and 63% of the total ammoniacal nitrogen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) applied in the slurry. On average, 72 % of the losses occurred within the first 12 hours after spreading. Significant correlation was found between the ammonia losses (as a percentage of TAN applied) and mean air temperature and the nitrogen rate applied (kg of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> per ha). Laboratory tests in a measurement cell revealed that prior acidification of the slurry and the addition of calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O) gave an 85 % reduction in the ammonia lost.

### Bibliographie

- BLESS, H.-G., BEINHAEUER, R., SATTELMACHER, B., 1991. Ammonia emissions from slurry applied to wheat stubble and rape in North Germany. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, n° 117, 225-231.
- BRUNKE, R., ALVO, P., SCHUEPP P., GORDON R. 1988. Effect of meteorological parameters on ammonia loss from manure in the field. *Journal of Environmental Quality*, n° 17, 431-436.
- BUIJSMAN, E., MAAS, H.F.M., ASMAN, A.-H., 1987. Anthropogenic NH<sub>3</sub> emissions in Europe. *Atmospheric Environment*, n° 21, 1009-1022.
- DIMMOCK, S.-J., MARTINEZ, J., 1994. Nitrite and nitrate recoveries in piggery slurry by direct distillation and modified kjeldahl methods. *Bioresource Technology*, n°48, 21-24.
- DOBBELEAR, A., 1992. 2. Déjections animales. 2.1. Volatilisation après application de lisier. 2.1.2. Mesures sur le terrain. *Revue de l'Agriculture*, n° 45, 276-288.
- DOHLER, H., 1991. Laboratory and field experiments for estimating ammonia losses from pig and cattle slurry following application. Dans *EEC workshop on odour and ammonia emissions from livestock farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp 132-140. Elsevier Applied Science, London & New-York.
- HUSTED, S., JENSEN, L.-S., JORGENSEN, S.-S., 1991. Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives : the role of the buffer system. *Journal of the Science of Food and Agriculture* n° 57, 335-349.
- KLASINK, A., STEFFENS, G., KOWALEWSKY, H.-H., 1991. Odour and ammonia emissions from grassland and arable land. Dans *EEC workshop on odour and ammonia emissions from livestock farming* (Ed. V.C. Nielsen, J.H. Voorburg & P. L'Hermite), pp 170-176. Elsevier Applied Science, London & New-York.
- LENEHAN, J.-J., CARTON, O.-T., STEVENS, J., 1993. The IFINES slurry tanker. *Third Irish Environmental Colloquium* - 4-6 January 1993. Actes du colloque.
- LOCKYER, D.-R., PAIN, B.-F., KLARENBECK, J.-V., 1989. Ammonia emissions from cattle, pig and poultry wastes applied to pasture. *Environmental Pollution*, n° 56, 19-30.
- MEEUS-VERDINNE K., SCOKART, P.-O., GUNS, M., 1985. L'ammoniac émis par les déchets animaux et la pollution atmosphérique. *Revue de l'Agriculture* n° 2 (38), 239-251.
- MOAL, J.-F., 1995. Volatilisation de l'azote ammoniacal des lisiers après épandage : quantification et étude des facteurs d'influence. Thèse de Doctorat de l'université de Perpignan, collection Etudes du Cemagref, série Equipements pour l'eau et l'environnement n° 20, 232p, Cemagref Dicova.

- MOAL, J.F., 1994. Mise en évidence des émissions ammoniacales issues des épandages de lisier en Bretagne. *Journées de la Recherche Porcine en France*, n° 26, 117-122.
- MOAL, J.-F., MARTINEZ, J., GUIZIOU, F., COSTE, C.-M., 1995. Ammonia volatilization following surface-applied pig and cattle slurry in France. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, 125, 245-252.
- PAIN, B.F., THOMPSON, R.-B., REES, Y.-J., SKINNER, J.-H., 1990. Reducing gaseous losses of nitrogen from cattle slurry applied to grassland by the use of additives. *Journal of the science of Food and Agriculture*, n° 50, 141-153.
- SOMMER, S.-G., OLESEN, J.-E., CHRISTENSEN, B.-T., 1991. Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, n° 117, 91-100.
- STEVENS, R.-J., LAUGHLIN, R.-J., FROST, J.-P., 1989. Effect of acidification with sulphuric acid on the volatilization of ammonia from cow and pig slurries. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, n° 113, 389-395.
- THOMPSON, R.-B., PAIN, B.F., REES, Y.-J., 1990. Ammonia volatilization from cattle slurry following surface application to grassland. II. Influence of application rate, wind speed and applying slurry in narrow bands. *Plant and Soil*, n° 125, 119-128.
- VAN DER MOLEN, J., BUSSINK, D.-W., VERTREGT, N., VAN FASSEN H.-G., DEN BOER D.-J., 1988. Ammonia volatilization from arable and grassland soils. Dans *Nitrogen in organic wastes applied to soils* (Ed. J.Aa. Hansen & K. Henriksen), pp 185-201. Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers.
- VLASSAK, K., BOMANS, H., VAN DEN ABBEEL, R., 1991. Ammonia emission and control after land spreading livestock wastes, dans *EEc workshop on odour and ammonia emissions from livestock farming* /Ed. U.C. Nielsen, J.H. Voorburg, P. L'Hermite, pp. 116-125. Elsevier Applied science, London and New-York.
- WITTER, E., KIRCHMAN, H., 1989. Effects of addition of calcium and magnesium salts on ammonia volatilization during manure decomposition. *Plant and Soil*, n° 115, 53-58.