

LE RÔLE DE L'AGRICULTURE SUR LES CONCENTRATIONS EN PARTICULES DANS L'ATMOSPHÈRE ET L'APPORT DE LA MODÉLISATION

THE ROLE OF AGRICULTURE ON THE CONCENTRATIONS OF PARTICLES IN THE ATMOSPHERE AND SUPPLY MODELING

Bertrand BESSAGNET
Frédéric MELEUX
Olivier FAVEZ
Maxime BEAUCHAMP
Augustin COLETTE
Florian COUVIDAT
Laurence ROUÏL

INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques,
Parc Technologique ALATA, F-60550 Verneuil-en-Halatte, France

Laurent MENUT
Laboratoire de Météorologie Dynamique, Ecole Polytechnique, ENS, UPMC, CNRS,
Institut Pierre-Simon Laplace, 91128 Palaiseau, France

Résumé

Comme tous les secteurs d'activité, le secteur agricole est responsable de l'émission de nombreux polluants et précurseurs de polluants, notamment particulaires. L'agriculture se distingue par de très fortes émissions d'ammoniac, le recensement officiel des émissions indique que plus de 97 % (CITEPA, 2015) des émissions anthropiques de ce composé sont dues à l'agriculture (élevage et épandages d'engrais azotés) en France. L'ammoniac combiné à l'acide nitrique est à la source de la formation de particules secondaires dans l'atmosphère, contribuant ainsi à la charge totale

en particules. D'autres émissions, notamment de particules terrigènes, sont imputables à l'agriculture, lesquelles sont de taille généralement supérieure à 2,5 µm. L'agriculture a ainsi un rôle important sur la qualité de l'air. L'ammoniac, dans des conditions météorologiques favorables, réagit avec l'acide nitrique pour former le nitrate d'ammonium. En situation d'épisode, le nitrate d'ammonium peut représenter plus de 50 % de la masse de PM₁₀. Les situations anticycloniques de fin d'hiver présentent des conditions idéales pour favoriser l'accumulation des polluants dans les basses couches de l'atmosphère et la réaction de formation du nitrate d'ammonium. Les simulations de scénarios

montrent que des réductions d'émissions d'ammoniac aboutissent à une baisse sensible des concentrations de nitrate d'ammonium, cette baisse est d'autant plus importante si elle s'accompagne d'autres mesures visant à réduire les émissions des oxydes d'azote. Des politiques de long terme visant à réduire l'ensemble des émissions d'ammoniac permettront également de réduire le nombre de dépassements des valeurs réglementaires des PM_{10} et $PM_{2.5}$.

Mots-clés

Ammoniac, particules, aérosols, qualité de l'air, agriculture.

Abstract

Like all activity sectors, agriculture is responsible for the emission of many pollutants and particularly gaseous precursors of particulate matter, it is characterized by very high ammonia emissions. The French official emission inventory indicates that more than 97% (CITEPA, 2015) of anthropogenic emissions of this compound are due to agriculture (mainly due to breeding and nitrogen fertilizers applications). Ammonia combined with nitric acid is the source of secondary particles formation into the atmosphere contributing to the total particle load. Other components like soil particles are also issued from agriculture, they are generally greater than 2.5 μm in diameter. Thus, agriculture has an important role in air quality. Ammonia, under favorable weather conditions, reacts with the nitric acid and forms ammonium nitrate. During pollution episodes, this compound can represent over 50% of the PM_{10} mass. Anticyclonic situations conditions in late winter favor the accumulation of pollutants in the lower layers of the atmosphere and the formation of ammonium nitrate. Scenario simulations using air quality models show that ammonia emission reductions lead to a significant reduction in ammonium nitrate concentrations, the decrease is even more important if other measures to reduce nitrogen oxides emissions are taken. Long-term policies to weaken ammonia emissions will reduce the number of exceedances of PM_{10} and $PM_{2.5}$ limit values.

Keywords

Ammonia, particles, aerosols, air quality, agriculture.

1. Introduction

Les aérosols présents dans l'atmosphère – plus communément appelés particules – ont une origine anthropique ou naturelle, et présentent une grande variabilité de taille et de nature chimique. Pour analyser ces particules solides et/ou liquides, une classification usuelle en taille est de définir les $PM_{2.5}$ et PM_{10} comme les concentrations en masse de particules de diamètre inférieur à 2.5 et 10 μm , respectivement. Les particules les plus fines, submicroniques, peuvent provoquer/aggraver des maladies respiratoires et cardio-vasculaires (Pope *et al.*, 2002, Samoli *et al.*, 2008). Les particules de taille micronique ont un impact instantané sur le bilan radiatif terrestre, impliquant des impacts locaux sur la visibilité ou la météorologie (Péré *et al.*, 2014). À plus long terme, ces mêmes particules, par la modification du bilan radiatif (effet direct) et leur impact sur la formation nuageuse (effet indirect) auront un impact sur le climat. Pour analyser ces différents impacts, il est nécessaire de prévoir correctement le cycle de vie des aérosols, de leur émission, formation jusqu'à leur dépôt. Mais leur origine peut être variée : certaines particules sont émises directement dans l'atmosphère (les aérosols primaires), d'autres vont se former au cours d'une chaîne chimique complexe (les aérosols secondaires). Cette chaîne chimique fait intervenir des réactions complexes d'oxydation de précurseurs gazeux ou des réactions entre composés inorganiques. De nombreuses réactions en phase hétérogène et en phase aqueuse impliquent notamment certains acides inorganiques comme l'acide nitreux (HONO), le pentoxyde d'azote (N_2O_5) et l'acide nitrique. Les particules agissent ainsi comme des catalyseurs dans le réacteur chimique que constitue l'atmosphère.

Dans leur ensemble, les activités humaines émettent directement des particules ou des précurseurs gazeux (composés organiques volatils, dioxyde de soufre, oxydes d'azote principalement). Le chauffage résidentiel est le principal contributeur des particules primaires au plan national. Le trafic routier, le secteur industriel et de la production d'énergie sont également des contributeurs importants, parfois prépondérants en zones urbaines pour les émissions des véhicules. Une très large partie des émissions anthropiques de l'ammoniac est due à l'agriculture (principalement élevage et épandages d'engrais azotés). L'ammoniac est à la source de la formation de particules secondaires,

contribuant ainsi à la charge totale en particules dans l'atmosphère.

Également sur le court terme, l'agriculture a un impact sur les pics de pollution aux particules. Les événements de mars 2014 et 2015 ont été largement analysés par les experts et commentés dans les médias, l'importance de ces épisodes a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des mesures de réduction des émissions graduées, jusqu'à la mise en place de la circulation alternée le 17 mars 2014, en région parisienne. Lors de ces épisodes, le secteur de l'agriculture a été cité par les pouvoirs publics comme l'un des secteurs contributeurs à la formation de ces pics de pollution, très fréquents à la fin de l'hiver et au début du printemps. En 2003 (Bessagnet *et al.*, 2005) et 2007, des pics importants avaient déjà été observés. Depuis 2011, on peut observer des pics de concentrations de PM₁₀ importants à cette saison quasiment chaque année (Petit *et al.*, 2015).

2. Émissions

2.1. Émissions de particules primaires

L'élevage est une source importante de particules de taille souvent supérieure à 2,5 µm : les mécanismes principaux étant la resuspension liée à l'activité des animaux, ainsi que les systèmes de ventilation dans les bâtiments d'élevage. Ces particules sont en grande partie constituées de matières organiques (Aarnik *et al.*, 1999). La préparation des sols (labourage, hersage, etc.) contribue à l'émission de particules terrigènes, les mesures en Europe indiquent que ces opérations sont généralement bien plus émettrices de particules que l'érosion éolienne (Funk *et al.*, 2008). Les moissons constituent également une source de particules, des débris organiques de végétaux et des particules terrigènes sont alors émis lors de périodes très sèches (conditions essentielles pour effectuer les moissons). L'ensemble des émissions de particules primaires issues de l'agriculture, de taille comprise entre 2,5 µm et 10 µm, représente 42 % du total national des particules de cette gamme de taille (CITEPA, 2015). Le brûlage de déchets verts agricoles émet des particules carbonées et minérales, souvent de petite taille ; cette pratique est particulièrement encadrée par la loi et prohibée en cas d'épisodes de pollution.

À ces émissions locales en Europe s'ajoutent des intrusions de poussières minérales provenant des zones arides, principalement issues d'Afrique du Nord, engendrant parfois des dépassements des seuils réglementaires pour les PM₁₀. Les grandes zones agricoles peuvent être également à l'origine d'envol de poussières pouvant affecter la qualité de l'air. De nombreuses études ont montré que l'agriculture accélère l'érosion éolienne (Tanner *et al.*, 2016). En mars 2007, un épisode de pollution de l'Ukraine jusqu'en Europe de l'Ouest a ainsi été attribué à un soulèvement de poussières en provenance des grandes plaines agricoles d'Ukraine, à l'occasion d'une forte tempête sévissant dans la zone (Bessagnet *et al.*, 2008). En Europe centrale, des concentrations en PM₁₀ supérieures à 1 000 µg m⁻³ ont été mesurées, et le Nord de la France a été affecté par des concentrations supérieures à 150 µg m⁻³. Cet épisode a été simulé à l'aide du modèle de chimie transport CHIMERE (Menut *et al.*, 2013). La figure 1 montre l'extension du panache, qui s'est développé de l'Ukraine jusqu'au Royaume-Uni en fin de période.

2.2. Les pesticides

Lors d'un épandage de produits phytosanitaires par pulvérisation, procédé de traitement le plus courant, les émissions de pesticides vers l'atmosphère ont lieu soit pendant l'application par dispersion et évaporation des gouttelettes de pulvérisation, soit après l'application par volatilisation depuis la surface traitée (culture, sol) ou par la mise en suspension par le vent de particules de sol portant des pesticides (PRIMEQUAL, 2015). Cette dernière voie de transfert semble marginale en France. Jusqu'à plusieurs dizaines de % de la dose appliquée peuvent être perdues pendant l'application et peuvent se volatiliser après l'application, selon les produits et le matériel utilisés, les conditions météorologiques et le type de sols ou de cultures (Bedos et Millet, 2016).

Hormis à proximité immédiate des lieux de traitement, la quantité de pesticides volatilisés participe faiblement à la quantité de particules dans l'air ambiant. Par échanges gaz/particules (Scheyer *et al.*, 2008) certaines molécules de pesticides peuvent se retrouver sous forme particulaire.

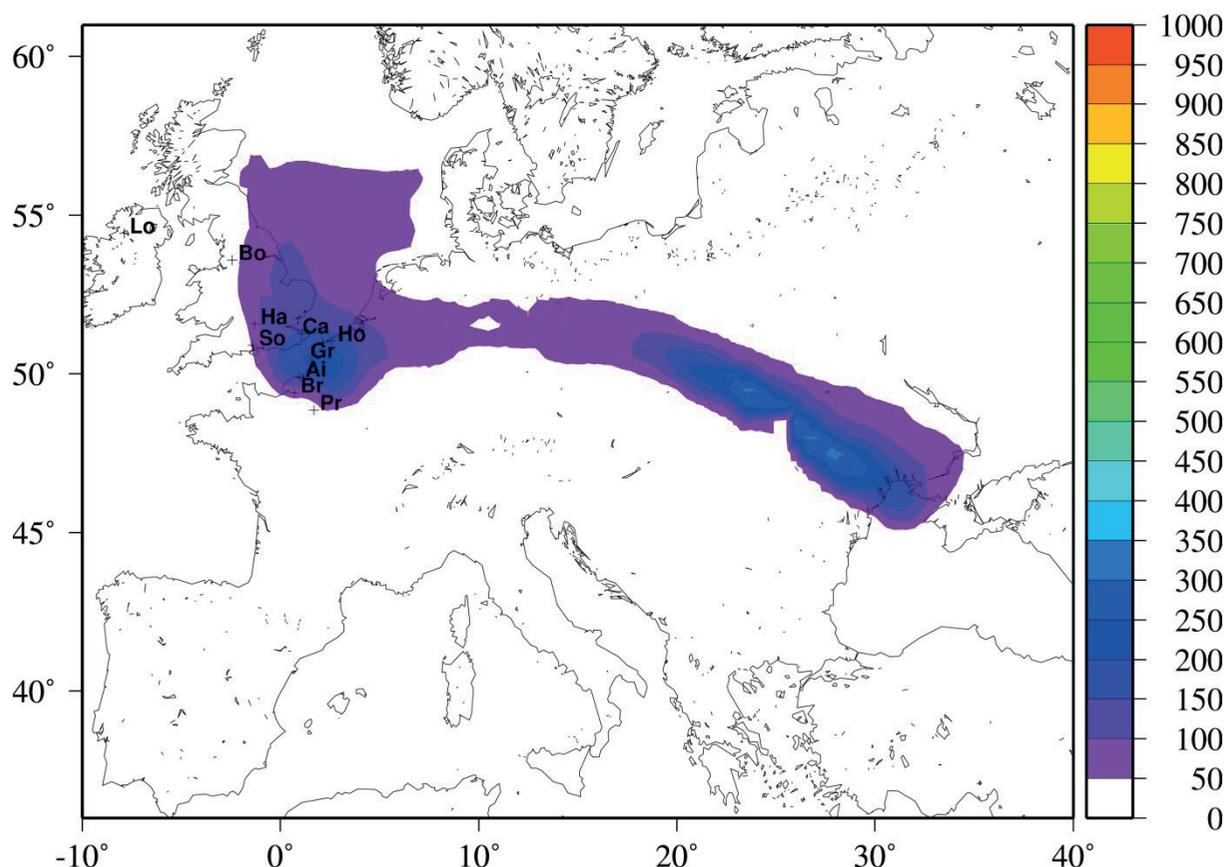


Figure 1. Concentrations en PM_{10} ($\mu g m^{-3}$) simulées à l'aide du modèle CHIMERE le 25 mars 2007 à 00:00 UTC (Source : Bessagnet *et al.*, 2008). Un panache de poussières issu de l'Ukraine s'étend jusqu'en Europe occidentale.

*PM₁₀ concentrations ($\mu g m^{-3}$) simulated with the CHIMERE model on March, 25th 2007 00:00 UTC (Source: Bessagnet *et al.*, 2008). A dust plume issued from Ukraine extends up to the Western Europe.*

2.3. Les composés azotés

Les deux principaux composés azotés émis dans l'atmosphère ayant un rôle sur la pollution atmosphérique sont les oxydes d'azote (NO_x) et l'ammoniac (NH₃). Les oxydes d'azote sont principalement émis par le trafic routier, les industries et par tous les procédés de combustion. Il existe aussi une source significative, issue des sols d'origine agricole, de NO_x d'environ 10 % en France (CITEPA, 2015). À l'échelle globale, cette contribution de l'agriculture aux sources anthropiques s'établit à 15 % environ (Hudman *et al.*, 2012). En effet, la dégradation par les bactéries des engrais est une source bien connue et quantifiable (Bouwman *et al.*, 2002). Des modèles d'émissions simples sont actuellement utilisés dans les modèles de qualité de l'air (Stohl *et al.*, 1996). Un des paramètres clé de ces émissions est la température du sol et les pratiques d'épandage (période choisie

notamment). Notons également le N₂O, le protoxyde d'azote, qui est un puissant gaz à effet de serre ; L'agriculture représente en France plus de 80 % des émissions de ces gaz qui n'ont pas d'impacts majeurs sur la qualité de l'air (Cellier et Genermont, 2016).

L'ammoniac est essentiellement émis par le secteur agricole, à plus de 97 % en moyenne nationale, selon les données fournies par le CITEPA pour 2014 (CITEPA, 2015). En Europe, la France, l'Allemagne, la Belgique, l'Italie et les Pays-Bas sont des pays particulièrement émetteurs d'ammoniac. L'élevage, les épandages d'engrais organiques, minéraux et organominéraux constituent les principales sources agricoles d'ammoniac. Le cycle de l'azote regroupe l'ensemble des transformations des différentes formes de l'azote dans le sol et les échanges avec les autres compartiments comme l'atmosphère et la nappe phréatique. Le sol est

enrichi par l'azote sous différentes formes et par différentes sources. L'azote atmosphérique (N_2) est fixé (fixation) par certaines bactéries libres (comme l'azotobacter et le clostridium) ou vivant en symbiose avec des plantes (comme le Rhizobium). Le diazote est réduit en azote ammoniacal assimilable par les plantes. L'azote organique est apporté par les déjections animales et les détritiques de plantes et d'organismes. L'azote est aussi apporté par l'épandage de fertilisants minéraux qui contiennent de l'azote ammoniacal ou de l'azote uréique quand il s'agit des épandages d'urée de synthèse.

Les transformations de l'azote se font en plusieurs étapes *via* différents processus. L'azote organique est transformé en azote *ammoniacal* ($NH_4^+ NH_4^+$) par des micro-organismes *via* le processus d'ammonification (ou minéralisation). Cet azote inorganique peut être ensuite réassimilé par les microorganismes (organisation ou immobilisation), ou être absorbé par les plantes (consommation), ou alors adsorbé sur l'argile ou sur des complexes organiques. Il peut être aussi oxydé en milieu aérobie en nitrites ($NO_2^- NO_2^-$), puis en nitrates ($NO_3^- NO_3^-$) par les bactéries *via* le processus de nitrification. Le nitrate peut être utilisé par les plantes ou lessivé pour atteindre les nappes phréatiques ou les eaux de surface. Le nitrate peut aussi subir une dénitrification en milieu anaérobie par d'autres bactéries et former du monoxyde d'azote (NO), du protoxyde d'azote (N_2O) et du diazote (N_2), qui peuvent être émis vers l'atmosphère. Une partie de l'ammonium va former de l'ammoniac (NH_3) qui, suivant les conditions environnementales, va s'échapper vers l'atmosphère (volatilisation).

L'urée $CO(NH_2)_2$, le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$, l'ammonitrate NH_4NO_3 , les superphosphates et le chlorure de potassium sont les fertilisants les plus utilisés. Nombre de ces engrais sont à base d'ammoniac qui est absorbé par les sols après leur application. L'absorption des engrais dans le sol est favorisée par une légère pluie, mais qui ne doit pas être trop importante pour éviter le lessivage du sol. L'ion ammonium ($NH_4^+ NH_4^+$) ainsi présent dans les sols est en équilibre avec l'ammoniac, qui peut se volatiliser très rapidement. Cette volatilisation est favorisée par des températures élevées et un pH élevé du sol (qui déplace l'équilibre ammonium/ammoniac vers la formation d'ammoniac gazeux).

Concernant l'urée particulièrement émettrice d'ammoniac (Jones *et al.*, 2007), celle-ci est

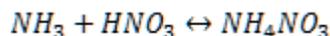
dans un premier temps dissociée en ammonium et carbonates en consommant des protons, le milieu tend à devenir temporairement plus basique. L'ammonium est converti en ammoniac aqueux en libérant à nouveau un proton et peut se volatiliser si les conditions thermodynamiques sont favorables. Le calcium permet d'abaisser les pH des sols mais aussi de « stocker » l'ammonium, ce qui réduit son potentiel de volatilisation. L'effet du pH est très marqué à partir de la valeur 8. La température augmente sensiblement la concentration d'ammoniac dissout dans le sol, l'ammoniac peut alors se volatiliser. L'augmentation de la température favorise également la volatilisation de l'ammoniac. Les travaux de Liu *et al.* (2006) ont montré que la volatilisation de l'ammoniac était très fortement accrue lorsque la température était élevée lors de l'épandage.

3. Formation des particules secondaires de nitrate d'ammonium

L'ammoniac se retrouve préférentiellement sous forme particulaire d'abord par réactions (peu réversibles) avec l'acide sulfurique (formé par oxydation du dioxyde de soufre) pour former différents sels de sulfates d'ammonium : NH_4HSO_4 , $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ et $(NH_4)_2SO_4$, ou se retrouvera sous forme ionique $NH_4^+ NH_4^+$ en fonction du taux d'humidité. Cette réaction sera prioritaire, mais la quantité d'ammonium ainsi présente sous forme particulaire dépend directement de la quantité de sulfate disponible, or, en Europe, depuis le début des années 1990, les concentrations en sulfate ont baissé dans l'atmosphère, impliquant une moindre formation de sulfates d'ammonium.

En Europe et en France, la principale espèce formée dans l'atmosphère, dite secondaire, impliquant les émissions de l'agriculture, est le nitrate d'ammonium. Les oxydes d'azote réagissent avec les différentes espèces oxydantes de l'atmosphère pour former l'acide nitrique (HNO_3). Ainsi, le dioxyde d'azote réagira directement avec le radical hydroxyde OH pour former l'acide nitrique. Le pentoxyde d'azote (N_2O_5) pourra également former par réaction hétérogène de l'acide nitrique. Par son affinité importante pour les milieux aqueux (constante de Henry très élevée), l'acide nitrique a une forte capacité à se déposer, sa vitesse de dépôt sur les surfaces continentales est dix

fois supérieure à celle de l'ozone, par exemple. Cet acide se transfère facilement en phase aqueuse dans les gouttelettes d'eau nuageuse. L'acide nitrique réagit avec l'ammoniac en phase gazeuse disponible (n'ayant pas réagi avec l'acide sulfurique) pour former du nitrate d'ammonium en phase particulaire, il s'agit d'une réaction réversible dépendante des conditions météorologiques.



En fonction du niveau d'humidité et de température, le nitrate d'ammonium dans la particule sera sous forme solide $(NH_4NO_3)_s$, $(NH_4NO_3)_s$ ou bien sous forme dissociée en ions $NH_4^+ NH_4^+$ et $NO_3^- NO_3^-$ dans l'aérosol si l'humidité dépasse l'humidité de déliquescence généralement de 60 à 70 %. À l'inverse, un aérosol déliquescents dans un état métastable restera dans cet état jusqu'à une humidité d'efflorescence toujours inférieure à l'humidité de déliquescence. Plus l'humidité augmente, plus la formation de nitrate et d'ammonium en phase particulaire est importante ; à l'inverse, plus la température augmente, moins le nitrate d'ammonium est stable. On estime qu'au-delà de 30 °C le nitrate d'ammonium ne se forme quasiment plus.

Le nitrate d'ammonium étant une espèce majeure dans la composition des particules mesurées dans l'air ambiant, il est intéressant de disposer d'informations quantifiées sur ce composé lors des études de terrain visant à décrire la composition chimique des aérosols. Sa mesure directe, sous forme de nitrate

d'ammonium, n'est pas possible par les techniques expérimentales classiquement mises en œuvre (chromatographie ionique ou spectrométrie de masse), qui permettent en revanche la détermination des concentrations de nitrate d'un côté et d'ammonium de l'autre. Par exemple, la figure 2 présente le suivi de ces deux espèces à l'aide de l'analyse chimique de filtres journaliers, prélevés entre avril 2010 et juin 2013 sur la station Petit-Quevilly d'Air Normand, dans le cadre du programme CARA du LCSQA (LCSQA, 2014). On note l'évolution concomitante de ces deux espèces, avec des maximums de concentrations en fin d'hiver/début de printemps.

4. Impact de l'agriculture lors des pics de pollution

4.1. Genèse des épisodes de particules

À la fin de l'hiver et au début du printemps, la France et une bonne partie de l'Europe font régulièrement face à des épisodes de particules d'ampleur importante qui trouvent leurs origines dans un cumul d'émissions auquel contribuent les activités agricoles, en raison de la période propice aux activités d'épandage d'engrais et de la situation météorologique facilitant l'évaporation de l'ammoniac et les mécanismes chimiques de formation des particules (figure 3). Ces épisodes sont aggravés par des conditions peu

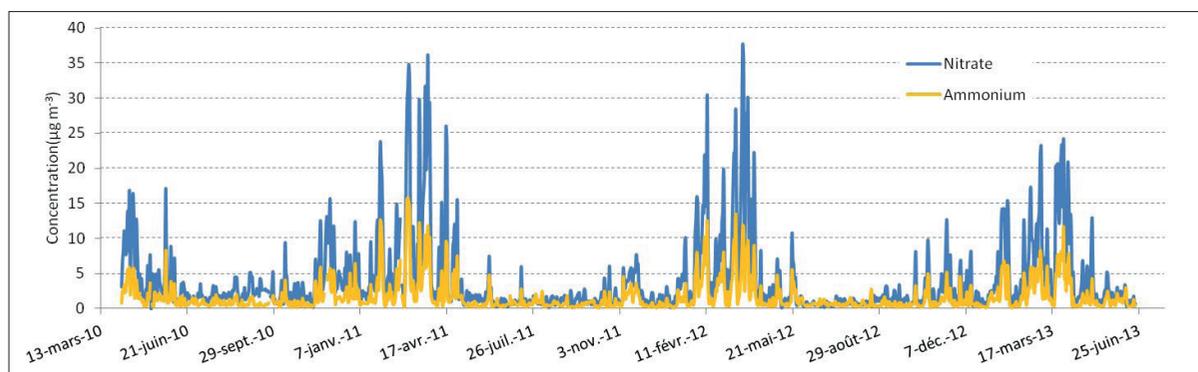


Figure 2. Suivi des concentrations de nitrate et d'ammonium en PM_{10} entre avril 2010 et juin 2013 au niveau de la station de fond urbain Petit-Quevilly (agglomération rouennaise) gérée par le réseau AIR NORMAND.

Long timeseries of ammonium and nitrate daily concentrations in PM_{10} from april 2010 to june 2013 at the urban background station Petit-Quevilly (Rouen urban area) monitored by the regional air quality network AIR NORMAND.

dispersives, souvent dans un flux de nord-est à est occasionnant des températures froides le matin mais relativement douces l'après-midi, favorables à la volatilisation de l'ammoniac.

La France a notamment subi des épisodes avec des niveaux élevés de concentrations en particules aux mois de mars 2014 et 2015, pour ne citer que les plus récents et les plus importants, avec une forte contribution du nitrate d'ammonium, représentant souvent plus de 50 % de la composition de l'aérosol, mettant en avant le rôle primordial de l'ammoniac (émis principalement par les activités agricoles) dans la genèse de l'épisode (cf. figure 4).

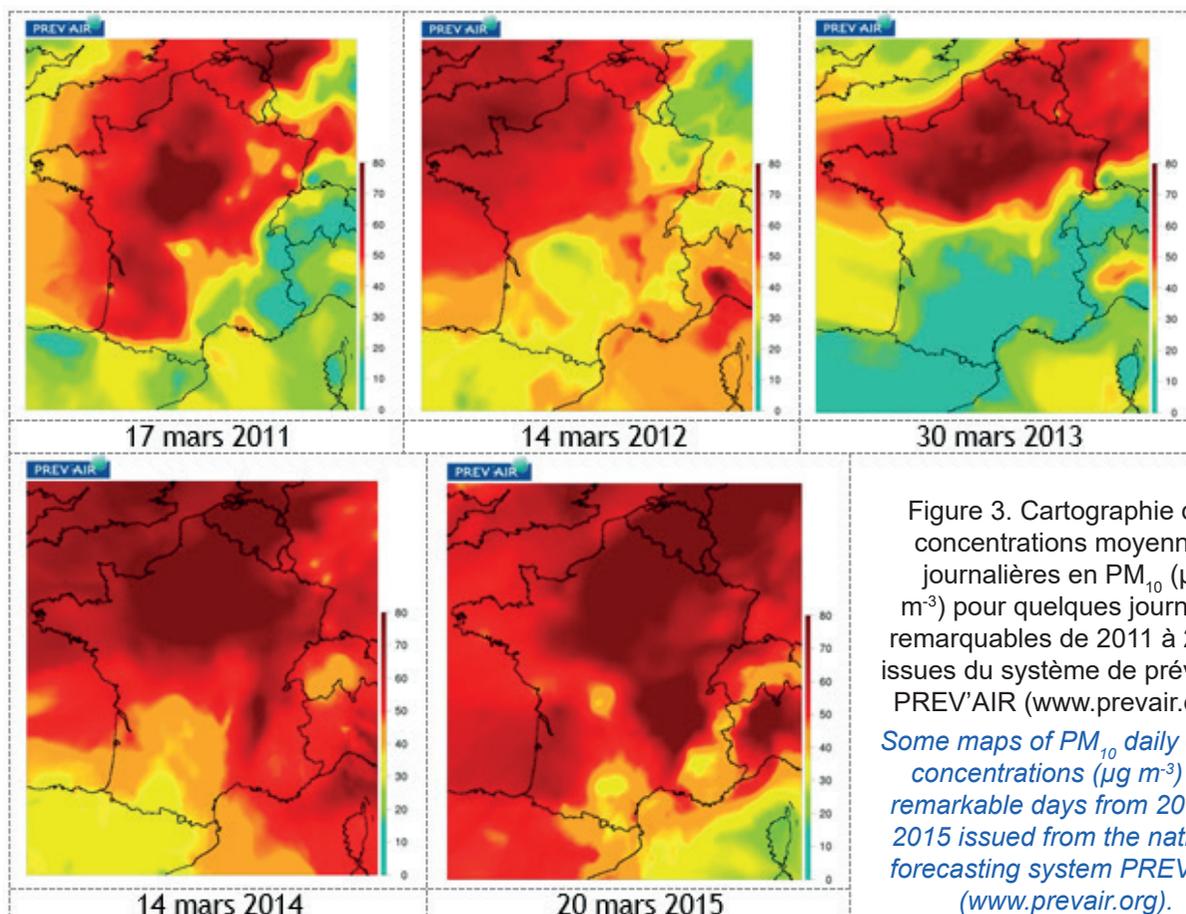
Sur ces deux années, la dynamique sur la durée de l'épisode de pollution (une quinzaine de jours) affiche deux phases, la première, d'intensité moyenne, est principalement d'origine locale, avec un impact majeur des émissions nationales sur les concentrations en particules, concentrations qui se trouvent renforcées lors de la seconde phase par l'arrivée sur le territoire national de masses d'air continentales chargées en polluants particulaires. C'est au cours de

cette seconde phase que la combinaison de ces apports de polluants transfrontaliers avec les émissions nationales conduit aux concentrations en PM_{10} les plus élevées, pouvant mener à des dépassements du seuil d'alerte nationale ($80 \mu g m^{-3}$ en moyenne journalière).

Malgré la complexité de l'estimation de la variabilité des émissions d'ammoniac lors des périodes d'épandage, les systèmes de prévision de la qualité de l'air comme PREVAIR (www.prevoir.org), en charge d'établir les prévisions des concentrations en particules en France pour les trois jours suivants, réussissent assez bien à anticiper l'occurrence de ces épisodes et à détecter leurs origines.

4.2. Est-il possible de quantifier la contribution de l'agriculture dans ces épisodes ?

Si les sources de polluants sont souvent bien connues, il est délicat de connaître de manière quantifiée, l'impact, la contribution d'une source donnée. Pour des polluants primaires



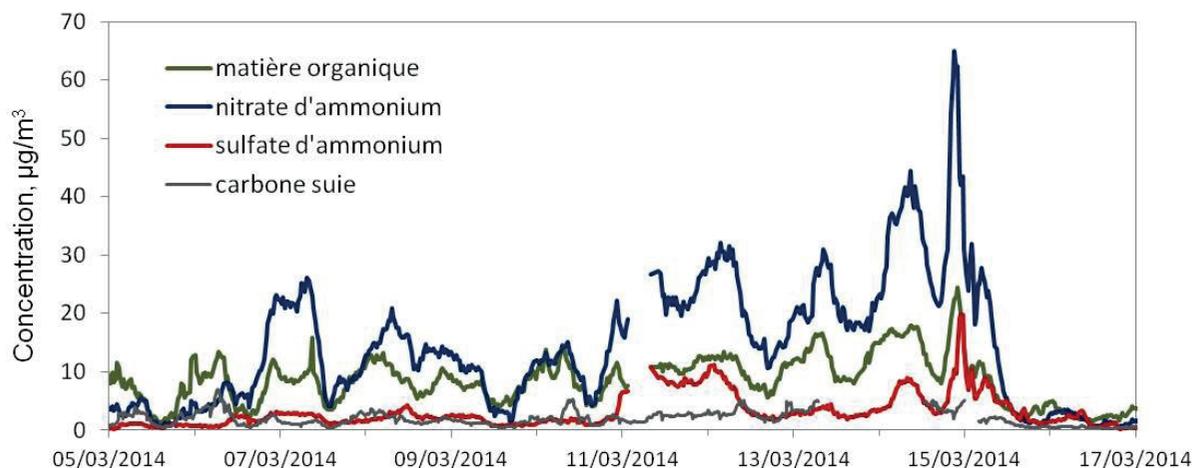


Figure 4. Suivi des espèces chimiques majeures de la fraction submicronique des particules (PM_{10}) au SIRTA-LSC (Plateau de Saclay, Essonne) lors de l'épisode de mars 2014.

Timeseries during march 2014 of the major particulate species (of the very fine fraction of particles (PM_{10}) at the near Paris site SIRTA-LSC (Plateau de Saclay, Essonne).

inertes chimiquement ou ayant une chimie très linéaire, des méthodes dites d'attribution de sources (utilisant des techniques de modélisation déterministes ou statistiques à partir d'observations) permettent de suivre l'origine des polluants par zones géographiques et/ou secteur d'activité.

Pour des composés issus d'une chimie fortement non linéaire, ces méthodes ne sont pas adaptées en l'état. C'est le cas du nitrate d'ammonium : ce composé est formé à partir d'ammoniac issu quasi exclusivement du secteur agricole et des oxydes d'azote issus majoritairement du trafic routier et de l'industrie. Il est donc, en l'état, impossible d'attribuer une origine unique au nitrate d'ammonium ; une méthode serait, par exemple, de déterminer la fraction massique de provenance pour le nitrate et pour l'ammonium. Même cette méthode présente deux écueils. D'une part, le nitrate est issu de l'oxydation des oxydes d'azote avec un oxydant dont la source n'est pas facilement identifiable, il est alors difficile de connaître à nouveau l'origine du nitrate ; d'autre part, même si ce problème était techniquement résolu, la connaissance de la masse d'ammonium et nitrate attribuables à une source ne permettrait pas de conclure quant à l'impact d'une réduction de la source sur la concentration en nitrate d'ammonium, du fait de la non-linéarité de la chimie. Or c'est précisément cette information qu'attend un décideur pour gérer au mieux la qualité de l'air sur un épisode ou le long terme.

Le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE), l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) et l'INERIS conduisent actuellement une étude visant à évaluer la pertinence de mesure des isotopes stables de l'azote, afin de remonter aux sources d'émission des précurseurs gazeux du nitrate et de l'ammonium dans l'air ambiant. Les résultats définitifs de ce projet de recherche (INACS), financé par l'ADEME, seront rendus publics au deuxième semestre 2016. Ils mettent notamment en évidence le rôle majeur joué par les épandages d'engrais organiques lors de la survenue des épisodes de pollution printaniers, mais également l'influence des émissions véhiculaires de NH_3 par le transport routier le reste de l'année. Ces résultats illustrent la complexité et la rapidité des mécanismes contrôlant la formation du nitrate d'ammonium.

Enfin, malgré les incertitudes liées à la technique de modélisation déterministe (émissions, météorologie, processus physiques, chimiques et biologiques pour la quantification des émissions), seule l'utilisation de modèles de chimie transport permet de simuler des scénarios permettant d'apprécier le poids d'un secteur d'activité impliquant des polluants formés à partir d'une chimie non linéaire. La quantification des incertitudes de ces modèles n'est pas aisée, de nombreux exercices permettent toutefois d'évaluer la performance des modèles, la plupart de ces études montre une sous-estimation générale des concentrations en particules PM_{10} , de l'ordre de -30 %, avec toutefois de meilleures

performances sur la composante nitrate d'ammonium (Bessagnet *et al.*, 2014a).

Pour analyser l'épisode de mars 2014, l'INERIS avait appliqué le modèle de chimie transport CHIMERE (Menut *et al.*, 2013) en effectuant quatre simulations :

- Une simulation de référence intégrant l'ensemble des émissions ;
- Une simulation avec une réduction de 30 % des émissions d'ammoniac du secteur agricole en France ;
- Une simulation avec une réduction de 30 % des émissions de NO_x du trafic routier en France ;
- Une simulation combinant les deux scénarios précédents.

La figure 5 montre un gradient Nord-Est/Sud-Ouest dans l'intensité de la réduction. Le flux étant généralement orienté au Nord-Est, l'impact des pays voisins comme la Belgique, les Pays-Bas et l'Allemagne atténue les réductions de concentrations en nitrate d'ammonium à proximité des frontières du Nord-Est. Sur la partie centrale de la France, la baisse atteint 10 à 15 %. Malgré les non-linéarités, il existe une certaine additivité des impacts lorsque les scénarios sont

combinés, l'impact est maximal dans le Sud-Ouest de la France avec une réduction attendue jusqu'à 30 % sur les concentrations en nitrate d'ammonium (figure 6).

5. Impact de réductions d'ammoniac sur les concentrations en particules

5.1. Préambule

Le protocole de Göteborg¹, dans sa version révisée en 2012, impose aux pays ayant ratifié la Convention sur le Transport des Polluants à Longue Distance de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies, pour 2020, des réductions d'émissions sur les NO_x, SO_x, COVNM², PM_{2,5} et NH₃. Les réductions imposées pour l'ammoniac par le protocole sont très faibles, de l'ordre de 6 % en moyenne sur l'Europe communautaire, ces réductions sont faibles par rapport aux autres composés.

De nombreuses études dans la littérature attestent d'un impact important d'une réduction d'ammoniac sur les concentrations en particules,

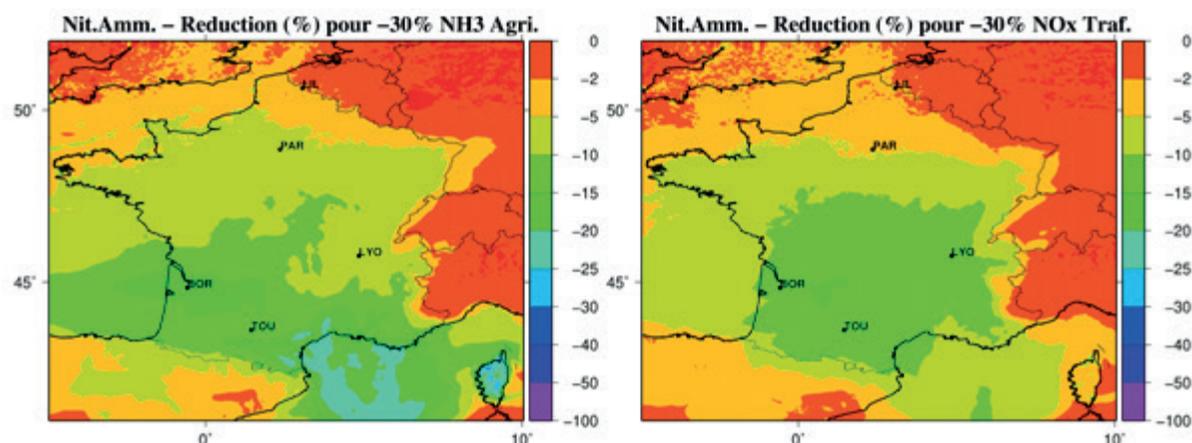


Figure 5. Impact moyen en % des deux scénarios de réductions sur les concentrations en nitrate d'ammonium, durant l'épisode de mars 2014 (du 7 au 17 mars 2014) ; à gauche : réduction de 30 % des émissions d'ammoniac agricole, à droite : réduction de 30 % des émissions d'oxydes d'azote du trafic routier.

Mean impact in % of the two emission reduction scenarios on ammonium nitrate concentrations for the March 2014 episode (7 to 17 March 2014) : on the left : a 30% reduction of agricultural ammonia emission, on the right : a 30% emission reduction of nitrogen dioxide emission from the road traffic sector.

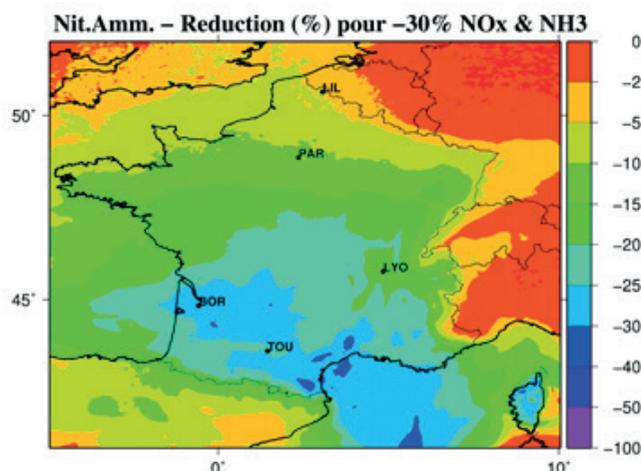


Figure 6. Impact moyen en % sur les concentrations en nitrate d'ammonium durant l'épisode de mars 2014 (du 7 au 17 mars 2014) en combinant une réduction de 30 % des émissions d'ammoniac agricole et une réduction de 30 % des émissions d'oxydes d'azote du trafic routier.

Mean impact in % on the ammonium nitrate concentrations for the March 2014 episode (7 to 17 March 2014) combining a 30 % reduction of agricultural ammonia emission and 30 % emission reduction of nitrogen dioxide emission from the road traffic sector.

l'étude de Bessagnet *et al.* (2014b) se base sur l'utilisation de trois modèles de qualité de l'air très utilisés en Europe dans un contexte réglementaire afin d'apprécier les impacts attendus sur différents scénarios de réduction d'ammoniac plus ambitieux.

5.2. Méthode

Dans l'étude de Bessagnet *et al.* (2014b), les trois modèles de chimie transport utilisés sont les modèles CHIMERE (Menut *et al.*, 2013), EMEP (Simpson *et al.*, 2012, utilisé dans le cadre réglementaire Européen et de la Commission économique pour l'Europe des Nations unies) et LOTOS-EUROS (Schaap *et al.*, 2008). Plusieurs simulations ont été réalisées avec ces modèles sur un domaine couvrant l'Europe, avec une résolution horizontale voisine de 25 km. L'année météorologique de référence est l'année 2009. Cinq simulations ont été réalisées utilisant différentes variantes sur les émissions :

- Émissions officielle 2009 (issues d'EMEP (www.emep.int) et mises à jour en 2012). Cette simulation est la **simulation de référence** ;

- Émissions Göteborg 2020 ;
- Émissions Göteborg 2020 + 10 % de réduction additionnelle de NH₃ pour UE27 uniquement ;
- Émissions Göteborg 2020 + 20 % de réduction additionnelle de NH₃ pour UE27 uniquement ;
- Émissions Göteborg 2020 + 30 % de réduction additionnelle de NH₃ pour UE27 uniquement.

La base de données AirBase³ compilant les mesures des concentrations en polluants réglementés en Europe a été utilisée pour évaluer les modèles de chimie transport grâce à la simulation de référence. Cette base permet également de calculer l'impact attendu des réductions d'émissions pour les différents scénarios. Le calcul d'impact des scénarios est effectué en appliquant aux observations 2009 les différences calculées entre les scénarios et le cas de référence simulés.

5.3. Résultats

Les trois modèles de qualité de l'air montrent des impacts substantiels des réductions additionnelles d'ammoniac sur les dépassements des valeurs limites de PM. L'évaluation des modèles a permis de montrer que les modèles présentent un léger biais négatif sur la simulation des aérosols inorganiques secondaires. Ce biais négatif, en valeur relative, est plus prononcé lors d'épisodes.

Sur la base des données AirBase pour l'année 2009, 612 stations en Europe communautaire dépassaient la valeur limite journalière de 50 µg m⁻³ pour les PM₁₀ plus de 35 fois par an. D'après les modèles, la mise en œuvre du protocole de Göteborg en 2020 réduirait ce nombre à 481, 486 et 536, respectivement pour les modèles CHIMERE, EMEP et LOTOS-EUROS. Cette diminution du nombre de stations correspond à une réduction de 12 à 21 % selon les modèles.

Une réduction supplémentaire de 30 % d'ammoniac permettrait de diminuer encore de 40, 40 et 23 stations respectivement pour les modèles CHIMERE, EMEP et LOTOS-EUROS. Cette réduction du nombre de stations est certainement sous-estimée du fait d'une sous-estimation systématique des concentrations de PM lors d'épisodes. La réduction attendue des concentrations de PM_{2,5} en valeur annuelle

peut atteindre 8 à 10 % selon les modèles dans certaines régions. Les plus fortes réductions sont attendues dans le Sud de l'Angleterre, le Nord de la France, le Benelux et dans les pays d'Europe centrale (figure 7).

En France, 39 stations recensées dans la base AirBase étaient en dépassement de la valeur limite journalière de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{10} plus de 35 fois par an. D'après les modèles, la mise en œuvre du protocole de Göteborg en 2020 réduirait ce nombre à 22, 23 et 28, respectivement pour les modèles CHIMERE, EMEP et LOTOS-EUROS. Selon les modèles, entre 3 et 4 stations supplémentaires en France pourraient ne plus être en dépassement avec une réduction supplémentaire de 30 %.

Ces résultats montrent que la mise en œuvre du Protocole de Göteborg (diminution des émissions de $\text{PM}_{2.5}$, NO_x , SO_x , COVNM et NH_3) sera une étape importante vers le respect des valeurs limites PM partout en Europe, mais il est loin d'assurer la conformité aux législations européennes en 2020. D'autres mesures visant à réduire les niveaux de particules à travers l'Europe doivent donc être considérées.

D'autres réductions des émissions de NH_3 provenant de l'agriculture sont réalisables et sont susceptibles d'apporter une contribution importante à la réduction des niveaux de concentration de PM en Europe. Une étude de linéarité des scénarios montre qu'une augmentation de la réduction des émissions d'ammoniac supérieure à 10 % accroît l'efficacité des réductions d'émissions sur les concentrations annuelles et les dépassements des valeurs limites de PM.

6. Conclusion

Comme les autres secteurs d'activité, l'agriculture a un rôle important sur la qualité de l'air. Les émissions de l'activité agricole pour les NO_x (émis par les sols) représentent en 2014 environ 10 % du total des émissions de NO_x au plan national, cette contribution est plus importante pour les particules primaires PM_{10} , l'agriculture est responsable d'environ 20 % des émissions anthropiques par le travail des sols (labour, hersage) et les moissons. Cette part est plus faible pour les $\text{PM}_{2.5}$, les particules émises étant souvent supérieures à $2,5 \mu\text{m}$.

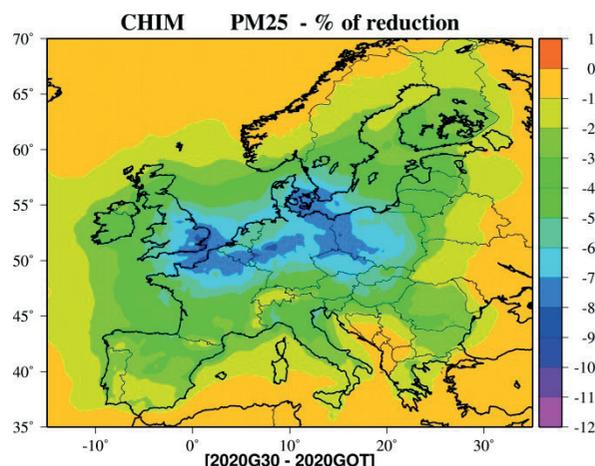


Figure 7. Pourcentage de réduction des concentrations annuelles de $\text{PM}_{2.5}$ du scénario 2020G30 (30 % de réduction supplémentaire de NH_3 par rapport aux réductions attendues par le Protocole de Göteborg) par rapport au scénario 2020GOT (Protocole de Göteborg seul), calculé par le modèle CHIMERE (source : Bessagnet *et al.*, 2014).

*Reduction in percentage of the $\text{PM}_{2.5}$ annual mean for scenario 2020G30 (30% reduction of ammonia emission additional to the expected reduction due to the Gothenburg Protocol) compared to scenario 2020GOT (expected reduction due to the Gothenburg Protocol only) computed by the CHIMERE model (Source : Bessagnet *et al.*, 2014).*

L'impact le plus important de l'agriculture provient des grandes quantités d'ammoniac émises. L'ammoniac, dans des conditions météorologiques favorables, réagit avec les oxydes d'azote pour former le nitrate d'ammonium. En situation d'épisode, le nitrate d'ammonium peut représenter plus de 50 % de la masse de PM_{10} , les situations anticycloniques de fin d'hiver présentent des conditions idéales pour favoriser l'accumulation des polluants dans les basses couches de l'atmosphère et la réaction de formation du nitrate d'ammonium. Les simulations de scénarios montrent que des réductions d'émissions d'ammoniac aboutissent à une baisse sensible des concentrations de nitrate d'ammonium, cette baisse est d'autant plus importante si elle s'accompagne d'autres mesures visant à réduire les émissions des oxydes d'azote. Des politiques de long terme visant à réduire l'ensemble des émissions d'ammoniac permettront également de réduire le nombre de dépassements des valeurs réglementaires des PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$. Par ailleurs, du fait de la non-linéarité dans les transformations chimiques, les

potentiels de baisses attendues seront d'autant plus forts que les niveaux de réductions sur l'ammoniac seront plus ambitieux.

Si des avancées importantes ont été accomplies dans le domaine de la modélisation et des particules liées à l'agriculture, notamment pour la prévision des pics de particules au printemps, il est important de progresser encore sur les émissions d'ammoniac, tant au niveau de leur spatialisation que des quantités émises. Au niveau des processus également, les différents exercices d'intercomparaison de modèles

montrent des résultats parfois différents, inhérents aux choix des modules thermodynamiques utilisés, il convient encore de consolider cette partie dans les modèles de chimie transport.

L'INERIS remercie le ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer pour son soutien financier.

Références

- Aarnink AJ, Roelofs PF, Ellen HH, *et al.* (1999). Dust sources in animal houses. In: *Proceedings of International Symposium on Dust Control in Animal Production Facilities*, Aarhus, Denmark.
- Bedos C, Millet M. (2016). La problématique complexe des pesticides : multi-vecteurs, multi-milieus, *Pollution Atmosphérique*, (ce numéro).
- Bessagnet B, Hodzic A, Blanchard O *et al.* (2005). Origin of particulate matter pollution episodes in wintertime over the Paris Basin. *Atmospheric Environment*, n° 39(33), p. 6159-6174.
- Bessagnet B, Menut L, Aymoz G *et al.* (2008). Modeling dust emissions and transport within Europe: The Ukraine March 2007 event, *J. Geophys. Res.*, n° 113, D15202, doi:10.1029/2007JD009541.
- Bessagnet B, Colette A, Meleux F *et al.* (2014a). The EURODELTA III exercise – Model evaluation with observations issued from the 2009 EMEP intensive period and standard measurements in Feb/Mar 2009, Technical EMEP report 1/2014.
- Bessagnet B, Beauchamp M, Guerreiro C *et al.* (2014b). Can further mitigation of ammonia emissions reduce exceedances of particulate matter air quality standard, *Environmental Science & Policy*, vol. 44, p. 149-163.
- Bouwman AF, Boumans LJ, Batjes NH. (2002). Emissions of N₂O and NO from fertilized fields: Summary of available measurement data. *Global Biogeochemical Cycles*, vol.16, n°4, 1058, doi:10.2929/2001GB001811.
- Cellier R. et Genermont S. (2016). L'agriculture entre pollution atmosphérique et changement climatique, *Pollution Atmosphérique* (ce numéro).
- CITEPA, 2015. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Format SECTEN.
- Funk R, Reuter HI, Hoffmann C *et al.* (2008). Effect of moisture on fine dust emission from tillageoperations on agricultural soils. *Earth Surf Proc Land*, n° 33, p. 1851–1863.
- Hudman RC, Moore NE, Mebust AK *et al.* (2012). Steps towards a mechanistic model of global soil nitric oxide emissions: implementation and space based-constraints, *Atmos. Chem. Phys.*, n° 12, p. 7779-7795, doi:10.5194/acp-12-7779-2012.
- Jones CA, Koenig RT, Ellsworth JW *et al.* (2007). Management of Urea Fertilizer to minimize volatilization". Report of the Montana State University. [En ligne] : <http://www.montana.edu/wwwpb/pubs/EB0173.pdf>.
- LCSQA (2014) Description du programme CARA du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air. [En ligne] : <http://www.lcsqa.org/rapport/2014/ineris/description-programme-cara-dispositif-national-surveillance-qualite-air>.
- Liu G, Li Y, Alva A. Differences in the Temperature Quotients of Ammonia Emission on the Fertilized Soils from Florida and Washington. 18th World Congress of Soil Science, July 9-15, 2006 - Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- Menut LB, Bessagnet D, Khvorostyanov *et al.* (2013). CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling, *Geoscientific Model Development*, n° 6, p. 981-1028, doi:10.5194/gmd-6-981-2013.

- Péré JC, Bessagnet B, Mallet M *et al.* (2014). Direct radiative effect of the Russian wildfires and its impact on air temperature and atmospheric dynamics during August 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, n° 14, p. 1999-2013, doi:10.5194/acp-14-1999-2014.
- Petit JE, Favez O, Sciare J *et al.* (2015). Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Chem. Phys.*, n°15, p. 2985-3005, doi: 10.5194/acp-15-2985-2015.
- Pope CA III, Burnett RT, Thun MJ *et al.* (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*, n° 287(9), p. 1132-1141.
- PRIMEQUAL (2015) AGRICULTURE ET POLLUTION DE L'AIR : IMPACTS, CONTRIBUTIONS, PERSPECTIVES, État de l'art des connaissances. Réf. ADEME 8374, ISBN 978-2-35838-918- 1.
- Samoli E, Peng R, Ramsay T *et al.* (2008). Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA Study. *Environmental Health Perspectives*, n° 116(11), p. 1480-1486.
- Schaap M, Sauter F, Timmermans RM *et al.* (2008). The LOTOS-EUROS model: description, validation and latest developments. *Int. J. Environment and Pollution*, vol. 32, n° 2, p. 270-290.
- Scheyer A, Morville S, Mirabel *et al.* (2008). Gas/particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (east of France), *Atmospheric Environment*, vol. 42(33), October, p. 7695-7705.
- Simpson D, Benedictow A, Berge H *et al.* (2012). The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description. *Atmos. Chem. Phys.*, n° 12, p. 7825-7865.
- Stohl A, Williams E, Wotawa G *et al.* (1996). A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone in Europe, *Atmos. Environ.*, n° 30, p. 3741-3755.
- Tanner S, Katra I, Haim A *et al.* (2016). Short-term soil loss by eolian erosion in response to different rain-fed agricultural practices, *Soil and Tillage Research*, vol. 155, January, p. 149-156.

Notes

1. Le protocole de Göteborg est un protocole « multi-polluants/multi-effets », validé à Göteborg le 1^{er} décembre 1999. Ce protocole appréhende conjointement plusieurs polluants responsables de l'acidification, de l'eutrophisation et dystrophisation et de la pollution photochimique en visant leurs effets multiples et synergiques.
2. COVNM : Composés Organiques Volatils Non Méthaniques.
3. AirBase est la base de données de l'Agence Européenne de l'Environnement : <http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>