

Emission de N₂O en station d'épuration et dans le milieu naturel.

Aurélie Cébron¹, Josette Garnier¹, Anun Martinez¹, Gaëlle Tallec² et Vanessa Legaigneur²

¹UMR Sisyphe, Boite 123, Tour 26, Etage 5, 4 place Jussieu, 75005 Paris

aurelie.cebron@ccr.jussieu.fr, josette.garnier@ccr.jussieu.fr

²DRD - SIAAP 82 Av Kleber 92700 Colombes

gaille_tallec@yahoo.fr

EMISSION DE N₂O EN STATION D'EPURATION ET DANS LE MILIEU NATUREL.	1
1. INTRODUCTION	2
2. MATERIELS ET METHODES	2
2.1. Pilote de nitrification sur les eaux de station d'épuration	2
2.2. Pilote de nitrification sur les eaux de station d'épuration	3
<i>La phase Batch de préparation</i>	3
<i>Le Pilote en Chémostat</i>	3
2.3. Dosage des différentes formes de l'azote et des MES.....	4
2.4. Cinétique de production de N ₂ O	5
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	5
3.1. Transformations de l'azote dans les pilotes SBR en station d'épuration	5
3.2. <i>Cinétique de nitrification et premières estimations des paramètres dans le pilote SBR</i>	7
3.3. <i>Transformations de l'azote dans les pilotes « chémostats » en milieu naturel.</i>	8
3.4. <i>Cinétiques de production de N₂O en chémostat</i>	9
3.5. <i>Estimations des émissions de N₂O dans le bassin de la Seine</i>	10
4. CONCLUSIONS	13
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	13

1. Introduction

L'oxyde nitreux (N_2O) est un gaz à effet de serre ayant un fort impact sur notre environnement. Dans la stratosphère, ce gaz réagit avec les atomes d'oxygène en formant de l'oxyde nitrique (NO) détruisant la couche d'ozone et pouvant provoquer des pluies acides. La concentration atmosphérique en N_2O a augmenté de 15% depuis l'époque pré-industrielle et une stabilisation au taux actuel de 311-313ppb nécessiterait une réduction des émissions anthropogéniques de plus de 50% (Houghton *et al.*, 1996).

Le processus de nitrification autotrophe est à l'origine du N_2O , se formant durant l'oxydation du NH_4^+ en NO_2^- par décomposition chimique d'intermédiaires comme le NH_2OH ; ce processus est appelé nitrification-dénitrifiante. La nitrification dénitrifiante est effectuée par les bactéries nitrosantes, processus étudié dès 1972 par Ritchie et Nicholas. En ajoutant du NH_4^+ , NO_3^- ou NH_2OH marqué au ^{15}N à une culture bactérienne de *Nitrosomonas europaea*, ils ont montré une production de N_2O par réduction du NO_2^- avec le NH_2OH comme donneur d'électron. En 1985, Poth et Focht (1985) ont trouvé que ce processus n'apparaissait chez *N. europaea* que dans des conditions de stress en oxygène.

Depuis plusieurs années, nous quantifions les émissions de N_2O à l'échelle de la Basse Seine, de Paris à l'estuaire, secteur où les effluents des stations d'épuration ont un rôle important dans la désoxygénation du milieu, tant par la respiration des bactéries hétérotrophes que par la nitrification (cf Garnier *et al.*, 2001, Garnier *et al.*, 2002). Dans la perspective des améliorations du traitement des eaux usées de l'agglomération parisienne, notre objectif principal est d'approfondir nos connaissances sur les étapes intermédiaires de la nitrification dans une perspective de modélisation des quantités de N_2O émis sur ce secteur, mais également des quantités d'azote minéral transportés aux zones côtières, souvent à l'origine de l'eutrophisation.

Comme la modélisation passe par la détermination des cinétiques et des paramètres des différentes étapes de la nitrification, nous avons cherché à étudier ce processus en conditions expérimentales contrôlées pour mieux comprendre les mécanismes d'émission de N_2O en STEP et dans le milieu récepteur. Des pilotes de nitrification appropriés aux sites étudiés ont été mis en œuvre. Parallèlement, la quantification des émissions de N_2O dans le milieu a été poursuivie et nous avons cherché à comparer ces émissions avec celles des stations d'épurations de la région parisienne, dans leur fonctionnement actuel, ainsi qu'avec les émissions à l'échelle des réseaux amont et des bassins versant agricoles.

2. Matériels et méthodes.

2.1. Pilote de nitrification sur les eaux de station d'épuration

Des boues activées nitrifiantes provenant de la station Seine Amont (Valenton) du SIAAP sont mises en culture dans un pilote Sequencing Batch Reactor (SBR). Le SBR (*Figure 1*) est un réacteur biologique séquencé, d'une capacité ici de 3 litres. Il est alimenté avec de l'eau épurée de la station Seine Aval (Achères) du SIAAP qui ne possède pas encore de traitement tertiaire. Les boues et l'eau sont mises en contact pendant cinq heures. Le pilote est fermé hermétiquement, ce qui permet de mesurer en continue le flux de N_2O gazeux, grâce à un analyseur Infra Rouge. Deux débitmètres étalonnés permettent de contrôler l'oxygène dissous à l'intérieur du pilote. On effectue une série sur trois jours à raison d'une bâchée par jour avec à chaque fois une oxygénation différente ($0,6 \text{ mg. L}^{-1}$,

1,7 mg. L⁻¹ et 5,3 mg. L⁻¹). Nous avons effectué 3 séries. Les analyses effectuées pour chaque bâchée sont celles du N₂O toutes les minutes, des éléments azotés (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) toutes les trente minutes et de l'oxygène dissous à l'intérieur du pilote toutes les minutes, uniquement pour une série. En effet, grâce à l'étalonnage des débitmètres, on peut estimer que l'oxygénation est reproductible pour les deux autres séries.

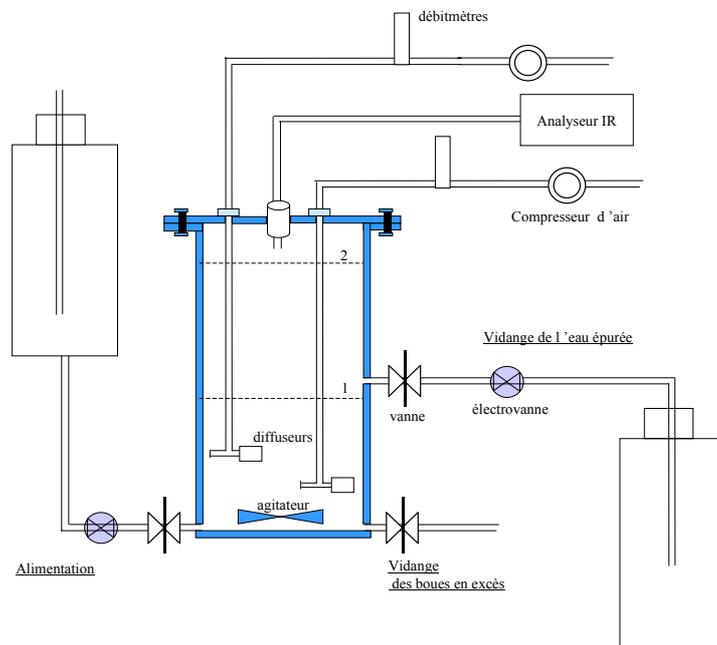


Figure 1 : Pilote SBR (1 : voile de boue niveau avant alimentation, 2 : niveau après alimentation)

2.2. Pilote de nitrification sur les eaux de station d'épuration

La phase Batch de préparation

Un volume de 60L d'eau de la Seine est prélevée au niveau du site de Duclair (à 278 km de Paris) au niveau de la plus forte activité nitrifiante potentielle. Une partie (5L) est mise en culture Batch (culture fermée) pour une période de 10 à 15 jours avec un ajout d'ammonium, une agitation, et une oxygénation maintenue à 7-8 mg/L, afin de favoriser la croissance des populations bactériennes nitrifiantes. Au bout de 15 jours cette culture nitrifiante est utilisée comme de point de départ du pilote en chémostat (alimentation en continu). Pendant le même laps de temps, le reste de l'eau du milieu est laissé à température ambiante sans traitement particulier et servira de nourriture au chémostat. Au cours de cette phase, on peut considérer que la plus grande partie de la matière organique biodégradable a été consommée par les bactéries hétérotrophes, ce qui permet de s'affranchir au maximum d'une quelconque activité hétérotrophe (par exemple de dénitrification) dans le pilote; au terme de ces 15 jours, cette eau est autoclavée avant d'alimenter le chémostat. Le chémostat fonctionne ensuite en continu pendant environ 3 semaines, jusqu'à l'obtention d'une phase stationnaire, quand la nitrification est relativement constante dans le pilote.

Le Pilote en Chémostat

Le pilote a une contenance de 2L (Figure 2), il est donc alimenté en continu par l'eau d'une nourriture stérile (cf. Ci-dessus) auquel on ajoute 30 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ sous forme d'une solution NH₄Cl

tamponnée par un tampon phosphate (K_2HPO_4 / KH_2PO_4) à 0.5 mM en concentration finale. Le débit d'entrée et de sortie est constant (1L / jour) et régulé par une pompe péristaltique ; l'eau du pilote est ainsi entièrement renouvelée tous les 2 jours. L'eau du pilote et de la nourriture sont agitées grâce à des barreaux aimantés pour maintenir les MES en suspension. A l'intérieur du pilote, le pH est maintenu entre 7.5 et 8 (pH optimum pour les bactéries nitrifiantes ; Bock *et al.*, 1989) grâce au pouvoir tampon de la nourriture, et la concentration en oxygène dissous est contrôlée grâce à la combinaison d'une aquapompe et d'une bouteille d'azote gazeux (N_2). L'oxygène dissous dans le pilote est maintenu entre 7.5 et 8 mg L^{-1} pendant toute la durée de la phase « chémostat ». Après environ 3 semaines, quand le pilote a atteint sa phase stationnaire, plusieurs stress oxygènes sont imposés, l'oxygène dissous dans l'eau étant abaissé à différentes concentrations comprises entre 0.5 et 3 mg L^{-1} .

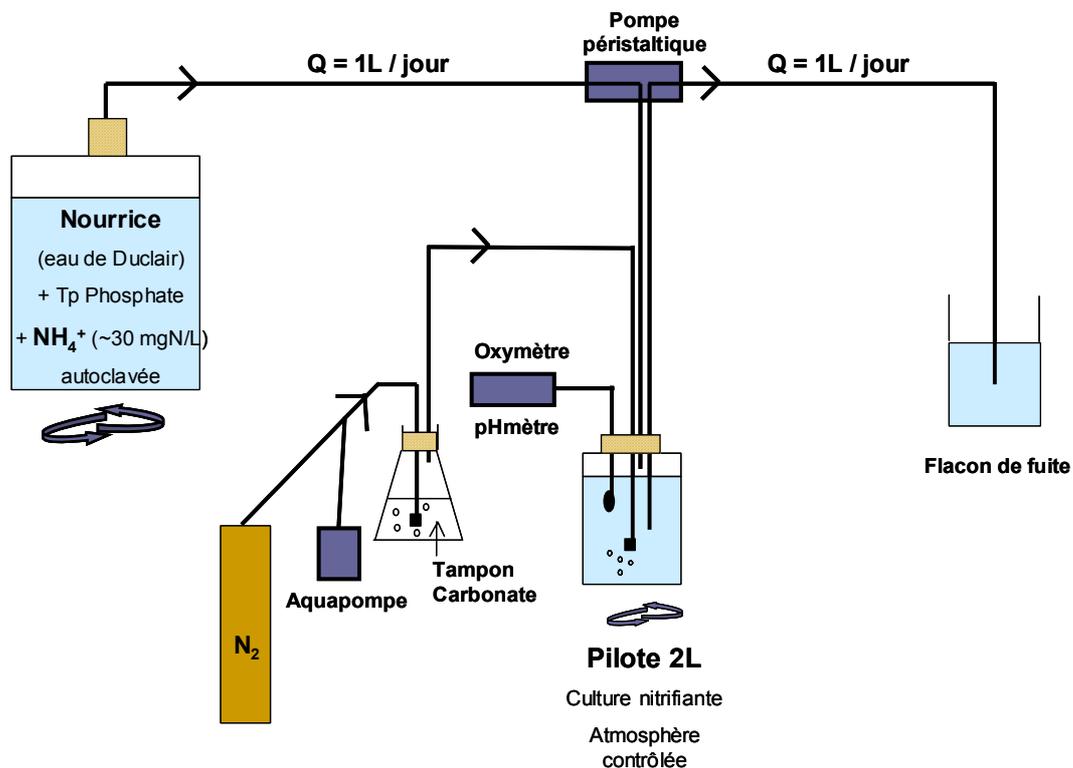


Figure 2 : Schéma du pilote en Chémostat

Au cours des 2 phases de batch et de chémostat, des prélèvements sont effectués une fois par jour afin de doser les concentrations en ammonium (NH_4^+), nitrite (NO_2^-), nitrate (NO_3^-), et de déterminer la quantité de MES dans le Pilote.

2.3. Dosage des différentes formes de l'azote et des MES

Les formes minérales de l'azote sont analysées sur de l'eau filtrée (100 mL) sur une membrane en fibre de verre (Whatman, GF/F). Les méthodes utilisées sont basées sur des dosages en spectrophotométrie (les concentrations en ammonium d'après la méthode de Slawyck & MacIsaac (1972), les concentrations en nitrites et en nitrate après réduction des nitrates en nitrites sur une colonne de Cadmium selon Rodier, 1984).

L'oxyde nitreux (N_2O) du chémostat est mesuré sur des échantillons d'eau conservés avec du chlorure mercurique (0.5 % en concentration finale) dans des flacons de 100 ml scellés, puis gardé au frigo jusqu'à l'analyse. L'analyse est réalisée en chromatographie en phase gazeuse sur des triplicats. L'oxyde nitreux du SBR est analysé avec un analyseur Infra Rouge (de type URAS 14 Advance Optima d'Hartmann & Braun).

Les matières en suspensions sont pesées après séchage du filtre 30-45 minutes à $100^\circ C$, après filtration sur un filtre GF/F grillé à $450^\circ C$,

2.4. Cinétique de production de N_2O

Des cinétiques de production de N_2O sont effectuées sur le pilote en chémostat quand la phase stationnaire est atteinte pour chacune des concentrations en oxygène dissous imposées. Après 3h de stress oxygène, 3 flacons de 100 mL d'eau du pilote sont remplis, l'un d'eux est stoppé à l'aide de chlorure mercurique à $t=0$, le second après 30 min et le troisième après 90 min. En dosant la concentration en N_2O dissous dans chaque flacon par chromatographie en phase gazeuse, nous pouvons calculer la production de N_2O en fonction du temps pour les différentes conditions d'oxygénation.

Une première cinétique de production de N_2O est effectuée avant même de faire un stress oxygène, pour une concentration en oxygène dissous de 7.5 mg/L, afin de connaître la production de base de N_2O dans des conditions entièrement aérobies. Une série de stress oxygènes est alors effectuée. C'est après 3h de stress que la cinétique de production de N_2O est réalisée; l'oxygénation est rétablie à 7.5-8 mg/L pendant au minimum 12h (jusqu'à 24h). Six conditions d'oxygénations différentes (7.5, 3, 2, 1.5, 1.25 et 0.5 mg L^{-1}) ont été jusqu'alors testées, sur 2 séries de pilotes.

3. Résultats et discussions

3.1. Transformations de l'azote dans les pilotes SBR en station d'épuration

Pour deux séries (une troisième n'étant pas complète nous ne la présenterons pas ici) nous avons calculé, pour chaque oxygénation, les flux de N_2O en $\mu g N. L$ de culture $^{-1} min^{-1}$, et établi les variations des concentrations (en mg L^{-1}) des différentes formes de l'azote et de l'oxygène dans le pilote en fonction du temps, au cours des cinq heures de temps de contact (**Figure 3 et Figure 4**).

Les résultats montrent que les émissions de N_2O , sur boues activées nitrifiantes provenant de STEP, sont plus importantes à moyenne et forte oxygénation (1.7 et 5.3 mg L^{-1}) par à celles observées à une concentration de 0.6 mg L^{-1} , également testée. Il apparaît de plus que ces émissions commencent avec l'oxydation de l'ammonium et s'arrêtent lorsque le NH_4^+ est épuisé (Figure 3). Nous remarquons également que plus l'oxygénation est importante plus l'oxydation de l'ammonium est rapide. Par contre quelle que soit l'oxygénation la moitié de l'ammonium est oxydé dès la première demi-heure de temps de contact.

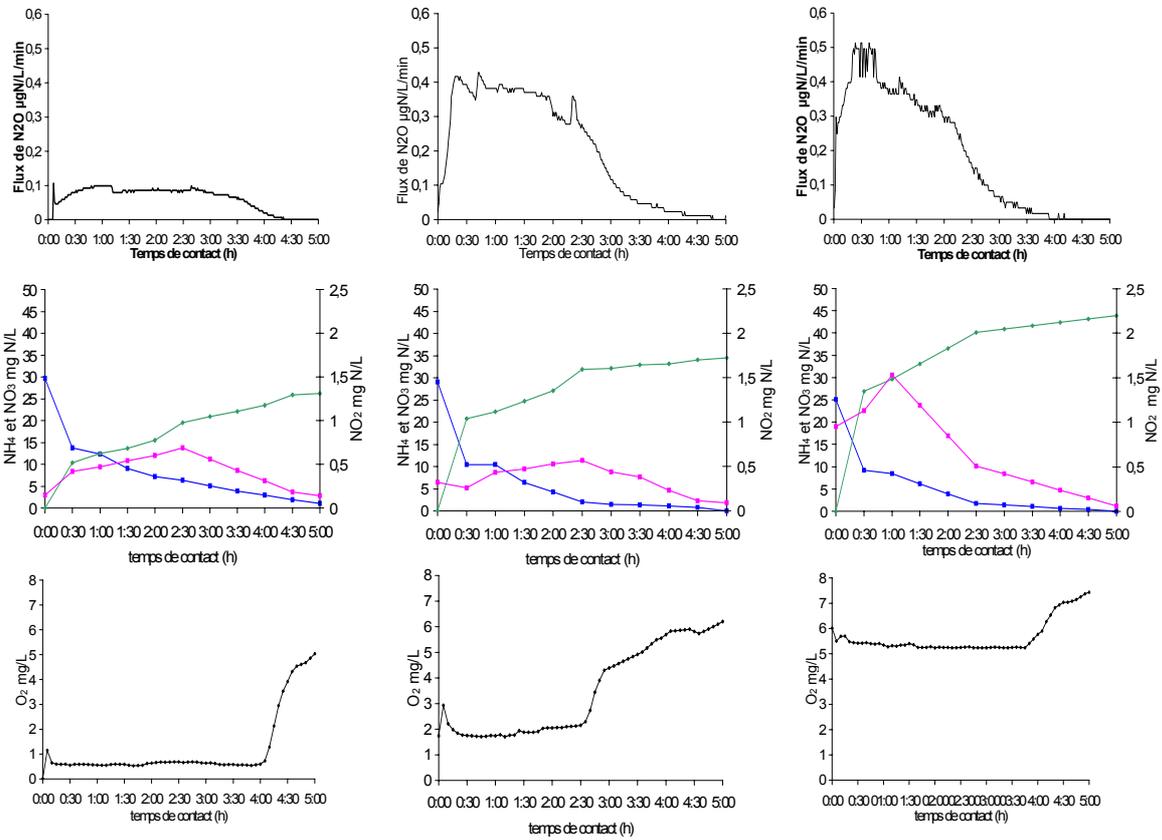


Figure 3 : Série 1. Cinétique des éléments azotés ($\blacktriangle NH_4^+$ $\blacksquare NO_3^-$ $\blacksquare NO_2^-$), du N_2O et de l'oxygène sur cinq heures de temps de contact pour la série 2.

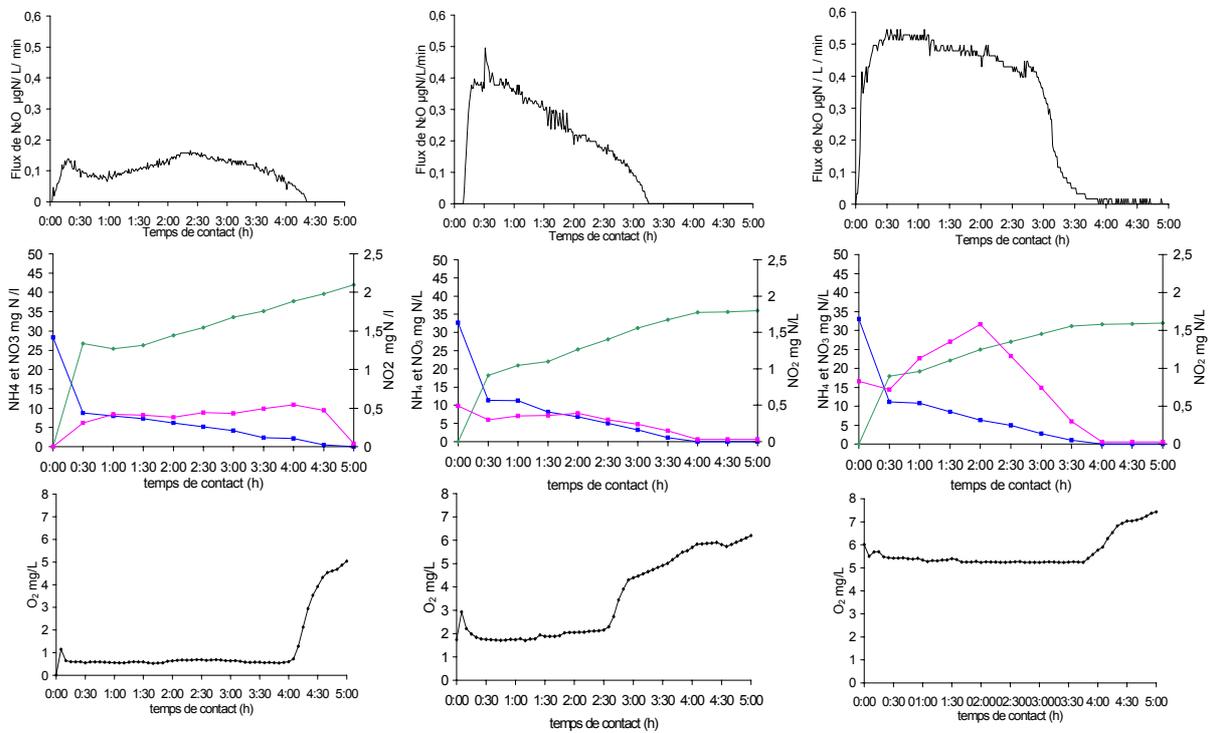


Figure 4 : Série 2. Cinétique des éléments azotés ($\blacktriangle NH_4^+$ $\blacksquare NO_3^-$ $\blacksquare NO_2^-$), du N_2O et de l'oxygène sur cinq heures de temps de contact pour la série 3.

Ces essais ont été effectués avec des conditions d'expérience (température et charge en ammonium) pouvant être considérées comme constantes, sauf pour les M.E.S. Nous avons donc calculé les flux moyens de N₂O en mg N. g MES⁻¹ h⁻¹ (Tableau 1). Les flux de N₂O plus importants à forte et moyenne oxygénation pourraient être dus à l'augmentation du débit d'air, mais les rapports entre les augmentations de débit et les augmentations de flux de N₂O sont différentes. Les flux importants de N₂O ne sont donc pas dus à un processus de « stripping ». La production de N₂O représenterait 0.2 ± 0.1 % du N-NH₄ oxydé pour une oxygénation de 0,6 mg L⁻¹ et 0.5 ± 0.1 % pour une oxygénation de 1.7 mg L⁻¹ et de 5.3 mg L⁻¹.

Tableau 1 : Flux moyen de N₂O pour les deux séries (notées ¹ et ² dans la colonne des flux moyen d'oxygène), et les trois oxygénations testées (0.6, 1.7 et 5.3 mg L⁻¹).

Oxygénation	Conditions d'expériences			Flux moyen de N ₂ O µg N. g MES ⁻¹ h ⁻¹
	T°C	NH ₄ ⁺ (t30') mg N. L ⁻¹	MES g. L ⁻¹	
0.6 mg. L ⁻¹	27.1±0.6	8.8	1.7	5.6 ¹
(débit d'air = 0.156 L min ⁻¹)	25.8±0.9	13.8	2.2	2.2 ²
1.7 mg. L ⁻¹	28.0±0.9	11.4	1.6	12.6 ¹
(débit d'air = 0.234 L min ⁻¹)	26.4±0.2	10.5	2.2	10.1 ²
5.3 mg. L ⁻¹	27.5±0.7	11.2	1.6	15.6 ¹
(débit d'air = 0.39 L min ⁻¹)	26.8±0.08	9.2	1.8	8.1 ²

3.2. Cinétique de nitrification et premières estimations des paramètres dans le pilote SBR

Nous avons tenté d'estimer les paramètres des différentes cinétiques relatives à la nitrification en ajustant, dans un premier temps, les résultats à la représentation de Michaelis Menten. Nous avons déterminé les paramètres Km et Vmax de l'équation Michaelienne pour la vitesse d'oxydation du NH₄⁺, la vitesse de production du NO₃⁻ et la vitesse de production du N₂O en fonction des concentrations en NO₂⁻.

Pour l'oxydation du NH₄⁺, le Km est égal à 4.3 ± 0.06 mg N. L⁻¹ et les vitesses maximales sont respectivement de 3, 4 et 3 mg N. L⁻¹ h⁻¹ pour une faible, moyenne et forte oxygénation. On remarque que les coefficients de détermination sont faibles (et parfois pas significativement différents de zéro), surtout lorsque l'oxygénation est de 0.6 mg L⁻¹.

Pour l'oxydation du NO₃⁻, le Km est égal à 0.17 ± 0.03 mg N. L⁻¹ et des vitesses maximales sont respectivement de 3, 4 et 3 mg N. L⁻¹ h⁻¹ pour une faible, moyenne et forte oxygénation. Les coefficients de détermination sont significativement différents de zéro, supérieurs à 0.66 pour les trois oxygénations.

Pour la production du N₂O, le Km est égal à 0.8 mg N. L⁻¹ et les vitesses maximales sont respectivement de 0.006, 0.016 et 0.02 µg N. L⁻¹ min⁻¹ pour une faible, moyenne et forte oxygénation. Les coefficients de détermination ne sont toutefois pas significativement différents de zéro, sauf pour une oxygénation de 1.7 mg L⁻¹.

Ces résultats, encore provisoires, devront être confirmés par des expériences complémentaires au cours de l'exercice 2003.

3.3. Transformations de l'azote dans les pilotes « chémostats » en milieu naturel.

Deux séries d'expérimentation ont été effectuées au cours desquelles les concentrations en ammonium, nitrite et nitrate sont dosées, chaque jour dans le pilote (Figure 5, A et B).

Nous remarquons tout d'abord que dans le batch, l'ammonium ajouté à 2 ou 3 reprises est consommé et que, du nitrite puis du nitrate sont produits. Ceci permet de mettre clairement en évidence l'activité nitrifiante dans le batch (Figure 5, A et B).

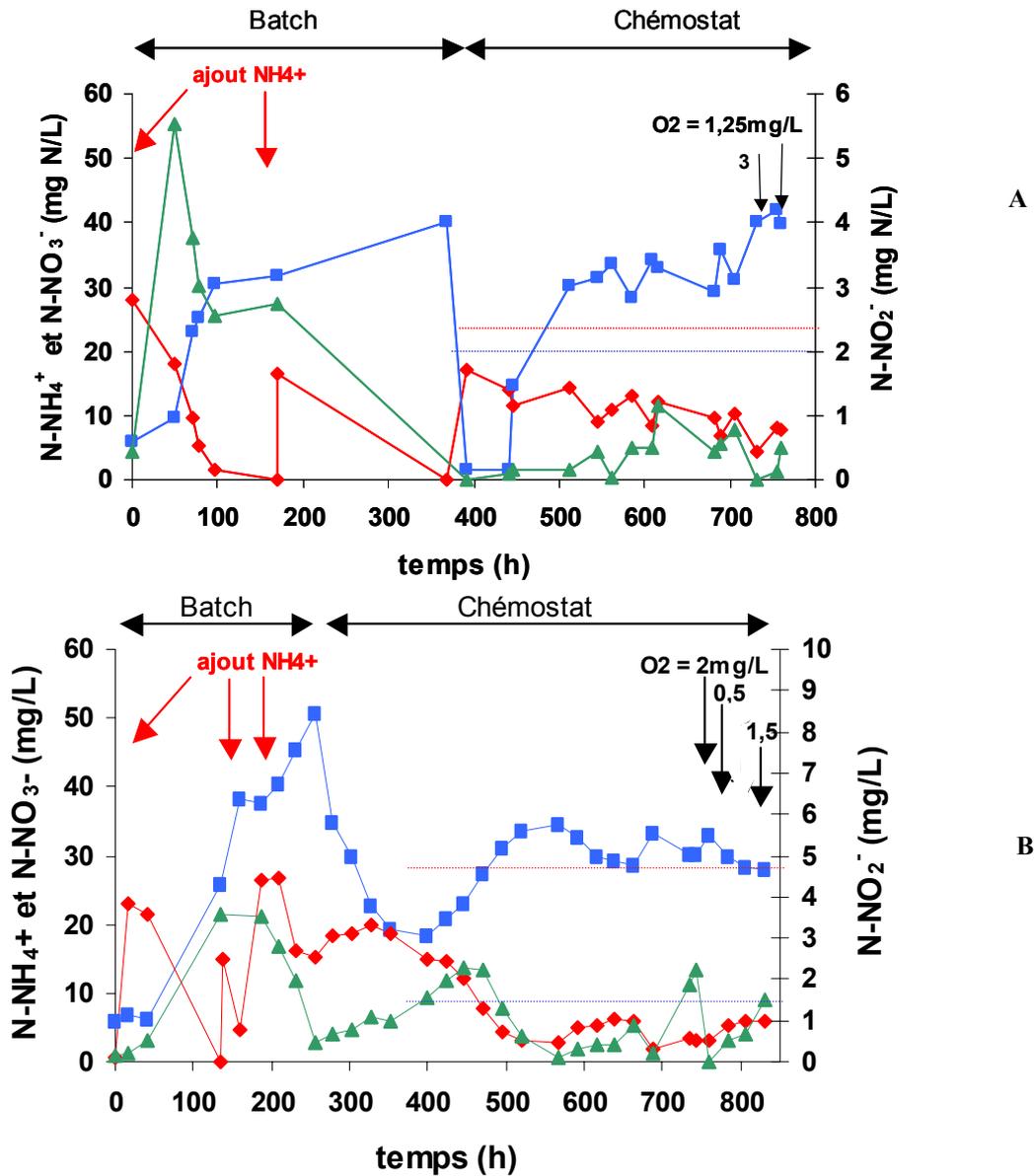


Figure 5 : Variations des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate durant les 2 phases de batch et chémostat. Les lignes en pointillé indiquent le niveau des concentrations en ammonium et nitrate de l'eau de la nourrice. A). Série 1, B). Série 2.

Les stress oxygènes sont indiqués par des flèches sur la figure.

Durant la phase « chémostat », la nitrification se stabilise, les concentrations en ammonium et nitrate devenant relativement constante ; le chémostat est alors en phase stationnaire. Quand les vitesses de nitrification en fin de chémostat sont stables, nous avons $330\mu\text{g}$ de N-NH_4^+ oxydé $\text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$ et environ $490\mu\text{g}$ N-NH_4^+ oxydé $\text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$ pour les séries 1 et 2 respectivement.

3.4. Cinétiques de production de N_2O en chémostat

A ce stade de l'étude, rappelons que 6 conditions d'oxygénations différentes 7.5, 3, 2, 1.5, 1.25 et 0.5 mg L^{-1} d'oxygène dissous dans le pilote ont été testées. Les stress oxydiques ont été répartis sur les deux séries expérimentales (2 chéstats réalisés) et une cinétique de production de N_2O a été effectuée à chacun des stress oxydiques (**Figure 6**).

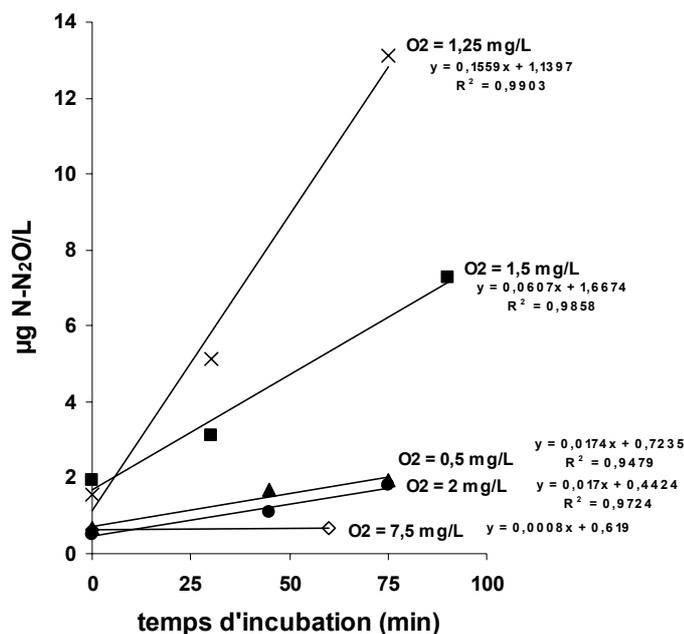


Figure 6 : Cinétiques de production de N_2O , concentration en N_2O en fonction du temps d'incubation.

Ces expériences nous conduisent à établir une première courbe de production de N_2O en fonction de la concentration en oxygène dissous dans le milieu (**Figure 7 A**). Pour un milieu fortement oxygéné (7.5 mg L^{-1}) la production de N_2O est quasiment nulle ; plus l'oxygène dissous dans le milieu diminue, plus la production de N_2O augmente et est maximale pour une oxygénation de 1.25 mg L^{-1} , résultats en accord avec les données de la littérature (De Wide & De Bie, 2000, Wrage *et al.*, 2001). Enfin, quand le milieu devient plus anoxique la production de N_2O par nitrification redevient faible.

Ces résultats permettent de déduire le pourcentage de $\text{N-N}_2\text{O}$ produit par rapport à la quantité de N-NH_4^+ oxydé (**Figure 7 B**). Au niveau du pic de production de N_2O (1.25 mg L^{-1} d' O_2), près de 1% du N-NH_4^+ oxydé est transformé en N_2O .

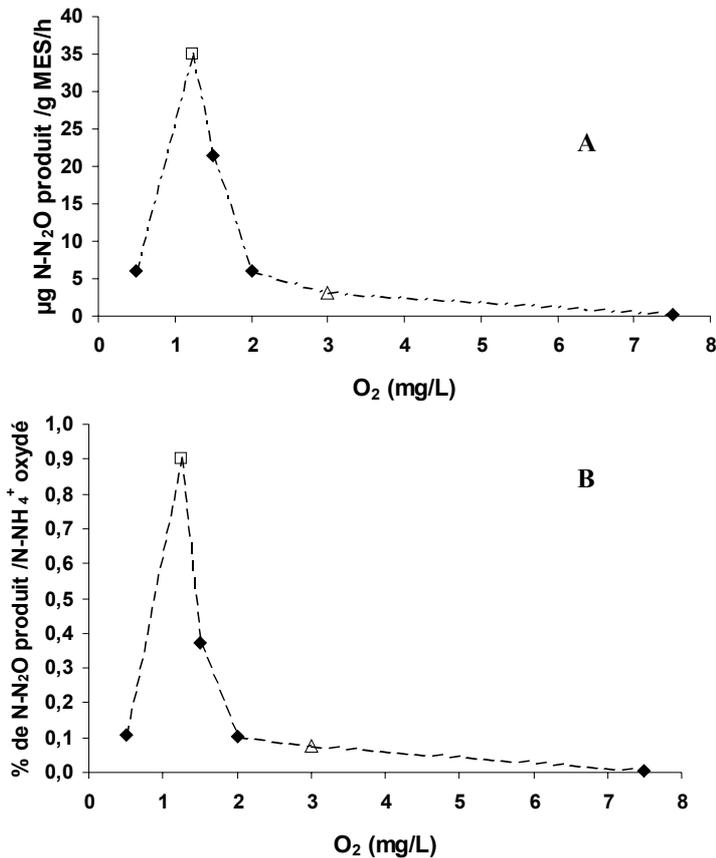


Figure 7 : A) Production de N₂O et B) pourcentage de N₂O produit par rapport à la quantité de NH₄⁺ oxydé, en fonction de la concentration en oxygène dissous dans le milieu.

3.5. Estimations des émissions de N₂O dans le bassin de la Seine

3.5.1. Estimations en STEP

Les émissions de N₂O ont été réalisées pour les différentes stations d'épuration du SIAAP, celles de Seine - Centre et Seine – Amont qui possèdent un traitement tertiaire ainsi que Seine – Aval.

Les estimations ont été faites en fonction de la charge en NH₄ entrant pour chaque station, et des proportions d'émissions par rapport au NH₄ oxydé (cf. § 3.1). Elles ont été mesurées directement *in situ*, à la sortie d'un caisson étanche équipé d'enregistrements continus (Vanessa Legaigneur, comm. pers) sur les stations de Seine - Centre et de Seine – Aval. Les deux sources d'estimations sont du même ordre de grandeur, notamment au niveau de Seine – Centre (10 à 29 Kg N. J⁻¹ à partir des pilotes SBR, selon l'oxygénation et 29 Kg N. J⁻¹ à partir des mesures *in situ*), (Tableau 2).

La production actuelle de N₂O pour Seine – aval sans nitrification est de 100 Kg N. j⁻¹ et elle varierait d'après nos estimations, dans un gamme de 1 à 3, lorsqu'elle se dotera d'un traitement tertiaire.

Tableau 2. Estimation des flux de N₂O au niveau des stations d'épuration

STEP	Débit moyen* m ³ J ⁻¹	Charge NH ₄ ⁺ * TN. J ⁻¹	Emissions de N ₂ O		Emissions N ₂ O in situ **
			Kg N. J ⁻¹		Kg N. J ⁻¹
			[O ₂] = 0.6 mg. L ⁻¹	[O ₂] = 1.7 et 5.3 mg. L ⁻¹	
Seine – Amont (Valenton)	300 000	9.9	18	50	30 (valeur supposée)
Seine – Aval (Achères)	2 275 000	61.42	111	313	110
Seine – Centre (Colombes)	300 000	5.7	10	29	29
Total des émissions de STEP			139	393	170

* Chiffres 2001

** Estimation avec les mesures in situ 2002 (traitement biologique) Vanessa Legaigreur SIAAP-DRD

3.5.2. Estimations des émissions de N₂O dans la Basse Seine, de Paris à Poses

Les émissions de N₂O ont été estimées pour 3 campagnes réalisées 2002 (mai, juillet et décembre) et présentées en comparaison d'estimations pour des années antérieures. Ces émissions sont basées sur des mesures de N₂O obtenues en profils longitudinaux de l'amont de Paris à Poses en 8 à 10 stations. Les calculs sont réalisés à partir de la relation (Tableau 3)

$$\text{Flux N}_2\text{O (TN j}^{-1}\text{)} = \text{Kréa} \cdot \text{Sursat N}_2\text{O} \cdot \text{Surface du tronçon}$$

où

Sursat N₂O est la sursaturation en N₂O en mgN m⁻³

Surface du tronçon est de 7.2 et 11.4 10⁶ m² pour les secteurs Poses-Oissel et Oissel-Heurtauville

Kréa est le coefficient de sursaturation calculé selon la formule de O'Connor & Dobbins (1989).

Tableau 3. Emissions de N₂O dans la Seine de l'amont de Paris (St Maurice) à Poses.

De haut en bas : émissions par secteurs de la Seine, émissions totales pour la Basse Seine, total des émissions incluant la zone estuarienne où se situe généralement le maximum de nitrification.

Secteurs	1997	1998	1999	2001	2002
St-Maurice- M. Laffitte	3 – 8	8	14	7	8 – 14
M. Laffitte-Triel	6 – 7	19	14	25	14 - 24
Triel-Poses	42 - 51	54	75	70	43 - 130
Total Seine, kgN j⁻¹	50-65	80	100	100	70-110
Total, kgN j⁻¹ zone estuarienne incluse	90-110	120	140	140	90-290

Ces valeurs montrent que les émissions varient de 50 à 110 kg N j⁻¹, et qu'elles sont au moins équivalentes dans la partie estuarienne, soit en total variant entre 90 et 290 kg N j⁻¹ pour tout le secteur concerné par la nitrification de l'ammonium issu notamment des effluents des stations d'épuration de la région Parisienne.

3.5.3. Estimations des émissions de N₂O dans le réseau hydrographique, à l'échelle de la Seine

Sur la base des émissions de N₂O à des stations d'échantillonnage dans le bassin amont (entre 0.3 à 1 mg N-N₂O m⁻² j⁻¹) et des 320 km² de surface d'échange air-eau depuis les têtes de bassins, les émissions des bassins amont s'élèveraient à 100-300 kg N j⁻¹, gamme tout à fait semblable à celle obtenue pour la basse Seine. Dans une perspective de nitrification de l'ammonium en station d'épuration, on peut penser que les émissions de la basse Seine, seraient déplacées vers les stations d'épuration, sans modification notable des émissions totales.

Si le réseau hydrographique produit, à l'échelle du bassin, de 300 à 750 kg N j⁻¹, ces valeurs sont bien inférieures à celles émises par les surfaces agricoles pour lesquelles on peut avancer la gamme de 10 000 à 50 000 kg N j⁻¹ (estimations selon Khalil, 2003 pour la première et Bouwman, 1996 pour la seconde).

Selon le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution atmosphérique (Mars 2000), les émissions totales à l'échelle de la France seraient de 170 10⁶ kg N an⁻¹, soit de 470 000 kgN j⁻¹ (**Figure 8**). Compte tenu de la proportion des émissions par l'agriculture (65%), les émissions agricoles à une échelle nationale seraient de 300 000 kgN j⁻¹, valeur en accord avec celle obtenue à l'échelle du bassin de la Seine, compte tenu des 550 000 km² de superficie du territoire français.

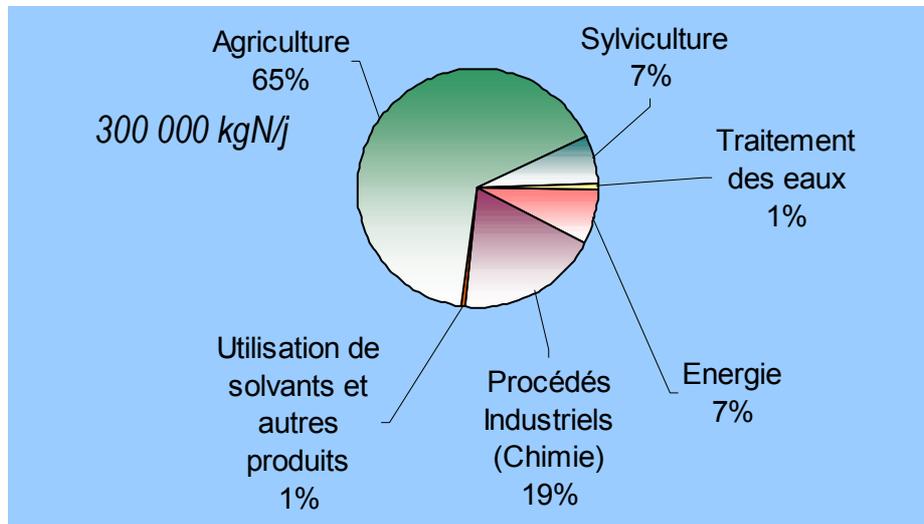


Figure 8. Répartition des émissions de N₂O à l'échelle nationale en 1998. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution atmosphérique. Mars 2000. Inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France de 1990 à 1998. <http://www.citepa.org/emissions/regionale/>

4. Conclusions

L'approche expérimentale a permis de déterminer le rôle de l'oxygénation sur les émissions de N₂O. Si les résultats obtenus sur le milieu naturels étaient attendus, compte tenu des résultats récents décrits dans la littérature, les résultats obtenus sur les boues de stations, diffèrent par les émissions élevées à forte oxygénation. Ces premiers résultats méritent donc d'être confirmés.

Si les déterminations des cinétiques d'oxydation de NH₄ et du NO₂ et les valeurs des paramètres obtenues en stations d'épuration sur des communautés sont conformes à celles déterminées sur des cultures de populations bactériennes pures (Brion et Billen, 1998), les résultats sont moins clairs pour les cinétiques de production de N₂O dont le substrat n'est pas vraiment contrôlé. Dans nos expériences, le N₂O peut en effet provenir en effet des intermédiaires de l'oxydation du NH₄ en NO₂, mais également du NO₂. Il apparaît donc que si les approches variées utilisées au cours de cette première année de la phase 4 du PIREN-Seine (Batch, SBR, chémostat) permettent de répondre aux objectifs que nous avons formulés, les expériences doivent être poursuivies pour mieux comprendre les phénomènes d'émission de N₂O et déterminer de manière fiable les éléments nécessaires à la construction et la paramétrisation du modèle.

Enfin, nous avons pour la première fois fournis une estimation des émissions de N₂O, non seulement dans le secteur de la basse Seine, mais aussi dans les stations d'épuration, dans les réseaux hydrographiques amont et dans les bassins agricoles. Ces estimations devront toutefois être confortées au cours des prochaines années.

5. Références bibliographiques

- Bock E., Koops H. P., Harms H. (1989) Nitrifying bacteria. In : Autotrophic bacteria, pp. 81-96. Schlegel H. G. & Bowien B. (ed.), Springer-Verlag, Berlin.
- Brion N. & Billen G. (1998). Une réévaluation de la méthode d'incorporation de ¹⁴HCO₃⁻ pour mesurer la nitrification autotrophe et son application pour estimer des biomasses de bactéries nitrifiantes. *Rev. Sci. Eau*, 11 : 283-302.
- Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution atmosphérique. Mars 2000. Inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France de 1990 à 1998. <http://www.citepa.org/emissions/regionale/>
- Garnier J., Servais P., Billen G., Akopian A. & Brion N. (2001). The oxygen budget in the Seine estuary: balance between photosynthesis and degradation of organic matter. *Estuaries* 24(6) : 964-977.
- Garnier J, Billen G., Berthe T., Martinez A., Pinault S., Desruelle M., Laroche L. & Cébron A. (2002). Nitrification de l'ammonium de Paris à l'estuaire. Rapport de Synthèse du Piren-Seine, Phase 3 -1998-2001-, 20p. + Cd-Rom.
- Houghton J.T., Meira Filho L. G., Callander B. A., Harris N., Kattenberg A. & Maskell K. (1996). Climate change 1995-The science of climate change. Cambridge University Press, Cambridge.
- Poth M., & Focht D. D. (1985). ¹⁵N kinetic analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* 49 : 1134-1141.
- Ritchie G. A. & Nicholas D.J. (1972). Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*. *Biochem. J.* 126(5):1181-91

- Slavyck, G. & McIsaac J.J. (1972). Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. *Deep-Sea-Res.* 19:1-4.
- Rodier J. (1984). *L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer)*. In Dunod (ed.), 7th ed.
- De Wilde H. P. J. & de Bie M. J. M. (2000) Nitrous oxide in the Sheldt estuary : production by nitrification and emission to the atmosphere. *Mar. Chem.* 69: 203-216.
- N. Wrage, G. L. Velthof, M. L. van Beusichem & Oenema O. (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry*, 33(12-13):1723-1732